

НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕПЛАСТИКОВ ГРАНУЛИРОВАННЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТОРУБКАМИ

(поступила в редакцию – 16.06.2015, переработанный вариант – 25.08.2015, принята в печать – 24.09.2015)

Крючков В.А.¹, Крючков М. В.², Выморков Н.В.³, Портнова Я. М.³, Плясункова Л. А.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»*

Приведены результаты исследований по применению гранул многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в эпоксидном связующем для получения полимерных композиционных материалов с повышенными механическими свойствами. В качестве модельного материала был выбран композитный материал со схемой армирования углеродного волокна, моделирующий обшивку ракеты «Протон». Показано, что применение эпоксидного связующего, наномодифицированного гранулированными многослойными углеродными нанотрубками, позволяет повысить на 30-40 % механические характеристики композиционного материала и снизить разброс характеристик прочности до 0,5 %.

Ключевые слова: полимерные композитные материалы, углеродные нанотрубки, многослойные углеродные нанотрубки, наномодифицирование.

NANOMODIFICATION OF CARBON FIBRE REINFORCED POLYMERS BY GRANULATED MULTILAYER CARBON NANOTUBES

Krychkov V. A. *, Krychkov M. V. **, Vymorkov N. V., Portnova Y. M., Plyasunkova L. A. ***,
Bushansky N. V., Bushansky S. N. ****

* *Oil and gas research institute Russian Academy of Sciences*

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

*** *JSC ORPE «Technologiya»*

**** *LTD «Compozit-pro»*

There are considered experimental results on introducing granules of multi-walled nanotubes (MWCNT) in an epoxy binder to obtain a fibre reinforced polymer with enhanced mechanical properties. A composite with reinforcing pattern simulating a shell structure of Proton rocket. It has been shown that using epoxy binder nanomodified by MWCNT allows enhancing mechanical characteristics of the composite and reducing the strength scatter down to 0.5 %.

Keywords: polimer compocite materiales, carbon nanotubes, multiwall carbon nanotubes, nanomodification.

1. Введение

Конструкционные полимерные композитные материалы (ПКМ) широко применяются в производстве авиационной и космической техники, электронике, строительстве и многих других отраслях промышленности. Значительную часть ПКМ составляют композиты на основе углеродных высокомодульных волокон с эпоксидной матрицей. Последняя обладает высокой адгезией к армирующим волокнам, малой усадкой и высокой когезионной прочностью в отвержденном состоянии. Использование армированных композицион-

ных материалов вместо металла позволяет значительно снизить массо-габаритные характеристики изделий и тем самым значительно снизить потребляемые энергоресурсы. Опыт эксплуатации углепластиков, изучение вида и скорости накопления повреждений показывают необходимость совершенствования состава и структурного состояния полимерной матрицы. Перспективным направлением улучшения свойств ПКМ является наномодифицирование полимерного связующего углеродными нанотрубками (УНТ). УНТ придают ПКМ функциональные свойства (электропроводность, теплопроводность), образуя в матрице непрерывную структуру, пронизывающую объем композиционного материала. В то же время, обладая высоким модулем упругости, УНТы могут увеличить модуль упругости полимерной матрицы и, таким образом, увеличить характеристики прочности композиционного материала в целом. УНТы имеют очень высокую удельную поверхность и уже малые их концентрации в полимерной матрице существенно влияют на физико-механические характеристики наномодифицированного связующего за счет участия в процессе отверждения и формирования структуры полимерной матрицы. Главными условиями эффективной наномодификации полимерных связующих УНТ для композитов являются [1]:

- равномерное распределение УНТ по объему матрицы;
- обеспечение высокой адгезии полимерной матрицы к поверхности УНТ;
- предпочтительная ориентация УНТ в направлении действия нагрузки.

Эти требования справедливы как в случае использования однослойных УНТ, так и многослойных УНТ (МУНТ). Выполнение вышеперечисленных условий требует сложных технологических процедур. Наиболее сложными являются технологические операции, направленные на получение равномерного распределения и направленной ориентации УНТ в полимерной матрице. В настоящее время не существует простых и надежных технологий для решения этой проблемы. Одним из новых подходов, с точки зрения технологичности и масштабируемости производства, является применение для наномодифицирования полимерного связующего гранул УНТ [3]. При использовании гранулированных УНТ отсутствуют технологические проблемы, указанные выше. Введение гранулированных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в эпоксидное связующее, описанное в указанной работе, позволяет по сравнительно простой технологии получать наномодифицированные ПКМ с высокими механическими характеристиками. Идея применения полимерного связующего наномодифицированного гранулами УНТ для получения углепластиков с повышенными прочностными характеристиками была проверена на примере углепластика П-4УТ-4510 на основе углеродной ленты арт.4510 со схемой армирования, моделирующей обшивки ракеты «Протон».

2. Материалы и экспериментальные процедуры

В исследованиях использовались гранулы МУНТ. МУНТ в основном содержали двухслойные нанотрубки с диаметром 25-45 нм. Размер гранул не превышал 50 мкм. Технология приготовления и характеристики МУНТ, процедуры гранулирования подробно описаны в работе [2]. Для изготовления углепластика П-4УТ-4510 используется эпоксидное связующее ЭНФБ. Связующее ЭНФБ представляет собой раствор эпоксидных и фенолформальдегидных смол в спиртово-ацетоновой смеси. В качестве отвердителя используется латентный отвердитель УП-605/3.

Эпоксидное связующее ЭНФБ содержащее эпоксидную смолу ЭН-6 (100 м.ч.), фенолформальдегидную смолу СФ-341А (6 м.ч.), в качестве отвердителя комплекс трифторида бора с бензиламином УП-605/3 после изготовления было модифицировано МУНТ в разном процентном соотношении (2, 3, 5 масс %) перемешиванием в реакторе при комнатной температуре в течение 15 минут со скоростью 850 оборотов в минуту. Ультразвуковую обработку не проводили.

Технологический процесс изготовления углепластиков включает:

- изготовление связующих;
- пропитку углеродных наполнителей;
- раскрой препрегов и их выкладку в пакеты в соответствии с необходимой схемой армирования;
- автоклавное формование набранных пакетов препрегов по соответствующим ступенчатым температурно-временным режимам, уточненным по результатам ДМА и по реологическим характеристикам связующих.

По выше описанной технологии изготавливали образцы углепластика на основе связующего наномодифицированного гранулами МУНТ. Контрольные образцы изготавливали по той же технологии, без наномодификации связующего. Модифицированные и контрольные образцы углепластика были получены в одном цикле автоклавного формования.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

Гранулы МУНТ в наномодифицированном связующем показали высокую седиментационную устойчивость в течение всего технологического цикла изготовления препрегов. Методом динамического – механического анализа (ДМА) были исследованы температурные зависимости динамической вязкости η' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ исходного связующего и связующего, наномодифицированного МУНТ. Исследования проводились на вискоэластисиметре фирмы Metravib (Франция). Образцы связующего для исследования были получены методом отжима препрегов на гидравлическом прессе при температуре ≈ 65 °С. Температурный режим: сканирующий, скорость нагрева $\approx 1,3$ °С/мин. Сравнение температурных зависимостей η' и $\tan \delta$ (Рис. 1) показывает тенденцию к повышению температуры стеклования наномодифицированного МУНТ связующего на 15-20 °С. Представленные рисунки позволяют сделать вывод, о том, что вязкость связующего, содержащего 2% МУНТ в области низких (до 90 °С) температур ниже по сравнению с более наполненными образцами (3 и 5 %), затем их поведение практически одинаково. Отверждение начинается при температуре ≈ 130 °С, температура стеклования ≈ 195 °С для всех композиций с МУНТ (Рис. 2). Характер изменения температуры стеклования, наблюдаемому при наномодифицировании ПКМ диспергированными УНТ, обычно имеет экстремальную зависимость (см. Рис. 7). Объясняется он изменением степени конверсии и формированием более регулярной сетки поперечных химических сшивок. Существует баланс между частотой сетки поперечных химических связей, обеспечивающих увеличение модуля упругости и температуры стеклования, и количеством узлов физической сетки зацепления, обеспечивающих равномерное перераспределение напряжений между узлами химической сетки в результате протекания процессов релаксации. Поэтому при одинаковом количестве узлов физической сетки с увеличением частоты сшивок предел прочности увеличивается, а затем, когда частота химических сшивок стано-

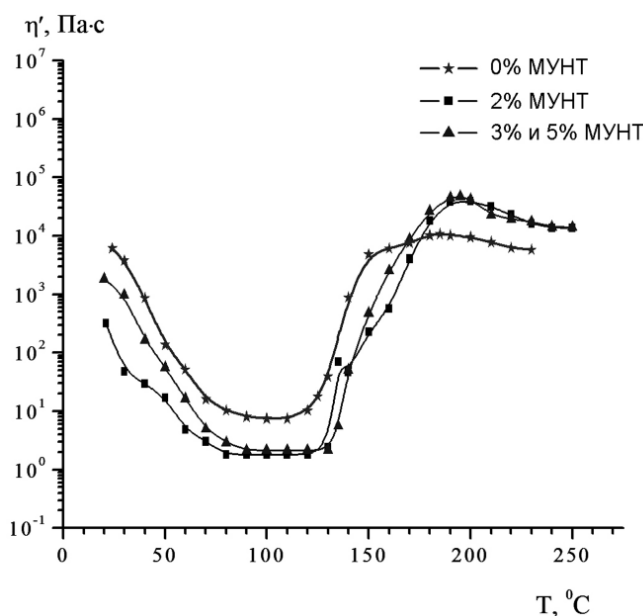


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости эпоксидной матрицы от температуры для образцов с содержанием гранул МУНТ: 1 - 0 масс.%, 2 - 2 масс. % и 3 - 3-5 масс. %

DMA curve η' vs T of epoxy matrix for samples containing granules of MWNT: 1 - 0 wt.%, 2 - 2 wt. % and 3 - 3-5 wt. %

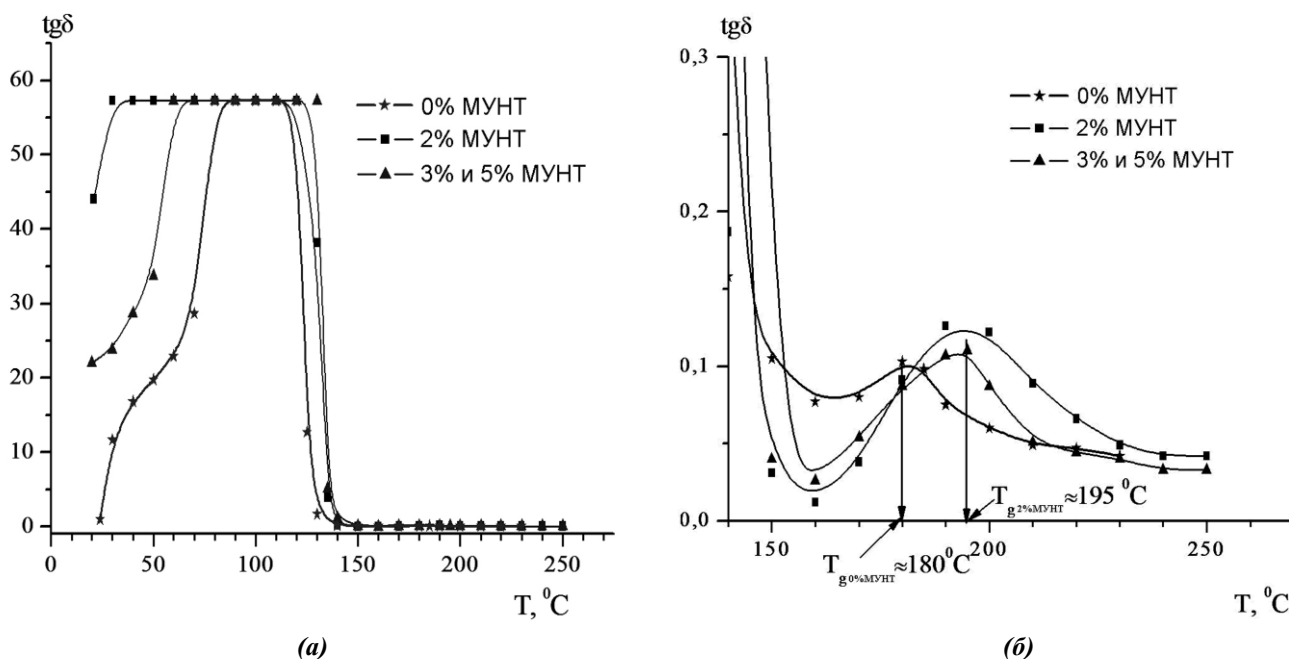


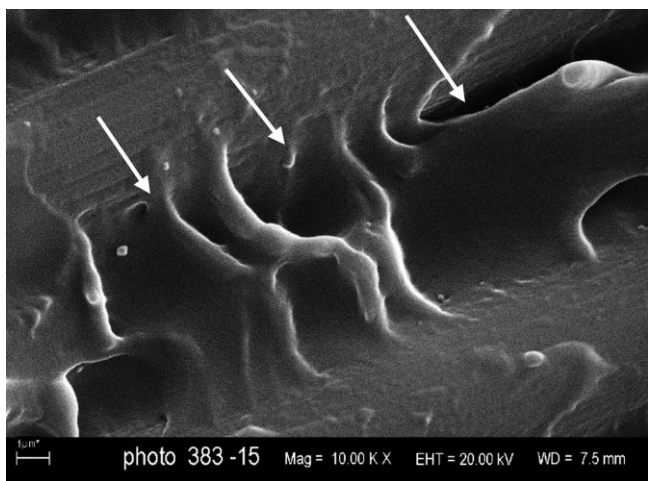
Рис. 2. Зависимость угла механических потерь эпоксидной матрицы от температуры для образцов с содержанием гранул МУНТ: 1 - 0 масс.%, 2 - 2 масс. % и 3 - 3-5 масс. %

DMA curve $\tan \delta$ vs T of epoxy matrix for samples containing granules of MWNT: 1 - 0 wt.%, 2 - 2 wt.% and 3 - 3-5 wt. %

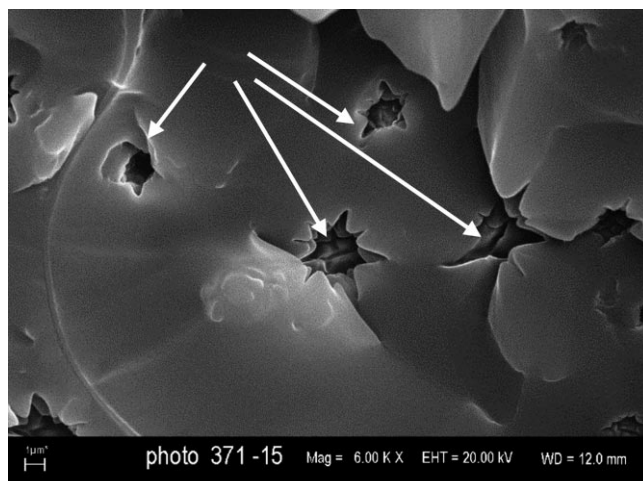
вится достаточно плотной для «замораживания» релаксационных процессов, прочность и температура стеклования падают. Изменение температуры стеклования на 15-20 °С наблюдается для диспергированных УНТ при введении их в эпоксидное связующее обычно в количестве 0,1-1,5 масс.% (см. Рис. 3 в [2]), а экстремум повышения температуры стеклования находится в пределах концентраций УНТ ~ 0,1-0,2 масс.%. Используемые гранулы МУНТ, применяемые в данной работе, представляют собой клубочки нанотрубок диаметром 10-50 мкм с небольшим количеством выходов на внешнюю поверхность концов этих нанотрубок. Количество вводимых в связующее гранул МУНТ значительно меньше, чем индивидуальных при различных методах диспергирования УНТ, и выходов концов нанотрубок на поверхность гранул МУНТ будет явно недостаточно для такого изменения температуры стеклования. Можно предположить, что при введении таких гранул в эпоксидную смолу происходит частичное раскрытие поверхностных нанотрубок гранул, т.е. как бы разматывание клубочков. Отсутствие эффекта уменьшения температуры стеклования при увеличении концентрации гранул МУНТ более 3 масс.% можно объяснить тем, что «разматывание клубочков гранул» незначительно и сдерживается межгранульным взаимодействием МУНТ.

Поверхность излома исходной эпоксидной матрицы соответствует хрупкому разрушению. На Рис. 3а и 3б видно, что поверхность гладкая с включениями макропор на границе раздела с углеродным волокном и микропор в объеме матрицы (Рис. 3 б). Окрестность этих микропор насыщена микротрещинами, а контур их имеет рваный рельеф. Такой вид микропор возможен при наличии больших микронапряжений в процессе полимеризации матрицы. Граница раздела углеродного волокна и связующего из не наномодифицированной смолы характеризуется хорошей смачиваемостью углеродного волокна этим связующим (Рис. 3 а). Чистые углеродные волокна указывают на то, что распространение трещины разрушения происходит по границе раздела углеродного волокна и эпоксидной матрицы. С увеличением содержания МУНТ в эпоксидной матрице (Рис. 3в – 3и) характер разрушения заметно изменяется. Содержание гладких поверхностей излома и отмеченных выше микропор, соответствующих хрупкому разрушению, уменьшается (Рис. 3 в и г). Уменьшение происходит не однородно по всей поверхности излома, а локальными участками. Очевидно, что размер этих локальных участков соответствует эффективным объемам гранул МУНТ. Исчезают и микропоры с характерным рваным рельефом их контура. Отсутствие крупных пор, соответствующих

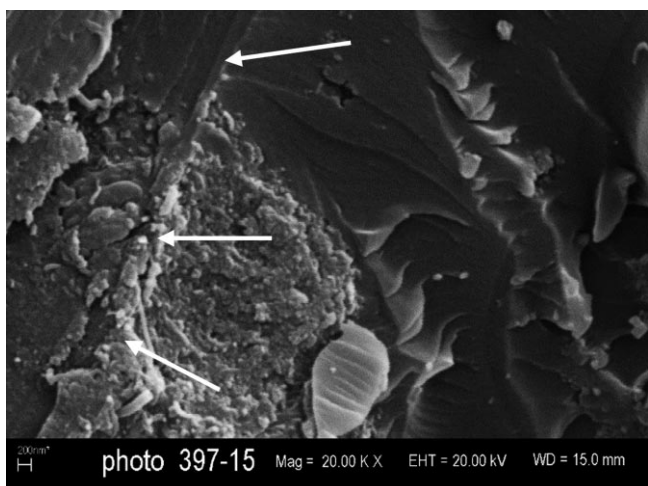
размерам гранул, указывает на хорошую смачиваемость гранул МУНТ смолой. Увеличивается количество однородной дисперсной фазы с глобулярной формой зерен. Размер глобул не превышает 100 нм. Смачиваемость углеродного волокна связующим остается хорошей (Рис.3 в, д и ж), но на границе раздела эпоксидной матрицы и углеродного волокна формируются скопления частиц глобулярной и, иногда в не-



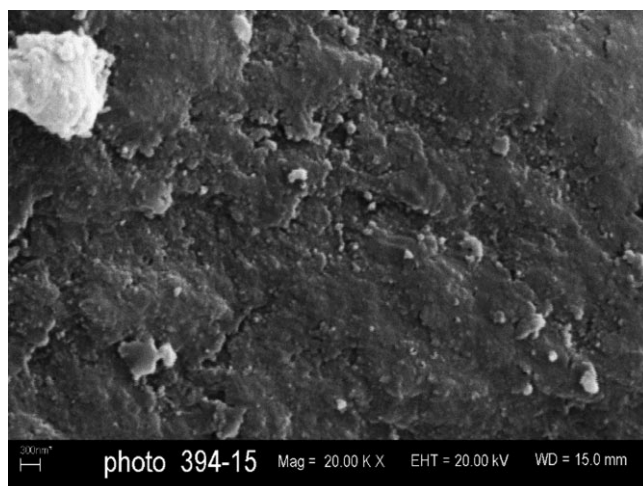
(a)



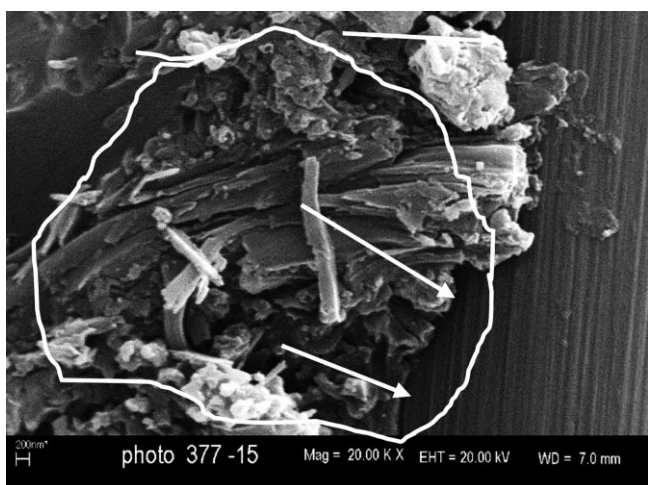
(b)



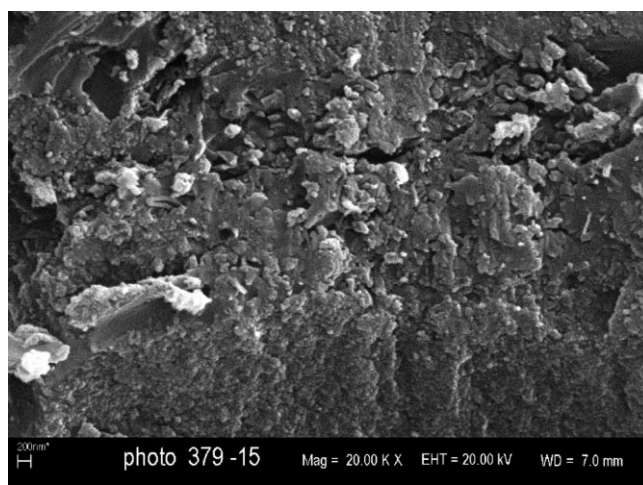
(c)



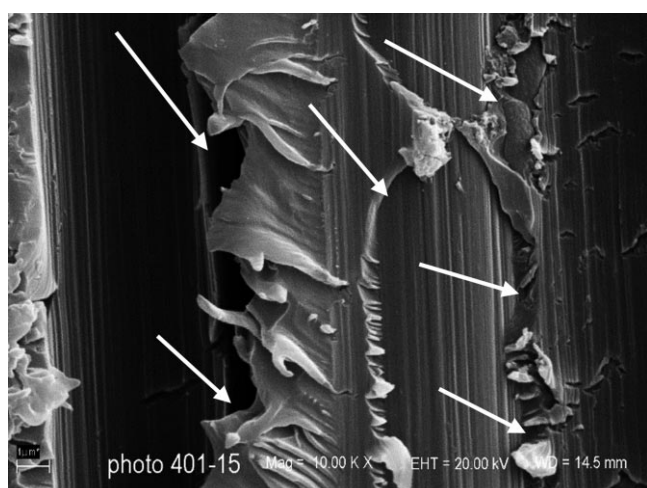
(d)



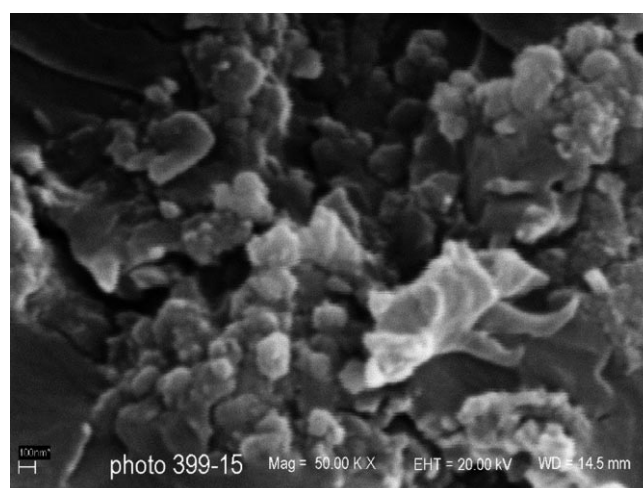
(e)



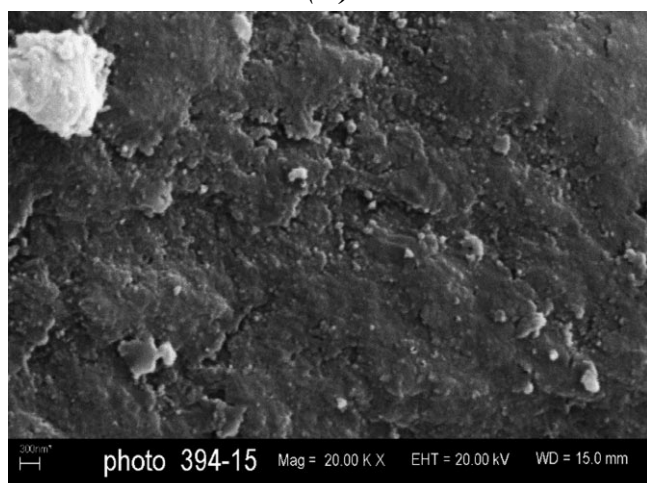
(f)



(ж)



(з)



(и)

Рис. 3. Микроструктура поверхности излома образцов с содержанием гранул МУНТ: а и б - 0 масс. %, в и з - 2 масс. %, д и е - 3 масс. %, ж и и - 5 масс. %.

The microstructure of the fracture surface of samples containing granules of MWCNT: a and б - 0 wt. %, в and з - 2 wt. %, д and е - 3 wt. %, ж and и - 5 wt. %.

большом количестве, пластинчатой, волоконной морфологии и даже присутствуют отдельные не смоченные нанотрубки (Рис. 3 д). Последние ориентируются перпендикулярно границе раздела фаз. Размеры их достигают нескольких сот нанометров и по сравнению с размерами гранул МУНТ (10-50 мкм) они являются микродефектами. Появление таких скоплений, по-видимому, связано не столько с плохой смачиваемостью поверхности нанотрубок эпоксидным связующим, а с большой локальной концентрацией концевых нанотрубок. Повышение концентрации концевых нанотрубок возникает из-за взаимодействия гранул МУНТ непосредственно с углеродным волокном. В объеме связующего, удаленного от углеродного волокна, такие микродефекты отсутствуют даже при концентрациях гранул МУНТ ~ 5 масс.% (Рис. 3 и). Поверхность углеродных волокон часто покрыта глобулярными частицами. Последнее указывает на распространение трещины разрушения не только по границе углеродного волокна и эпоксидной матрицы, но и по эпоксидной матрице, что возможно только при увеличении адгезии наномодифицированной смолы к углеродному волокну. Более развитая поверхность микроструктуры излома указывают на увеличение вязкости разрушения углепластика с ростом концентрации МУНТ в эпоксидной матрице, что должно привести к увеличению прочности материала. Это предположение хорошо подтверждается данными серии экспериментов по определению пределов прочности углепластиков при растяжении, сжатии и изгибе, а также модулей упругости при растяжении (Таблица 1). Испытания образцов углепластиков проводились согласно ГОСТ 25.601-80 на испытательной машине «ZWICK 1464», ГОСТ 25.602-80 на испытательной машине Р-5.

Таблица 1

Упруго-прочностные свойства углепластиков

Содержание УНТ, %	Предел прочности при сжатии в направлении армирования, МПа	Предел прочности при сжатии в направлении перпендикулярном армированию, МПа	Предел прочности при растяжении в направлении перпендикулярном армированию, МПа	Предел прочности при изгибе в направлении армирования, МПа	Предел прочности при изгибе в направлении перпендикулярном армированию, МПа	Модуль упругости при растяжении в направлении армирования, ГПа	Модуль упругости при растяжении в направлении перпендикулярном армирования, ГПа
0	506	347	371	13 70	462	73,2	63,22
2	650	430	518	17 48	526	114	104,6
3	603	466	522	18 50	533	112	109,8
5	675	488	491	16 50	473	73,6	66,5

Из приведенных данных видно, что для наномодифицированных углепластиков вне зависимости от степени модифицирования наблюдается увеличение упруго-прочностных характеристик на 10-40 %. Наиболее оптимальные упруго-прочностные характеристики получены для углепластика, содержащего 3 масс.% гранул МУНТ. Прочность же на сжатие пропорциональна содержанию гранул МУНТ в ПКМ. Для оптимальной композиции с 2 и 3 масс.% МУНТ наблюдается исключительно малый разброс упруго-прочностных показателей. Он не превышает 8 и 6 % соответственно. Для образцов с 5 масс.% МУНТ разброс значений упруго-прочностных характеристик практически равен не наномодифицированным ПКМ, т.е. около 20 %. Уменьшение разброса упруго-прочностных показателей с точки зрения практического применения даже более важно, чем наблюдаемое увеличение самих этих значений. Анализ представленных выше данных по физико-химическим свойствам углепластиков, наномодифицированных гранулами МУНТ, хорошо коррелирует с данными работ, в которых наномодифицированные ПКМ были получены с использованием диспергированных различными методами УНТ, МУНТ и других форм наноуглерода [1]. В ПКМ с диспергированными УНТ, МУНТ и другими углеродными наночастицами микроструктура изменяется равномерно по всему объему эпоксидной матрицы с изменением количества наномодифицирующих частиц [3-4]. В нашем случае появление глобулярной структуры в эпоксидной матрице начинается с локальных зон и распространяется равномерно на весь объем эпоксидной матрицы с увеличением содержания гранул МУНТ в связующем. Очевидно, что локализация микроструктурных изменений связана с локализацией модифицирующих элементов в эпоксидной матрице. Гранулы МУНТ состоят из хаотично свернутых в рыхлый клубок МУНТ с выходом небольшого количества концов нанотрубок на внешнюю поверхность [2]. Объем локальной зоны микроструктурных изменений напрямую связан с количеством и длиной этих концевых выходов. Количество концевых выходов нанотрубок на поверхности гранул относительно небольшое и можно предположить, что отмечено выше, в процессе введения гранул МУНТ в эпоксидное связующее происходит частичное разматывание поверхностных нанотрубок гранул. За счет этого разматывания уже при небольших количествах гранул, соответствующих концентрации МУНТ ~ 3 масс.% эффект наномодифицирования распространяется на весь объем матрицы. В целом характеристики микроструктуры наномодифицированных ПКМ гранулами МУНТ не лучше, чем в традиционных методах диспергирования УНТ. Более того, наблюдаются довольно значительные дефекты на границе связующего и углеродного волокна, что отмечено выше. В то же время показатели повышения значений упруго-прочностных характеристик, которые были получены в данной работе не ниже, чем в большинстве работ с использованием различных методов диспергирования УНТ. Особенно заметно улучшение таких характеристик, как прочность на сжатие, которая растет с повышением концентрации гранул МУНТ во всем исследуемом интервале, и исключительно малый разброс упруго-прочностных значений. Объяснить такие повышенные результаты за счет улучшения надмолекулярной структуры эпоксидной матрицы только за счет взаимодействия концевых нанотрубок со смолой, с учетом описанной выше микроструктуры излома образцов, невозможно. По нашему мнению, большой вклад в свойства наномодифицированных гранулами МУНТ ПКМ вносят и МУНТ, находящиеся в ядре гранул. Хорошо смоченное смолой ядро гранул МУНТ фиксирует смещение периферийных МУНТ при деформации и разрушении ПКМ. С учетом разнонаправленности периферийных МУНТ,

по-видимому, формируется армирующий и достаточно жесткий каркас из МУНТ, который значительно влияет на свойства наномодифицированного ПКМ. Жесткий каркас из МУНТ увеличивает упруго-прочностные свойства и стабилизирует их значения.

Библиографический список

1. Du H., Bai J., Cheng Y-M. J. . The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites *Express Polymer Letters*. 2007. V. 1. № 5. pp. 253–273.
2. Крючков В. А., Крючков М. В., Выморков Н. В., Портнова Я. М., Бушанский Н. В., Бушанский С. Н. Получение полимерных нанокомпозитов с использованием гранулированных многослойных углеродных нанотрубок. Композиты и наноструктуры. Том 6, №4, 2014, с. 223-229.
3. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А. Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами. Приложение к журналу . *Авиационные материалы и технологии*. М.: ВИАМ. 2012. С. 277–286.
4. Inam F., Wong D.W.Y., Kuwata M., Peijs T. Multiscale hybrid micronanocomposites based on carbon nanotubes and carbon fibers. *J. of nanomaterials*. 2010. P. 453420–453431.

References

1. Du H., Bai J., Cheng Y-M. J. . The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites *Express Polymer Letters*. 2007. V. 1. № 5. pp. 253–273.
2. Krychkov V. A. , Krychkov M. V. , Vymorkov N. V., Portnova Y. M. , Bushansky N. V., Bushansky S. N. Preparation of polymeric nanocomposites with using granulated multilayer carbon nanotubes. *COMPOSITES and NANOSTRUCTURES*, v, 6, № 4, 2014, pp. 223-229.
3. Gureev G.M., Chursova L.V., O. A. Komarov, Gureeva A. G. Structural carbon fiber modified with nanoparticles. Appendix to the journal . *Aviation materials and technologies*. М.: ВИАМ. 2012. P. 277-286
4. Inam F., Wong D.W.Y., Kuwata M., Peijs T. Multiscale hybrid micronanocomposites based on carbon nanotubes and carbon fibers. *J. of nanomaterials*. 2010. P. 453420–453431.

Сведения об авторах:

Крючков Виктор Алексеевич¹: старший научный сотрудник ИНПГ РАН, Москва, Россия, kruchkov06@mail.ru, м. тел. +7 910 5459759, раб. т. 8(495)1355455.

Крючков Максим Викторович: канд. хим. наук, научный сотрудник Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия, mail-mk@mail.ru, тел. +7 916 9598575.

Бушанский Николай Владимирович: директор ООО «Композит-ПРО», Обнинск, Калужская обл., Россия, compozit-pro@mail.ru, 8 (48439) 6-72-73, +7 910-914-23-76.

Бушанский Степан Николаевич: главный технолог ООО «Композит-ПРО». Обнинск, Калужская обл., Россия, compozit-pro@mail.ru, 8 (48439) 6-72-73.

Выморков Николай Владимирович: главный технолог НПК «Композит» ОАО ОНПП «Технология», Обнинск, Калужская обл., Россия, vumorkov@mail.ru, (48439) 4-23-95, +7910-913-62-90.

Портнова Яна Мячеславовна: ведущий инженер - технолог НПК «Композит» ОАО ОНПП «Технология», Обнинск, Калужская обл., Россия, kiam63@mail.ru, 8(48439) 7-05-55, +7 910-540-72-14.

Плясункова Лариса Александровна: канд. техн. наук, старший научный сотрудник НПК «РПО» ОАО «Технология», Обнинск, Калужская обл., Россия, plyasunkova@mail.ru, 8(48439) 96522; +7 905-642-65-43.

¹ Контактное лицо