

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(поступила в редакцию – 28.07.2014, переработанный вариант -04.12.2014, принята в печать – 07.12.2014)

**Крючков В.А.¹, Крючков М.В.², Выморков Н.В.³, Портнова Я.М.³,
Бушанский Н.В.⁴, Бушанский С.Н.⁴**

¹⁾ Институт проблем нефти и газа РАН

²⁾ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

³⁾ ОАО ОНПП «Технология»

⁴⁾ ООО «Композит-ПРО»

Описан способ получения полимерных нанокомпозитных материалов с использованием гранулированных углеродных многослойных нанотрубок (МУНТ). На примере двухслойных МУНТ, выращенных катализитическим пиролизом метана, описана технология получения гранул и нанокомпозитов на их основе. Представлены результаты исследования свойств МУНТ, гранул из них, а также нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Показано, что использование гранулированных МУНТ для получения нанокомпозитов позволяет по сравнительно простой технологии получать материалы с высокими механическими характеристиками.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанокомпозитные материалы, нанокомпозиты, катализитический пиролиз.

PREPARATION OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES BY USING GRANULATED MULTILAYER CARBON NANOTUBES

**Krychkov V.A. ¹, Krychkov M.V. ² Vymorkov N.V. ³, Portnova Y.M. ³,
Bushansky N.V.⁴, Bushansky S.N. ⁴**

¹⁾ Oil and gas research institute Russian Academy of Sciences

²⁾ N. D. Zelinsky institute of organic chemistry (ZIOC RAS)

³⁾ JSC ORPE «Technologiya»

⁴⁾ LTD «Composit-pro»

A method for preparing polymeric nanocomposite materials by using granulated multi-walled nanotubes (MWCNT) is described. A fabrication technology of the granules and granules-based nanocomposites is disclosed by using as an example two-layered nanotubes. Properties of MWCNT's, their granules, and nanocomposites with epoxy resin ED-20 are described. It is shown that the use of granulated MWCNT in nanocomposites yields a relatively simple technology of materials with high mechanical characteristics.

Keywords: carbon nanotubes, nanocomposites, nanocomposite material, catalytic pyrolysis.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в научных исследованиях для получения полимерных нанокомпозитов. Добавление УНТ в количестве не более 5 масс.% заметно улучшают механические свойства полимера. В последнее время основное внимание удалено использованию многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Они значительно дешевле однослойных УНТ и многие технологические операции можно осуществлять с ними легче и более качественно. Получают их достаточно простыми

методами каталитического пиролиза углеродсодержащего сырья. Технология производства МУНТ постоянно совершенствуется, что приводит как к снижению их стоимости, так и улучшению их функциональных характеристик. Основные проблемы применения МУНТ связаны с проблемами их распределения в полимере, функционализации и ориентации. МУНТ уже на стадии производства всегда получаются в агломерированном виде. Размер агломератов может достигать десятки и сотни микрометров. Прочность агломератов МУНТ, которые образовались на этапе их производства, настолько велика, что механические методы диспергирования не дают ожидаемых результатов. К тому же из-за высокой удельной поверхностной энергии МУНТ они даже после диспергирования склонны к агломерированию в полимерной матрице. В этом случае эффект механического упрочнения и армирования матрицы не достигается. Для решения проблемы распределения с самого начала применяются разнообразные методы ультразвукового диспергирования (см., например, [1]). Функционализация необходима, чтобы обеспечить когезию полимера к МУНТ. Без хорошего сцепления МУНТ с полимером они будут представлять собой только дефекты в структуре матрицы. Сложность проблемы функционализации состоит в том, что функционализированные МУНТ уже в концентрациях не более 0,1 масс.% существенно меняют структуру полимерных матриц [2-3]. Необходимо выбрать оптимальную технологию функционализации, чтобы не ухудшить физико-механические нанокомпозита. Наиболее сложна проблема ориентации МУНТ в полимерной матрице. Оптимальной технологии получения ориентированных УНТ в нанокомпозитах не существует. К настоящему времени исследуются методы ориентации УНТ различными воздействиями:

- внешним однородным электрическим поле, внешним магнитным полем; неоднородным электрическим полем, индуцирующим диэлектро-форетические силы на нанотрубки, экструзионными способами [4]. Все эти методы очень мало подходят для промышленного масштабирования.

Из сказанного выше можно сделать вывод о том, что современные технологические подходы в конструировании нанокомпозитных материалов очень сложные и в ближайшей перспективе очень трудно ожидать их массового применения в промышленности. В данной работе излагается новый подход в получении нанокомпозитов – гранульный. Под гранульным подходом понимается использование гранулированных МУНТ определенного размера и структуры. В первую очередь гранулы должны быть достаточно дисперсные и хорошо пропитываться смолой. Такие гранулы не идентичны исходным, полученным при производстве УНТ. Свойства последних очень сложно контролировать, они совершенно разные у всех производителей, а введение их в полимерную матрицу не гарантирует улучшение физико-механических свойств полимерной композиции. Первые результаты по гранульному способу получения нанокомпозитных материалов и модифицированных углепластиковых композитных материалов получены еще в 2007 году [5]. Целью данной работы является подробное описание технологических процедур получения гранул МУНТ и нанокомпозитов на их основе, а также свойств полученных материалов.

2. Материалы и экспериментальные процедуры

В качестве модельного материала выбрана эпоксидная смола ЭД 22 с отвердителем триэтилентетрамин (ТЭТА). МУНТ были получены каталитическим пиролизом метана на никелевом катализаторе. Процесс проводился на трубчатом многополочном реакторе. Диаметр реактора равен 50 мм, а длина рабочей зоны - 500 мм. Перегородки реакторы сделаны в виде перфорированных диафрагм. МУНТ выращивались на никелевом катализаторе с использованием в качестве носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Предварительно осаждались частицы гидроксида никеля из водного раствора азотнокислого никеля, чтобы получить однородное распределение по размерам частиц никеля в катализаторной композиции. Гидроксид никеля тщательно промывался дистиллированной водой, высушивался при 105 °C и затем смешивался с помолотым порошком $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В процессе смешивания в систему добавлялась аморфная золь окиси алюминия с концентрацией окиси алюминия в растворе ~10 масс.%. Концентрация никеля в синтезируемом катализаторе - 8,5 масс.%. Небольшая концентрация никеля в катализаторной системе выбрана, чтобы предотвратить рост плотных агрегатных структур МУНТ. Полученная паста катализатора наносилась тонким слоем (~0,2 - 0,5 мм) на очищенную от загрязнений поверхность диафрагм с обоих сторон. Диафрагмы с

нанесенным катализатором сушились на воздухе в течении 24 часов и затем в сушильном шкафу с медленным подъемом температуры (~10°C/час) до 105°C. После выдержки при 105 °C в течении 12 часов дальнейшую термическую обработку и восстановление катализатора водородом осуществляли непосредственно в реакторе. Конечная температура восстановления катализатора составляла 550 °C. Каталитический пиролиз проводился в потоке метана при температуре 550 °C до получения МУНТ в количестве ~ 35 г/г. кат. Общий выход МУНТ составлял ~150 г. Очистка МУНТ от никеля осуществлялась 10%-м раствором соляной кислоты. После промывки дистиллированной водой и обезвоживания ацетоном МУНТ подвергались функционализации обработкой 10% раствором азотной кислоты в соответствии с методикой, описанной в работе [6] и затем промывались дистиллированной водой, сушились и мололись на шаровой мельнице в ацетоне.

В процессе помола добавлялся 1 масс.% ТЭТА. После помола МУНТ высушивались при 70 °C и протирались через сита 050. Гранулы МУНТ добавлялись в подогретую до 60 °C эпоксидную смолу и перемешивались на мешалке в течение 10 минут. Ультразвуковое диспергирование не использовалось. Эпоксидная смола с МУНТ прогревалась до 100°C с выдержкой при этой температуре ~ 1 часа, чтобы удалить следы ацетона. В дальнейшем все технологические операции по получению образцов из смеси МУНТ с эпоксидной смолой и из чистой эпоксидной смолы с отвердителем ТЭТА были стандартными и одинаковыми. Содержание ТЭТА в композиции составляло 14 масс.% в пересчете на смолу. Отверждение проводилось при комнатной температуре. Помимо образцов из чистой смолы были получены и исследованы композиции с 5, 10, 15, 25 и 45 масс.% МУНТ.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Золь окиси алюминия использовалась в приготовлении катализатора как связующее в создании катализаторного покрытия. Помимо этого, ее использование позволило решить несколько других проблем. Во-первых, снизить фактор наследования размера частиц никеля размера микропор в носителе. При обычной пропитке раствором солей носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) размеры частиц никеля определяются как внешними, так и внутренними микропорами носителя. Кроме того, в носителе присутствуют в больших количествах крупные межгранульные поры (мезапоры). В мезапорах формируются агрегированные структуры катализируемого компонента. В случае использования золи окиси алюминия катализаторный компонент (Ni) распределяется на внешней поверхности гранул носителя без заметного проникновения внутрь носителя (Рис. 1). Во-вторых, частицы золи окиси алюминия препятствуют агрегации и росту катализаторного компонента в процессе термической обработки катализатора. Получается однородная по размеру частиц микроструктура катализаторного покрытия (Рис. 2). В-третьих, в процессе роста МУНТ происходит вынос катализаторного компонента вместе с МУНТ из катализаторного покрытия и отделение МУНТ от катализаторного покрытия происходит практически без загрязнения их частицами носителя.

Данные РФА (Cu_{α} , ДРОН-4) показали, что полученные МУНТ имеют $d_{002} = 3,338 \text{ нм}$ и на рентгенограмме отсутствует гало в области малых углов, которое соответствует аморфному углероду. После грануляции размер гранул не превышал 50 мкм (Рис. 3). Внутренняя структура МУНТ в гранулах рыхлая, а ориентация трубок хаотичная в виде свернутых в клубок нитей (Рис.4). По этой причине длина МУНТ не является определяющим параметром в получении гранул и нанокомпозитов на их основе. МУНТ, полученные по описанной выше технологии, в основном являются двухслойными. Концы нанотрубок открытые, а на их поверхности и в объеме гранул наблюдаются скопления мелкозернистой фазы (Рис. 5). Очевидно, что эти скопления вызваны мелкими частицами углерода с ТЭТА. Мелкие углеродные частицы образовались в результате помола МУНТ. Помол существенно не влиял на параметры отдельных нанотрубок, но приводил к разрушению агрегированных структур и концов нанотрубок.

Смесь МУНТ с эпоксидной смолой была устойчива к седиментационным процессам при комнатной температуре в течении времени не менее 1 суток.

Микроструктура полимерных нанокомпозитов характеризуется высокой степенью однородности и малым содержанием микропор вплоть до концентраций 15 масс.%. При более высоком содержании МУНТ

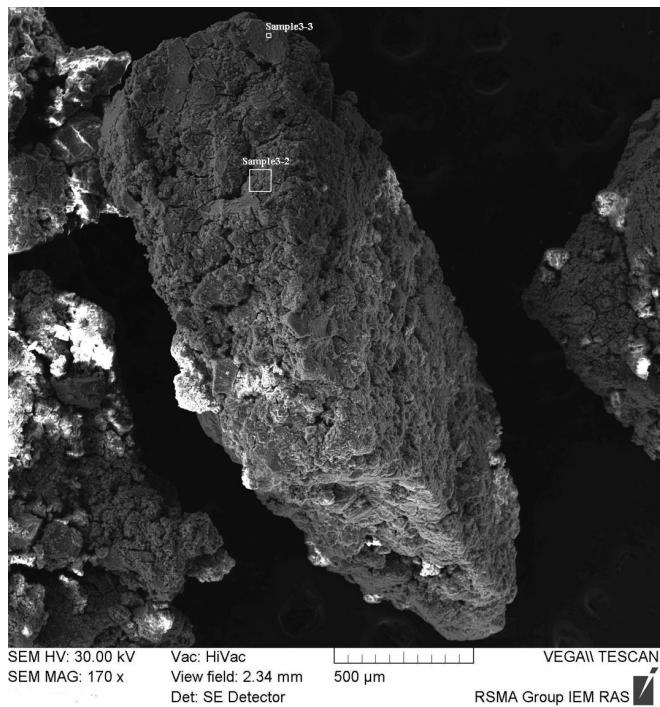


Рис. 1. Микроструктура немолотых гранул носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с нанесенным катализатором
SEM - graphs of unmilled granules of the carrier ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) coated with a catalyst

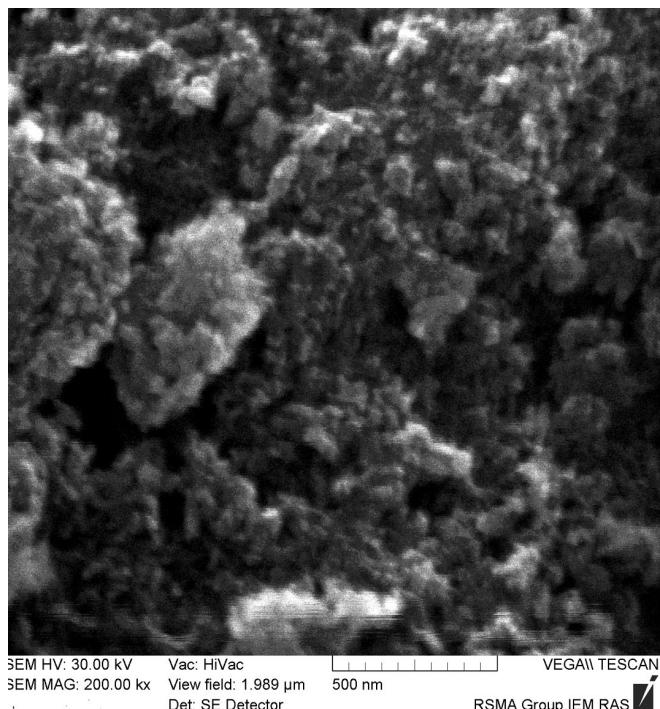


Рис. 2. Микроструктура катализаторного покрытия
The microstructure of the catalyst coating

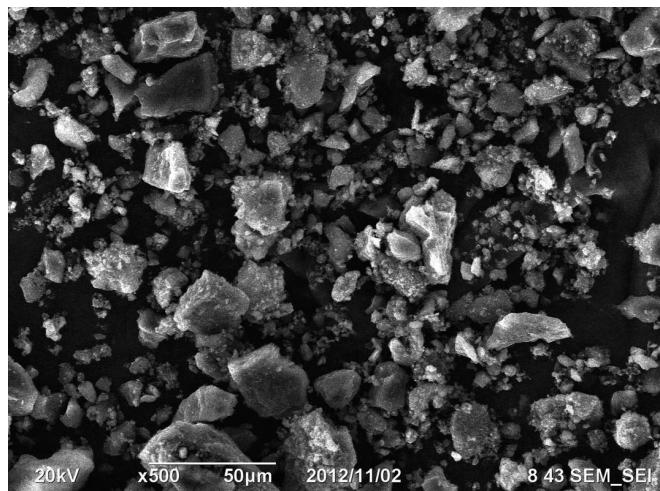


Рис. 3. Внешний вид гранул МУНТ
The appearance of granules of MWCNTs

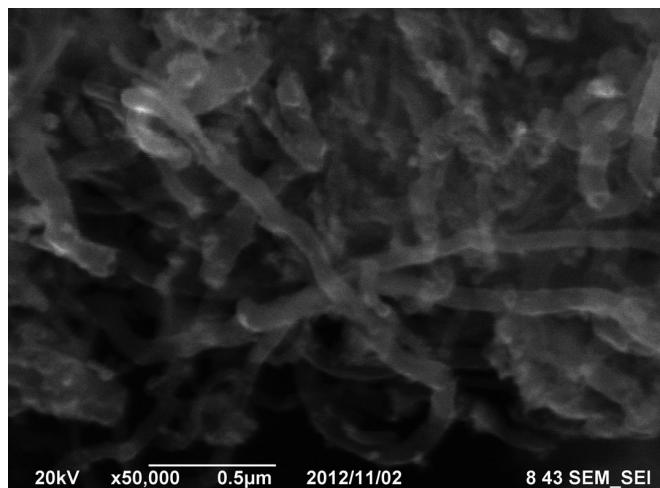


Рис. 4. Микроструктура МУНТ в грануле
Microstructure of MWCNTs in a granule

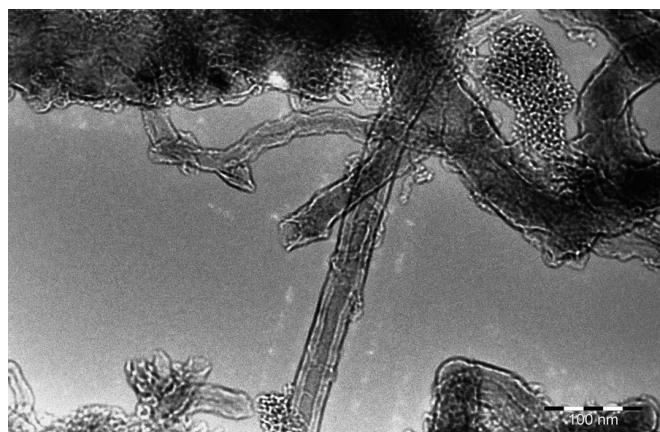


Рис. 5. Электронная микроскопия МУНТ на просвет.
Transmission electron microscope micrograph of MWCNTs

повышается количество микро- и макропор (Рис. 6). На изломе разрушения образцов нет явных выходов МУНТ на поверхность, но они хорошо видны в порах и кавернах излома. Очевидно, что разрушение образцов нанокомпозитов происходит по межгранульному пространству, где ориентация МУНТ параллельна поверхности излома.

Механические характеристики нанокомпозитов существенно зависят от количества добавленных гранул МУНТ. При добавлении 5 масс.% гранул МУНТ прочностные показатели остались неизменными в пределах погрешности измерения (Таблица 1). Очевидно, что при малых концентрациях гранул МУНТ, они образуют локальные включения, окруженные связующим и не формируют пространственную сетку сопряженных узлов. Как и любые локальные включения гранулы МУНТ в этом случае не оказывают влияния на всю матрицу. То, что нет заметного снижения прочностных показателей, указывает на хорошую пропитку гранул смолой. В этом случае отсутствует отрицательный фактор концентрации напряжения в области локального включения. С увеличением концентрации гранул МУНТ в первую очередь наблюдается резкий рост модулей упругости. При концентрации гранул МУНТ 15 масс.% модули упругости на растяжение и на изгиб выросли соответственно в 4,17 и 1,73 раза. При этой концентрации выросли и прочностные показатели. Прочность на изгиб увеличилась на 20,3%, а на растяжение почти на 6%. С дальнейшим увеличением концентрации гранул МУНТ понижаются величины модулей упругости и прочностные данные. Такое поведение связано не только с увеличением межгранульного молекулярного взаимодействия полимерной матрицы с МУНТ и ростом локальных напряжений между гранулами, но и с сильным увеличением пористости образцов. О характере изменения пористости материалов косвенно можно судить по изменению их плотности (Рис. 7). Начиная с концентраций МУНТ около 15 масс.% рост плотности нанокомпозитов резко замедляется. Проблемы здесь те же, что и при введении в смолу обычных порошковых наполнителей. Применение вакуумирования, ультразвуковой обработки наномодифицированной смолы, правильный выбор температурного режима формования и полимеризации несомненно позволят повысить характеристики нанокомпозитов с большими концентрациями гранул МУНТ. Основная область их применения – материалы с повышенными электрическими и тепловыми свойствами. Для улучшения свойств полимерных композиционных материалов, армированных высокомодульными материалами, уже достигнутый уровень наномодифицированной смолы с концентрацией около 15 масс.% МУНТ является довольно высоким и перспективным для применения. Гранульный способ получения нанокомпозитов не требует какого-то специфического оборудования помимо применяемого в производстве композиционных материалов, особых требований к технологиям и рабочим на производстве. Он легко масштабируется. Совершенствование технологии синтеза МУНТ несомненно приведет в будущем к резкому снижению их стоимости и этот фактор является определяющим для промышленного масштабирования данной технологии.

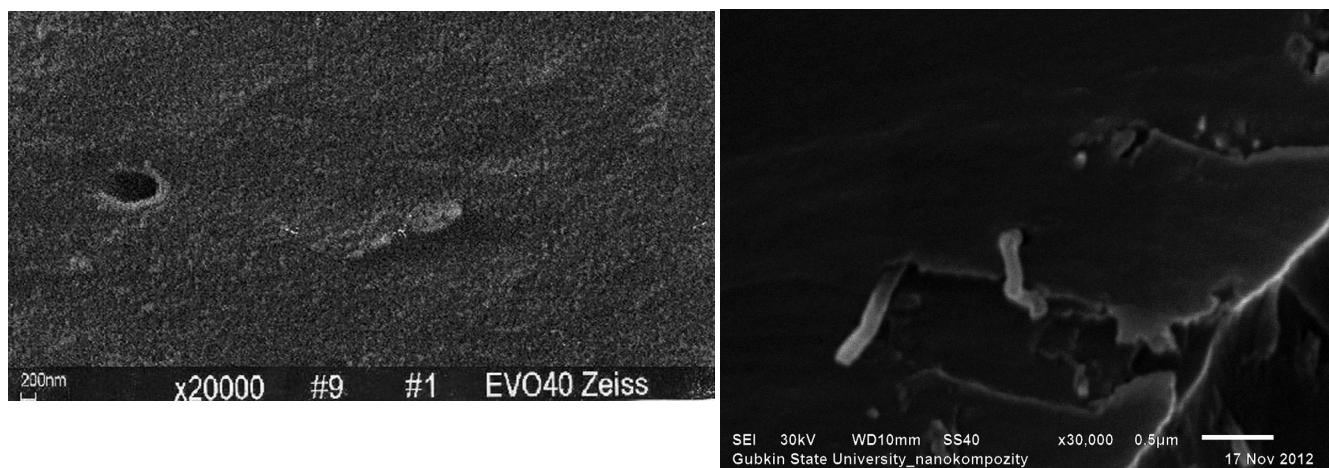


Рис. 6. Поверхность разрушения образцов: (a) - 15 масс.% МУНТ, (b) - 25 масс.%МУНТ
SEM. Fracture surfaces of the samples: (a) - 15 wt.% MWCNTs, (b)- 25 wt.% MWCNTs

Таблица 1

Механические свойства нанокомпозитов

Состав эпоксинанокомпозитов	Прочность на изгиб, МПа	Модуль упругости на изгиб, ГПа	Прочность на растяжение, МПа	Модуль упругости на растяжение, ГПа
Чистая смола ЭД-20	84	2,75	51	2,62
ЭД-20 + 5 масс.% МУНТ	83,5	2,75	51	2,61
ЭД-20+10 масс.% МУНТ	54,1	3,51	50,5	3,32
ЭД-20 +15масс. МУНТ	101	4,76	54	10,94
ЭД-20 + 25 масс.% МУНТ	86,6	4,03	34	5,345
ЭД-20 +45 масс.% МУНТ	46	4,0	27	5,42

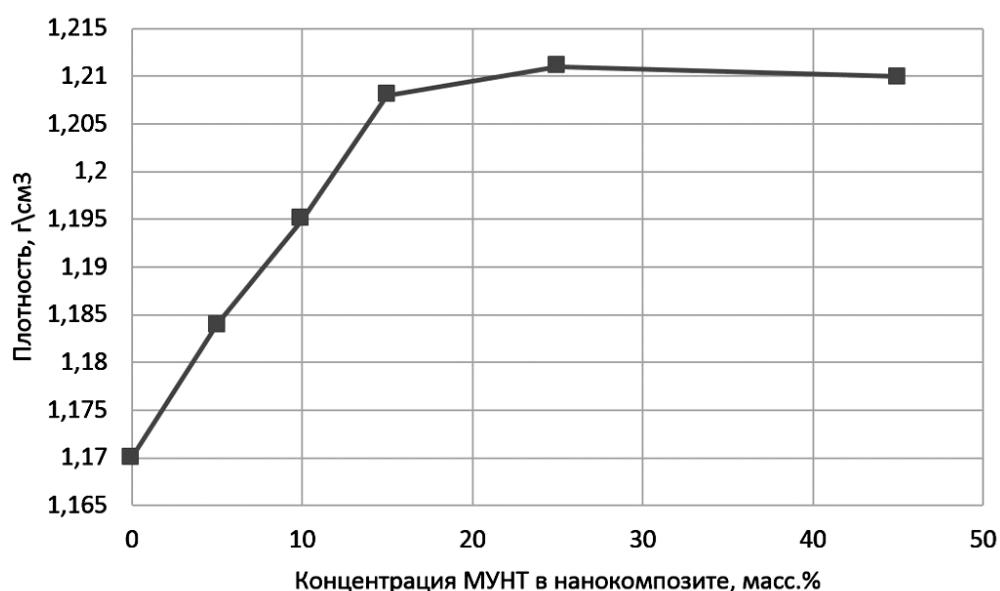


Рис. 7. Зависимость плотности нанокомпозитных образцов от концентрации МУНТ
The density of nanocomposite samples versus concentration of MWCNTs

Библиографический список

1. Koshio, A., Yudasaka, M., Zhang, M., Iijima, S. (2001): A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication; *in Nano Letters*, Vol. **1**, No. 7, 2001, p. 361-363.
2. Fiedler B., Goiny M, et al., Fundamental aspects of nanj-rainfored composites, *Comp/ Sci. Techn.*, v. **66**, p. 3115-3125.
3. А.Н. Акантенков, В. Н. Алексашин и др., Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций, *Деформация и разрушение*, №11, 2011
4. З. З. Латыпов, Анизотропное усиление свойств нанокомпозитов методом ориентации наночастиц в матрице, *Научное приборостроение*, , т.21, №1, с. 50-52, 2011

5. Выморков Н.В., Крючков В.А., Портнова Я.М., Эффективность наномодифицирования эпоксидных матриц, Сборник докладов IV научно-практической конференции «Нанотехнологии-производству 2007» 28-30 ноября 2007г.).

6. Н. А. Глебова, А. А. Нечитайлов, Функционализация поверхности углеродных нанотрубок, *Письма в ЖТФ*, том **36**, вып. 19, с.8-15.

References

1. Koshio, A., Yudasaka, M., Zhang, M., Iijima, S. (2001): A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication; in *Nano Letters*, Vol. **1**, No. 7, 2001, p. 361-363.
2. Fiedler B., Goiny M, et al., Fundamental aspects of nanj-rainfored composites, *Comp/ Sci. Techn.*, v. **66**, p. 3115-3125.
3. A. N. Akatenkov, V. N. Aleksashin and others, Influence small quantities of nanotubes on physicochemical properties and structure of composite epoxy materials, *Deformation and destruction*, 2011, №11.
4. Z. Z. Latypov. Anisotropic enhancement of nanocomposites properties by orientation technique into the matrix, *Scientific instrumentation*, 2011, v.**21**, №1, p. 50-52.
5. Vymorkov N. V., Krychkov V. A., Portnova Y. M., Nanomodification efficiency of epoxies' matrix, *Collection of reports of the IV research-to-practice conference «Nanotechnology for manufacturing 2007»* 28-30 November 2007).
6. N.V. Glebova F. V., A. A. Nechitylov, Functionalization of carbon nanotubes surface, *Technical Physics Letters*. T. 36, v. **19**, p, 8-15, 2010.

Сведения об авторах

В.А. Крючков¹ : ст. научный сотрудник Института проблем нефти и газа РАН, e-mail: kruchkov06@mail.ru, тел. +7 910 5459759

М.В. Крючков: Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, научный сотрудник, e-mail: mail-mk@mail.ru, тел. +7 916 9598575

Н.В. Бушанский: Директор ООО «Композит-ПРО», e-mail: composit-pro@mail.ru, 8 (48439) 6-72-73, +7 910-914-23-76

С.Т. Бушанский: Главный технолог ООО «Композит-ПРО», e-mail: composit-pro@mail.ru, тел. 8 (48439) 6-72-73

Н.В. Выморков: Главный технолог НПК «Композит» ОАО ОНПП «Технология», e-mail: vymorkov@mail.ru, тел. 8 (48439) 4-23-95, +7910-913-62-90

Я.М. Портнова: Ведущий инженер - технолог НПК «Композит» ОАО ОНПП «Технология», e-mail: kiam63@mail.ru, 8 (48439) 7-05-55, +7 910-540-72-14

¹ Контактное лицо