

## УПРОЧНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ФТОРИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

<sup>1</sup>Ткачев А.Г., <sup>2</sup>Харитонов А.П., <sup>2</sup>Симбирцева Г.В., <sup>2</sup>Харитонова Л.Н., <sup>1</sup>Блохин А.Н.,  
<sup>1</sup>Дьячкова Т.П., <sup>1</sup>Дружинина В.Н., <sup>3</sup>Максимкин А.В., <sup>3</sup>Чуков Д.И., <sup>3</sup>Чердынцев В.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, Россия (392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106), e-mail: [nanotam@yandex.ru](mailto:nanotam@yandex.ru).

<sup>2</sup>ФИИЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, Москва, Россия (142432, Московская область, г. Черногловка, просп. Акад. Семенова, 1/10), e-mail: [khariton@binep.ac.ru](mailto:khariton@binep.ac.ru).

<sup>3</sup>НИТУ «МИСЦ», Москва, Россия (119991, г. Москва, Ленинский просп., 6), e-mail: [aleksey\\_maksimkin@mail.ru](mailto:aleksey_maksimkin@mail.ru)

Исследовано влияние исходных и модифицированных прямым фторированием углеродных нанотрубок (УНТ) «Таунит-М» на термическую стабильность, температуру стеклования и механизм разрушения эпоксидных композитов. Использование углеродных нанотрубок приводит к существенному возрастанию прочности композитов на разрыв и изгиб по сравнению с ненаполненными матрицами. При введении 0,1% фторированных УНТ прочность на изгиб возрастает на 35% и достигает величины  $89,6 \pm 4,1$  МПа. Прочность на изгиб достигает 199,7 МПа, что на 58% больше прочности ненаполненного композита. Большая эффективность фторированных УНТ по сравнению с исходными подтверждается данными фрактографии разрушения композитов. Благодаря наличию функциональных групп на поверхности происходит возрастание адгезионного взаимодействия углеродных нанотрубок с полимерными цепями матрицы, что проявляется и в увеличении температуры стеклования композитов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, функционализация, прямое фторирование, фрактография, композиты, механические свойства.

## REINFORCEMENT OF EPOXY MATERIALS WITH FLUORINATED CARBON NANOTUBES

<sup>1</sup>Tkachev A.G., <sup>2</sup>Kharitonov A.P., <sup>2</sup>Simbirtseva G.V., <sup>2</sup>Kharitonova L.N., <sup>1</sup>Blohin A.N.,  
<sup>1</sup>Dyachkova T.P., <sup>1</sup>Druzhinina V.N., <sup>3</sup>Maksimkin A.V., <sup>3</sup>Chukov D.I., <sup>2</sup>Cherdyntsev V.V.

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, Russia (392000, Tambov, Sovetskaya street, 106), e-mail: [nanotam@yandex.ru](mailto:nanotam@yandex.ru).

<sup>2</sup>The Federal State Organization Science Institute of Energy Problems of Chemical Physics named by V.L. Tal'roze Russian Academy of Science, Moscow, Russia (142432, Moscow region, Chernogolovka, ave. Acad. Semenova, 1/10), e-mail: [khariton@binep.ac.ru](mailto:khariton@binep.ac.ru).

<sup>3</sup>National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia (119991, Moscow, Leninsky ave., 6), e-mail: [aleksey\\_maksimkin@mail.ru](mailto:aleksey_maksimkin@mail.ru)

The influence of raw and directly fluorinated carbon nanotubes (CNTs) "Taunit-M" on the thermal stability, glass transition temperature and fracture mechanism of epoxy composites was studied. Using of carbon nanotubes leads to substantial increase in tear and flexural strength of the composites as compared with unfilled matrix. Addition of 0.1 % fluorinated CNTs increases flexural strength by 35%, it reaches  $89.6 \pm 4.1$  MPa. The flexural strength of filled composites reaches 199.7 MPa, which is 58 % greater than strength of the unfilled composite. Greater efficiency of fluorinated CNTs compared to pristine ones was confirmed by fractography study of fracture of composites. Due to the presence of surface functional groups adhesion of carbon nanotubes with polymer matrix is improved, which results in the glass transition temperature increase of composites filled with fluorinated CNTs.

Keywords: carbon nanotubes, functionalization, direct fluorination, fractography, composites, mechanical properties.

### Введение

Благодаря высокой удельной поверхности, термостабильности и превосходным механическим характеристикам углеродные наноматериалы (нанотрубки, нановолокна, графены) имеют перспективы широкого применения в составе облегченных полимерных композитов для авиа- и автомобилестроения, упаковки продуктов питания и лекарств [2].

Однако ожидаемый полезный эффект часто на порядки превосходит реально наблюдаемый на практике. Это связано с малой величиной адгезии углеродных наноматериалов к полимерным матрицам и их склонностью к агломерации [5]. Для повышения сродства к полимерным матрицам и улучшения диспергируемости поверхность углеродных наноматериалов подвергают химическому модифицированию различными методами (окисление, аминирование, плазменная обработка и т.п.). Одним из наиболее перспективных методов поверхностного модифицирования углеродных наноматериалов является прямое фторирование, под которым подразумевается воздействие газовых смесей фтора при температурах от комнатной до 400-500 °С. Показано, что фторирование приводит к улучшению растворимости углеродных нанотрубок (УНТ) в различных растворителях [7], к однородному диспергированию в полимерных матрицах и, как следствие, к повышению прочности на разрыв и модуля Юнга композитов по сравнению с использованием немодифицированных УНТ [3; 4; 6; 8].

Следует ожидать, что фторированные многослойные УНТ также должны оказывать положительное действие на прочность, износостойкость и термостойкость полимерных материалов. В настоящем сообщении представлены результаты исследований по влиянию нативных (немодифицированных) и подвергнутых прямому фторированию многослойных углеродных нанотрубок на механические характеристики и термостабильность эпоксидных композитов.

#### **Объекты и методы исследования**

В качестве эпоксидного связующего использована эпоксидно-диановая смола ЭД-22 (ОКП 22 2511, ГОСТ 10587-84). Модифицирующей добавкой к композитам являлись углеродные нанотрубки «Таунит-М» (производство ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) с наружным диаметром 8-15 нм, внутренним диаметром 4-8 нм, длиной более 2 мкм, с общим содержанием примесей не более 1 мас. %.

Фторирование УНТ проводилось в стальном реакторе при давлении газообразного фтора от 0.7 до 1 атм при температурах от 100 до 250 °С. Фтор вводился в предварительно нагретый реактор. Давление фтора в реакторе контролировалось по манометру.

Введение УНТ в эпоксидную матрицу осуществлялось на трехвалковой мельнице «ЕХАКТ 80Е» с последующим воздействием ультразвуком на установке ИЛ100-6/4. Связующее смешивалось с отвердителем горячего отверждения «Полиам-Б10», вакуумировалось, формовалось в готовые формы, потом еще раз вакуумировалось в формах и подвергалось ступенчатому отверждению в сушильном шкафу в течение 5 часов. После чего готовые образцы извлекались из форм.

Испытания образцов на прочность на разрыв и на изгиб проводились на универсальной испытательной машине Testometric M350-5AT при скорости испытания при разрыве 50 мм/мин., при изгибе 20 мм/мин.

Фрактография поверхности композитов осуществлялась на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для стекания заряда исследуемая поверхность (торец разрыва после проведения механических испытаний образцов) покрывалась слоем платины толщиной 10-20 нм на установке магнетронного напыления JFC-1600.

Термогравиметрический анализ проводился с использованием системы TA Instruments Q600. Нагрев образцов проводился в атмосфере аргона и воздуха, со скоростью 10 °С/мин от комнатной температуры до 1000 °С. Для проведения дифференциальной сканирующей калориметрии использован калориметр NETZSCH DSC204F1 и STA 449F3 Jupiter (Netzsch). Исследования проводились при нагреве от 35 до 420 °С со скоростью нагревания 10 °С/мин в токе аргона.

### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

#### *Фрактография поверхности разрушения композитов*

Эпоксидная смола является довольно хрупким полимерным материалом, поэтому её разрушение инициируется локализацией напряжений на поверхности или в объёме образца. Этими местами являются дефекты, которые могли образоваться в процессе формования образца, например поры. В процессе нагружения материала напряжения локализуются в местах дефектов, и при превышении этих напряжений происходит образование и рост магистральной трещины, которая в конечном итоге приводит к его разрушению. Фрактография разрушения образцов эпоксидной смолы (рис. 1) характеризуется довольно гладкой поверхностью разрушения, что говорит о низкой способности к трещиностойкости. Разрушение материала происходит с зарождения трещины с поверхности образца (рис. 1а). Начальный участок распространения трещины характеризуется гладкой поверхностью, с постепенным увеличением её шероховатости. В месте зарождения трещины (в начальный момент роста) материал обладает низкой трещиностойкостью, а увеличение шероховатости свидетельствует о большей доли диссипации энергии материалом. Это подтверждается и явно выраженной текстурой расходящихся «лучей» от центра зарождения трещины. Различная скорость роста напряжений в образце может являться причиной описываемого явления. В начальный момент разрушения скорость нарастания напряжений в локализованном дефекте при разрушении очень велика. По мере распространения разрушающих напряжений в тело материала их скорость падает, и материал по-другому

начинает реагировать на нагрузку. Более детальное рассмотрение шероховатой поверхности разрушения позволяет видеть, что она имеет «чешуйчатое» строение.

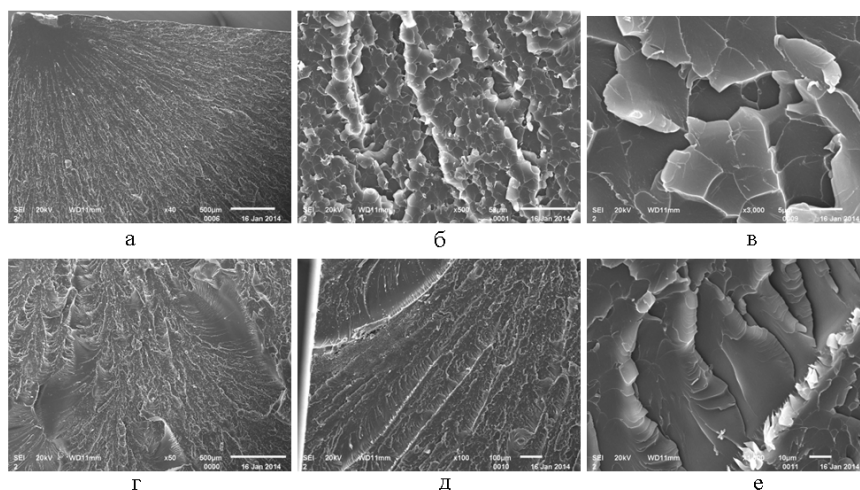


Рис. 1. Поверхность разрушения (а, б, в) и локальные места течения (г, д, е) ненаполненной эпоксидной матрицы. Масштаб: 500 (а, г), 100 (д), 50 (б), 10 (е) и 5 (в) мкм.

Помимо хрупкого разрушения с образованием многочисленных чешуек, в эпоксидном композите (ЭК) присутствуют локальные области, свидетельствующие о течении материала в процессе его разрушения. Возможно, эти локальные места имеют более низкую плотностью шивок олигомеров эпоксидных групп между собой, в результате чего они обладают большей пластичностью.

Механизм разрушения композиционного материала, содержащего 0.1% нативных УНТ (ЭК+0.1% УНТ), аналогичен механизму разрушения ненаполненной эпоксидной смолы (рис. 2). На поверхности «чешуек» имеется рельеф. Более детальное рассмотрение «чешуйчатой» поверхности композиционного материала ЭК+0.1%ТМ позволяет наблюдать «нитевидный» рельеф. Можно предположить, что этот рельеф образован УНТ, покрытыми слоем эпоксидной смолы. Отдельно «торчащие» нанотрубки на поверхности разрушения композита не обнаружены.

В композиционном материале ЭК+0.1%ТМ области разрушения, характеризующиеся течением материала, выражены значительно интенсивнее (рис. 2 г, д, е), чем в исходном ЭК. Причем в некоторых местах пластического разрушения наблюдаются ярко выраженные волокнистые структуры, которые образуются вследствие интенсивного вытягивания полимерной матрицы. Увеличение пластичности эпоксидной смолы может быть объяснено, если рассмотреть УНТ как твердофазный отвердитель [1]. В этом случае в приграничной области УНТ и эпоксидной смолы образуется меньшее (по сравнению с объемом смолы) количество шивок, и следовательно, эта область будет обладать большей подвижностью.

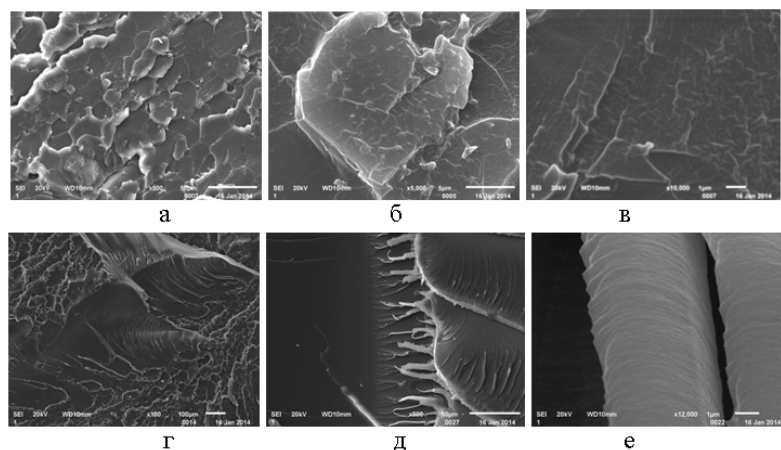


Рис. 2. Поверхность разрушения (а, б, в) и локальные места течения (г, д, е) композиционного материала ЭК+0.1% УНТ. Масштаб: 100 (г), 50 (а, д), 5 (б) и 1 (в, е) мкм.

На рисунке 3 представлена поверхность разрушения композиционного материала, модифицированного фторированными углеродными нанотрубками (ЭК + 0.1% ф-УНТ). Зарождение трещины в этом материале происходит, аналогично двум вышерассмотренным композитам, с поверхности образца. Но поверхность разрушения образца имеет смешанный тип разрушения. В образце появляется очень большая доля пластического разрушения. Границы «чешуек» становятся размытыми, размер их увеличивается. Увеличение доли пластической деформации композиционного материала подтверждает гипотезу о возможности участия ф-УНТ в роли твердофазного отвердителя. Это может быть связано с функционализацией поверхности УНТ, в результате которой образуется плотная сетка сшивок вокруг нанотрубки с олигомерами эпоксидных групп. Всё это снижает пластичность эпоксидной смолы по сравнению с эпоксидной смолой, содержащей нефункционализированные нанотрубки.

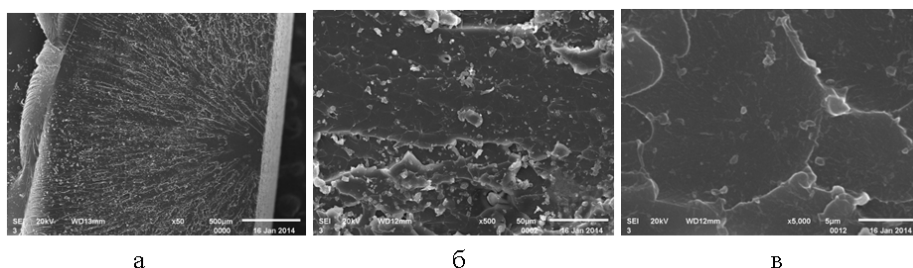


Рис. 3. Поверхность разрушения композиционного материала ЭК+0.1% ф-УНТ. Масштаб (слева направо): 500, 50 и 5 мкм

#### *ТГА и ДСК композитов.*

На рис. 4 приведены данные ТГА ненаполненных композитов и композитов с добавкой исходных и фторированных УНТ. Образцы с добавкой немодифицированных УНТ имеют несколько лучшую термостабильность среди остальных образцов при температурах свыше 300 °С, однако при этих температурах композиты теряют свыше 25% своей массы и едва ли

могут сохранять свои прочностные свойства. Образцы композитов с добавкой УНТ, обработанных фтором при 150 °С, обладают практически такой же термостабильностью, как и неупрочненные композиты. Следовательно, добавки фторированных УНТ не ухудшают термостабильность композитов.

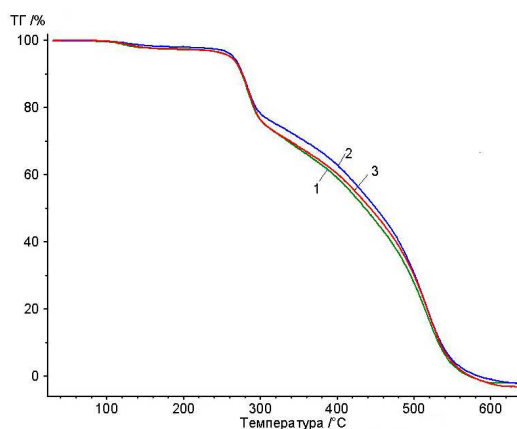


Рис. 4. ТГА-кривые образцов ЭК (1), ЭК + 0.1% УНТ (2) и ЭК + 0.1% ф-УНТ (3).

ДСК кривые для композиционных материалов демонстрируют переход образцов через температуру стеклования (рис. 5). На всех кривых переход материала через температуру стеклования происходит не в точке, а в некотором диапазоне температур. Поэтому за температуру стеклования материала была взята середина изгиба на кривой. При использовании фторированных УНТ наблюдается увеличение температуры стеклования по сравнению с ненаполненной матрицей ЭК. В литературных источниках отмечается, что присутствие УНТ в эпоксидной смоле способствует более высокой конверсии и, следовательно, позволяет получить более совершенную сетку химических сшивок, чем в системах без УНТ [1; 9]. Поэтому такие композиты имеют более высокую температуру стеклования.

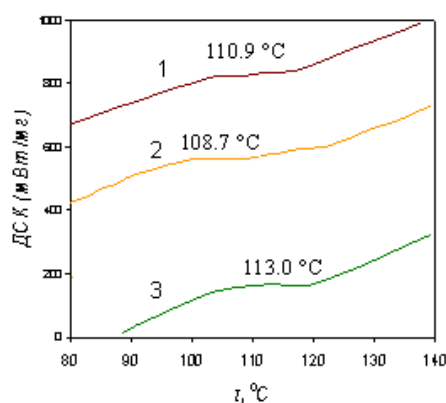


Рис. 5. Данные ДСК для определения температуры стеклования композитов: 1 – ЭК; 2 – ЭК + 0.1% УНТ; 3 – ЭК + 0.1% ф-УНТ.

При введении 0.1 мас. % ф-УНТ прочность на разрыв достигает максимального значения  $89.6 \pm 4.1$  МПа (для эпоксидной композиции без УНТ прочность на разрыв равна  $66.1 \pm 2.4$  МПа) и превосходит значения для композита без УНТ на 35%. Прочность на разрыв при введении немодифицированных УНТ возрастает с увеличением содержания УНТ от 0.1 до 0.5 мас.% до  $84 \pm 2.3$  МПа, однако остается меньше максимально достигнутого значения для композита с 0.1 мас % ф-УНТ. Модуль Юнга для композита с добавкой 0.1 мас. % ф-УНТ также достигает максимального среди всех исследованных композитов значения  $1644 \pm 76$  МПа, превышая значение для композита без добавок на 30%.

Таким образом, фторированные УНТ более эффективны для улучшения прочности композита на изгиб.

### **Выводы**

1. Введение как немодифицированных, так и фторированных УНТ в состав полимерной матрицы не приводит к ухудшению термостабильности композитов вплоть до температуры 300 °С.
2. Введение фторированных УНТ «Таунит-М» в состав композита приводит к повышению температуры стеклования по сравнению с ненаполненным композитом.
3. Исследовано влияние нативных и фторированных УНТ типа «Таунит-М» на фрактографию поверхности разрушения композитов (текстура поверхности разрыва).
4. Показано, что использование немодифицированных и фторированных УНТ типа «Таунит-М» в качестве наполнителей полимерных композитов на основе эпоксидной смолы ЭД-22 приводит к существенному, по сравнению с ненаполненными композитами, возрастанию прочности на разрыв и на изгиб.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 13-03-12086-офи\_м.*

### **Список литературы**

1. Каблов Е.Н. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков // Российские нанотехнологии. - 2012. - Т. 8. - Вып. 3-4. - С. 24-42.
2. Davis D.C. Improvement in Mechanical Properties for a Carbon Fiber Epoxy Composite Laminate due to Nanotube Science and Technology / D.C. Davis, J.W. Wilkerson, J. Zhu, D.O.O. Ayewah // Composite Structures. - 2010. - Vol. 92. - P. 2653-2662.

3. Geng H. Fabrication and Properties of Composites of Poly(ethylene oxide) and Functionalized Carbon Nanotubes / H. Geng, R. Rosen, B. Zheng, H. Shimoda, L. Fleming, J. Liu, O. Zhou // *Advanced Materials*. - 2002. - Vol. 14. - P. 1387-1390.
4. Lee Y.-S. Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes / Y.-S. Lee, T.H. Cho, B.K. Lee, J.S. Rho, K.H. An, Y.H. Lee // *J. Fluorine Chem.* - 2003. - Vol. 120. - P. 99-104.
5. Liu L.Q. Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes / L.Q. Liu, H.D. Wagner // *Comp. Sci. Techn.* - 2005. - Vol. 65. - P. 1861-1868.
6. McIntosh D. Nanocomposite fiber systems processed from fluorinated single-walled carbon nanotubes and a polypropylene matrix / D. McIntosh, V.N. Khabashesku, E.V. Barrera // *Chem. Mater.* - 2006. - Vol. 18. - P. 4561-4569.
7. Mickelson T. Solvation of Fluorinated Single-Wall Carbon Nanotubes in Alcohol Solvents / T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave // *J. Phys. Chem. B*. - 1999. - Vol. 103. - P. 4318.
8. Rangari V.K. Alignment of carbon nanotubes and reinforcing effects in nylon-6 polymer composite fibers / V.K. Rangari, M. Yousuf, S. Jeelani, M.X. Pulikkathara, V.N. Khabashesku // *Nanotechnology*. - 2008. - Vol. 19. - P. 245703.
9. Yang Z. Effect of matrix glass transition on reinforcement efficiency of epoxy-matrix composites with single walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes, carbon nanofibers and graphite / Z. Yang, K. McElrath, J. Bahr, N. A. D'Souza // *Composites: Part B*. - 2012. - Vol. 43. - P. 2079-2089.

**Рецензенты:**

Гатапова Н.Ц., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технологические процессы и аппараты» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов;

Нагорнов С.А., д.т.н., профессор, зам. директора по научной работе ГНУ ВИИТИН, г.Тамбов.