

УДК 678.8

С.В. Кондрашов¹, К.А. Шайкеев¹, О.В. Попков¹, Л.В. Соловьянчик¹**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ С УНТ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-8-8

Представлен литературный обзор по исследованиям физико-механических свойств полимерных нанокompозитов с углеродными нанотрубками (УНТ).

Описана модель системы полимер/УНТ с использованием метода Мори–Танака. Показано, что физико-механические характеристики нанокompозитов с УНТ в большей степени определяются распределением УНТ в полимерной матрице, нежели характеристиками самих нанотрубок.

Подробно рассмотрены системы УНТ с полиамидом и поликарбонатом. Приведены данные по влиянию размеров включений на физико-механические свойства нанокompозитов, получаемых смешением в расплаве.

Представлены данные по модификации эпоксидных связующих с помощью УНТ. Показано влияние нанотрубок на степень конверсии при отверждении эпоксидных композиций, температуру стеклования нанокompозита, изменение структуры матрицы в «пограничном» слое с УНТ. Рассмотрено влияние функционализированных различными группами УНТ и нефункционализированных нанотрубок на физико-механические свойства эпоксинанокompозитов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15 «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»)[1].

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полимерные матрицы, эпоксидные связующие, композиционные материалы.

A review of publications on polymer CNT nanocomposites mechanical properties is presented.

A model of the polymer-CNT system using the Mori–Tanaka method is described. Mechanical properties of CNT- nanocomposites are shown to be mainly defined by the CNT distribution within the polymer matrix, not the intrinsic properties of nanotubes.

CNT-containing systems based on polyamide and polycarbonate are thoroughly reviewed. Data on the effect of impurities size on mechanical properties of nanocomposites prepared by melt blending are provided.

Data on the effect of CNTs on epoxy binders are provided. Nanotubes are shown to affect the degree of conversion during epoxy composite curing, nanocomposite glass point and matrix structure at the boundary layer near CNTs. Effect of functionalized and non-functionalized CNTs on mechanical properties of epoxy nanocomposites is considered.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 15 « Nanostructured, amorphous materials and coatings» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: carbon nanotubes, polymer matrices, epoxy binders, composite materials.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

С момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) С. Иидзимой в 1991 г. [2] многие исследования были посвящены изучению свойств самих УНТ, а также возможностям применения их как наноструктурированных наполнителей для композиционных материалов. УНТ являются перспективными нанонаполнителями для полимерных матриц благодаря уникальным механическим свойствам, таким как высокая прочность и жесткость, огромное аспектное соотношение (отношение длины к диаметру) [3]. Следует отметить также такие важные свойства УНТ, как высокие электрическая и термическая проводимости, низкая плотность.

Задача создания новых материалов, сочетающих конструкционные и функциональные свойства, является в настоящее время одной из наиболее приоритетных [1, 4–10]. В этой связи создание новых материалов с УНТ, обладающих наряду с выдающимися механическими свойствами также и функциональными, представляется перспективным направлением материаловедения.

В данном обзоре представлены результаты работ, посвященных исследованиям физико-механических свойств нанокompозитов с УНТ.

Теоретические оценки

Условием эффективного армирования полимерной матрицы дискретным волокном является использование волокон с длиной, превышающей критическую длину $L_{кр}$, которая определяется из условия того, что при осевом растяжении элементарного объема «волокно–матрица» в средней части отрезка волокна его прочность при растяжении равна сдвиговой адгезионной прочности на границе раздела [11]. Исходя из равенства сил в средней части волокна при $L_{кр}$ можно получить выражение для аспектного соотношения $L_{кр}/d$ (где в данном случае d – диаметр УНТ), при котором достигается наиболее эффективный перенос нагрузки по волокну:

$$L_{кр}/d = \sigma_b / 2\sigma_a,$$

где σ_b и σ_a – пределы прочности волокна и адгезионной прочности на границе соответственно.

Полагая $\sigma_b = 63$ ГПа, а $\sigma_a = 47$ МПа [12], можно получить оценку величины $L_{кр}/d \geq 670$.

Более точное значение аспектного соотношения было получено авторами работы [13], которые учли наличие в УНТ полости и показали, что в предположении о величине адгезионной прочности на границе раздела, равной 50 МПа, отношение длины к диаметру УНТ, при котором нагрузка эффективно переносится, составляет >400 .

В работе [14] авторы использовали метод Мори–Танака для расчета модуля упругости нанокompозита системы УНТ/полистирол, как для прямых, так и для «волнистых» УНТ, изотропно и равномерно распределенных в объеме нанокompозита (рис. 1). Видно, что расчетное значение величины модуля упругости (даже с учетом «волнистости» нанотрубок) существенным образом отличается от экспериментальных данных [15].

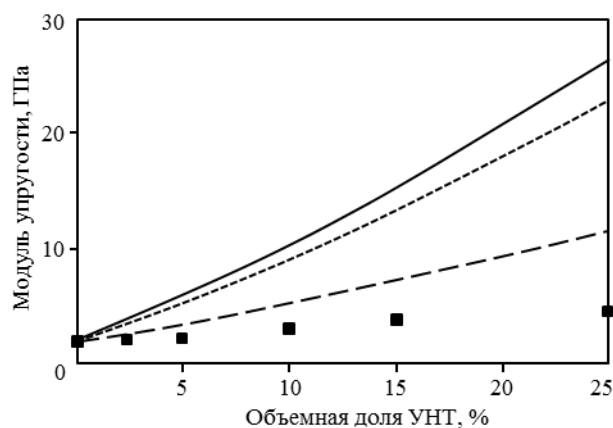


Рис. 1. Зависимость модуля упругости нанокompозита на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и полистирола от объемной доли нанотрубок с 3D-ориентацией (■ – экспериментальные значения): — прямые УНТ; волнистые УНТ при меньшей (---) и большей волнистости (- -)

Для устранения этого различия авторы работы [16] наряду с «волнистостью» включили в анализ возможность частичной агломерации УНТ. Предполагая, что каждое включение находится в поле напряжений, соответствующему среднему полю напряжений в матрице (метод Мори–Танака [17]), авторы показали, что в случае наполнителя, ориентированного хаотическим образом, «волнистость» УНТ не оказывает влияния на величину модуля упругости. В этом случае фактором, который определяет физико-механические свойства нанокompозита, является агрегация УНТ. Авторы предположили, что часть УНТ локализована в агломератах, а другая часть равномерно распределена по объему матрицы. В этом случае общий объем нанонаполнителя V_r равен:

$$V_r = V_r^{\text{inclusion}} + V_r^m,$$

где $V_r^{\text{inclusion}}$ и V_r^m – соответственно объемы УНТ, которые сосредоточены в агломератах и равномерно распределены по объему нанокompозита (рис. 2).

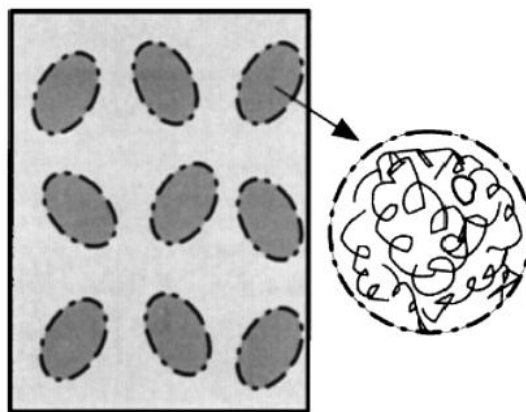


Рис 2. Распределение УНТ по объему композита (серым цветом показаны области, в которых УНТ распределены равномерно)

Для характеристики агрегации авторы ввели два параметра ζ и ξ :

$$\xi = \frac{V^{\text{inclusion}}}{V}; \quad \zeta = \frac{V_r^{\text{inclusion}}}{V_r},$$

где $V^{\text{inclusion}}$ – объем агрегатов; V – объем нанокompозита.

В случае, когда величина $\zeta=1$ – все УНТ сосредоточены в агрегатах, равенство $\xi=1$ означает, что УНТ равномерно распределены по объему нанокompозита. На рис. 3, *а* приведены зависимости величины модуля упругости от величины ξ для различных концентраций УНТ (c_r) при параметре $\zeta=1$. Видно, что с уменьшением величины ξ величина модуля упругости быстро падает, и при $\xi \leq 0,6$ добавки УНТ не приводят к какому-либо заметному эффекту.

На рис. 3, *б* представлена зависимость модуля упругости от величины параметра ζ в более общем случае, когда УНТ частично распределены равномерно в матрице, а частично – в агрегатах (величина параметра $\xi=0,5$). Из приведенных данных следует, что с увеличением количества УНТ, находящихся в агрегатах, величина модуля резко уменьшается.

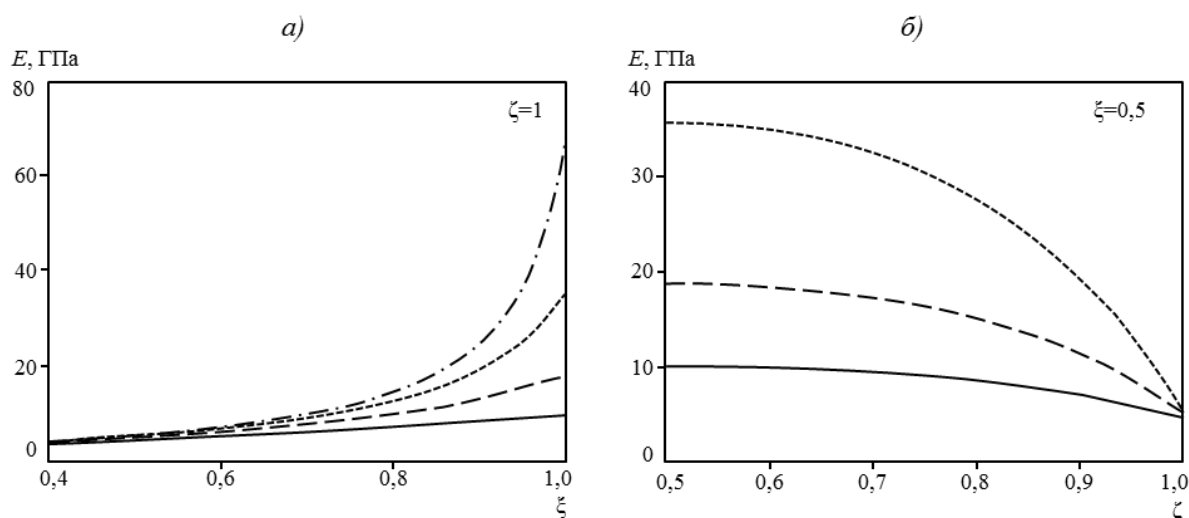


Рис. 3. Зависимость величины модуля упругости E от параметров ξ (*а*) и ζ (*б*) при концентрации УНТ: 0,05(—); 0,1 (---); 0,2 (— · —) и 0,4% (— · —)

Таким образом, на основании приведенных расчетов можно сделать вывод о том, что физико-механические характеристики нанокompозитов с УНТ определяются не только характеристиками индивидуальных УНТ, но и в большей мере характером их распределения в матрице.

Физико-механические свойства нанокompозитов, полученных способом смешения в расплаве

Рассмотрим влияние на физико-механические свойства нанокompозитов с УНТ способов их получения.

Наибольший интерес исследователей вызывают нанокompозиты на основе поликарбоната (ПК) и полиамида (ПА), которые широко используются в качестве конструкционных материалов в современном машиностроении. Эти материалы являются термопластами и могут быть переработаны в изделия методом экструзии расплавов.

Авторы ряда работ [18–20] исследовали влияние технологических параметров на равномерность распределения нанотрубок по объему нанокompозита.

В работе [18] для смешения ПК с УНТ был использован двухшнековый лабораторный миниэкструдер Dasa Microcompounder (фирма Dasa Instruments, США). Показано, что наилучшая диспергируемость УНТ достигается при относительно низких температурах смешения. С увеличением температуры расплава степень индивидуализации УНТ уменьшается, что связано с процессами их вторичной реагрегации. Установлено

также, что на размер агрегатов в нанокompозите влияют морфологические особенности УНТ, в частности их «спутанность» между собой.

Авторы работы [19] использовали для характеристики степени равномерности распределения УНТ два параметра:

- относительную площадь агрегатов в поле зрения микроскопа – A , %;
- эквивалентный размер включения (диаметр круглого включения с площадью, равной включению неправильной формы).

Для смешения компонентов использовали двухшнековый экструдер с модульной конструкцией шнеков, что позволило изменять их конфигурацию и отношение длины шнека к диаметру. Видно (рис. 4), что размер агрегатов уменьшается с увеличением скорости вращения шнеков, однако относительная площадь, которую они занимают, при этом возрастает. Уменьшение скорости экструдирования приводит к уменьшению относительной площади, однако максимум распределения агрегатов по размеру сдвигается в сторону бóльших размеров. Существенного уменьшения относительной площади агрегатов можно добиться путем увеличением отношения длины шнека к его диаметру. При любом выбранном режиме смешения в объеме нанокompозита имеются включения диаметром 30–70 мкм, которые занимают от 0,5 до 1,5% площади шлифа нанокompозита.

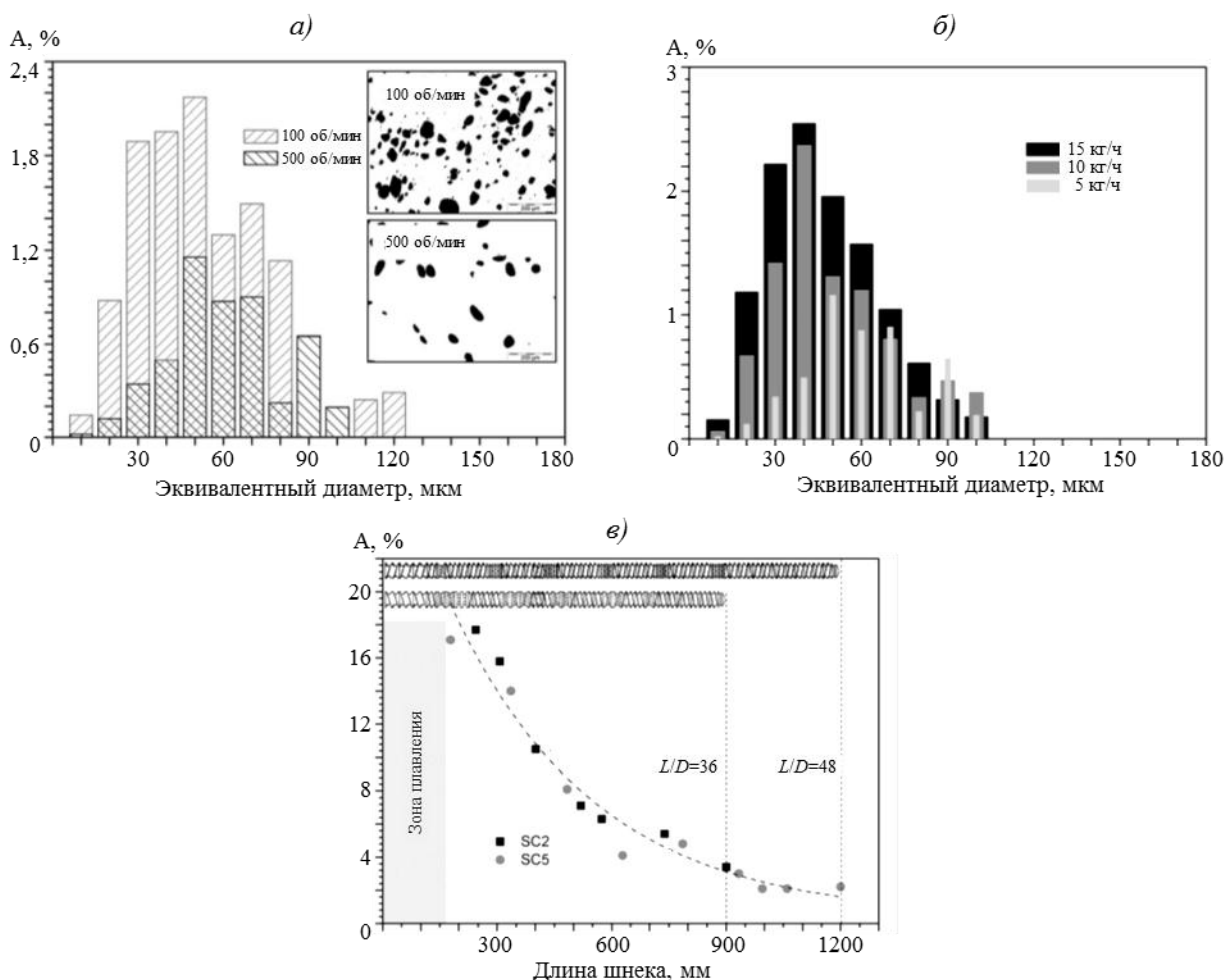


Рис. 4. Зависимость величины относительной площади агрегатов A и их эквивалентного размера от скорости вращения шнеков (а), производительности (б) и длины зоны смешения (в; L/D – отношение длины двухшнекового экструдера к диаметру; SC2 и SC5 – различные конфигурации шнеков)

На основании приведенных данных авторы работы [20] показали, что величина относительной площади агрегатов из УНТ, оставшихся после смешения в двухшнековом экструдере, определяется произведением сдвигового напряжения на время смешения.

Авторы работы [21] получали наноккомпозит ПК/УНТ в две стадии: на первой стадии с использованием двухшнекового экструдера (отношение $L/D=30$) был приготовлен суперконцентрат, содержащий 20% УНТ, на второй стадии суперконцентрат был повторно переработан в готовый наноккомпозит с необходимой степенью разбавления. Физико-механические характеристики полученных образцов приведены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации УНТ приводит к увеличению модуля упругости, которое сопровождается падением относительного удлинения при разрыве, что приводит к снижению прочности наноккомпозита.

Замедлить отрицательную тенденцию по увеличению хрупкости наноккомпозитов можно, если после двухшнекового экструдера получать образцы наноккомпозита с использованием микроинжекторов расплава, которые позволяют уменьшить размер агломератов, содержащих УНТ.

Таблица 1

Физико-механические характеристики наноккомпозитов на основе поликарбоната и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)

Литературный источник	Концентрация МУНТ, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение, %	
				при растяжении	при максимальной нагрузке
[21]	0	60,8	2,4	105	–
	1	63,6	2,5	39,75	–
	3	54,8	2,6	4,087	–
	5	43,3	2,8	1,96	–
	8	25,5	4,2	1,013	–
[22]	0	62	2,3	–	6,2
	3	68	2,6	–	5,6
	5	70	2,8	–	4,5
[23]	0	87,7	2,5	–	6,21
	2	38,6	2,2	–	1,83
	5	24,2	2,4	–	1,03
[24]	0	59	2,0	>100	6,5
	2	67	2,6	80	6,5
	5	70	3,3	25	4,8
	2*	69	2,8	50	5,0
	5*	78	3,8	10	4,0
[25]	0	55	1,4	7,0	–
	2	65	1,7	9,3	–
	5	–	1,9	2,3	–

* Функционализированные МУНТ.

Авторы работы [22] для приготовления образцов наноккомпозита ПК/УНТ использовали комбинацию двухшнекового экструдера (отношение $L/D=52$) с последующей инъекцией расплава в форму. Полученные физико-механические характеристики приведены в табл. 1. За счет уменьшения размера включений до 10–20 мкм (рис. 5, а) использованный способ позволил увеличить прочность наноккомпозита и величину модуля упругости при растяжении на 12 и 23% соответственно по сравнению с исходным материалом при концентрации МУНТ 5%.

Стоит отметить, что использование описанной методики приготовления наноккомпозитов не всегда приводит к положительным результатам. Так, в работе [23] пока-

зано, что рассмотренный способ позволил получить лишь наноккомпозит с существенно большим размером включений (рис. 5, б, в). Если считать, что оборудование, использованное авторами этих двух работ имело сопоставимые технические характеристики, то различие между ними заключалось в использовании различных типов нанонаполнителя компании Nanocyl S.A. (Бельгия): если авторы работы [22] использовали УНТ марки Nanocyl NC7000, то в работе [23] использовался 15%-ный суперконцентрат УНТ/ПК марки Plasticyl PC1501. Вероятно, во втором случае различие в размере включений привело к существенному падению физико-механических характеристик (табл. 1).

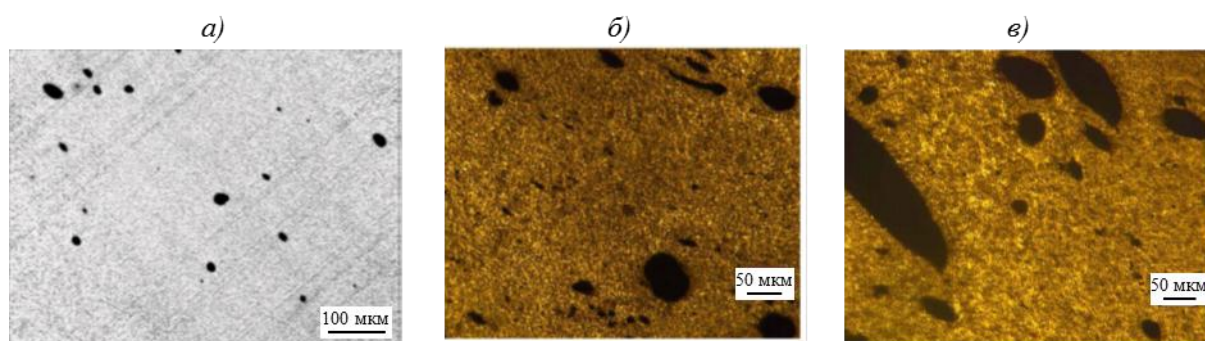


Рис. 5. Оптические микрофотографии срезов наноккомпозитов на основе поликарбоната и многостенных углеродных нанотрубок с концентрацией 5% при:

a – инъекции расплава [22]; *б* – микроинъекции расплава [23]; *в* – прессовании [23]

Другим способом получения наноккомпозитов с высоким уровнем физико-механических свойств с использованием только лишь двухшнекового экструдера является предварительное получение наноккомпозита по растворной технологии.

Авторы работы [24] готовили наноккомпозит ПК/УНТ способом совместного диспергирования ультразвуком УНТ (в том числе и функционализированные эпоксидными группами – ФМУНТ) и поликарбоната в тетрагидрофуране. В полученную дисперсию добавляли метанол, полученный осадок сушили в вакууме, а затем перерабатывали с использованием двухшнекового экструдера. Физико-механические характеристики полученного наноккомпозита приведены в табл. 1. В этом случае наблюдается более существенное изменение значений механических свойств по сравнению с образцами, полученными в работе [22], – величины модуля упругости и прочности наноккомпозита увеличиваются на 65 и 18% соответственно.

Возможной причиной наблюдаемого эффекта является изменение структуры полимерной матрицы, которое инициируется УНТ. Об этом свидетельствует повышение температуры стеклования образцов наноккомпозитов, полученных по растворной технологии с последующим горячим прессованием, – на 3–5°C [25]. Существенно меньшие удлинения образцов наноккомпозита, полученные в этой работе, можно объяснить увеличением размера включений, вызванных реагрегацией в процессе прессования.

Возможность изменения структуры ПК при его диспергировании совместно с УНТ доказана автором работы [26], который методом РФА установил повышение степени кристалличности пленки наноккомпозита ПК/УНТ, полученной из дисперсии УНТ в хлороформе, с 10^{-4} до 0,01% при концентрации УНТ 0,1%.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для наноккомпозитов ПА/УНТ. Авторы работы [27] получали наноккомпозит ПА/УНТ, используя двухшнековый экструдер (температура смешения 260°C, скорость вращения шнека 200 об/мин с производительностью 5 кг/ч). Расплав инжестировали в форму, нагретую до температуры 70°C.

Физико-механические характеристики полученного композита приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические характеристики нанокомпозитов на основе полиамида и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)

Литературный источник	Параметры приготовления нанокомпозита с помощью двухшнекового экструдера	Концентрация МУНТ, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение при растяжении, %
[27]	Температура 260°C, скорость 200 об/мин, производительность 5 кг/ч	0	–	1,97	105
		0,9	–	2,1	70
		2,7	–	2,2	54
		4,5	–	2,3	49
[28]	Температура 230°C, скорость 50 об/мин, время смешения 25 мин	0	64,8	0,6	352
		1	60,9	0,75	187
		1*	70	0,75	287
[29]	Температура 245–265°C, скорость 50 об/мин+микроинжектор при 210–270°C, давление 10 МПа, температура формы 70°C	0	52	0,59	80
		1	68	0,74	110
		1*	67	0,69	90
[30]	Температура 250°C, скорость 40 об/мин+микроинжектор при 250°C, давление 25 МПа, температура формы 25°C	0	39	1,7	34
		0,5	55,2	2,05	5,5
		1	64,9	2,3	2
		0,5**	68	2,4	2
		0,5***	69,1	2,7	1,5

* Функционализированные МУНТ.

** Функционализированные карбоксильными группами (COOH-МУНТ).

*** Функционализированные аминными группами (N-МУНТ).

Видно, что увеличение концентрации УНТ до 4,5% в составе композита приводит к увеличению модуля упругости на 16% и уменьшению удлинения на 54%. При этом ударная вязкость по Изоду (ГОСТ 19109–84) уменьшается на 51%.

Для увеличения степени диспергирования УНТ в расплаве возможно использовать функционализацию УНТ, например аминными группами (рис. 6) [28]. Для смешения использован двухшнековый экструдер PRISM-TSE-16-TC Brabender при температуре 185–225°C и скорости вращения 30 об/мин.

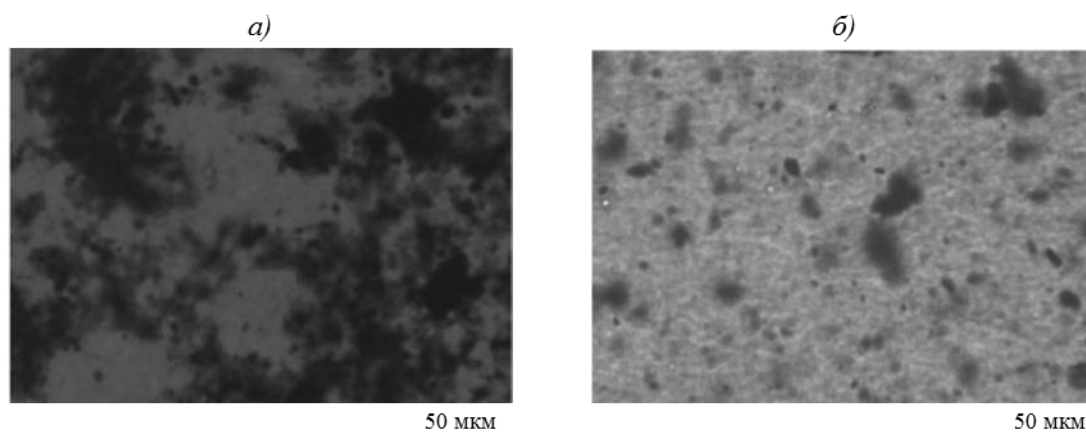


Рис. 6. Распределение нативных (а) и функционализированных аминными группами (б) УНТ в расплаве полиамида

Авторами работы [29] исследованы нанокомпозиты на основе полиамида марки ПА-6 с нативными МУНТ и функционализированными нанотрубками ФМУНТ. Для функционализации использован гексадециламин. Нанокомпозиты получены путем смешения в расплаве с использованием двухшнекового экструдера марки НААКЕ Mini-Labtwin-screwextruder (скорость 50 об/мин) при температуре смешения 230°C и

времени смешения 25 мин. Физико-механические характеристики полученных нанокомпозитов приведены в табл. 2. Видно, что применение УНТ, функционализированных аминными группами, приводит к увеличению модуля упругости на 29% (увеличение модуля упругости с нативными УНТ составляет 24%) и меньшему по сравнению с нативными нанотрубками падению удлинения.

Как и в случае нанокомпозитов на основе ПК, использование микроинжектора расплава после получения гранул с помощью двухшнекового экструдера позволяет изменить тенденцию к уменьшению удлинения образцов нанокомпозита, однако в этом случае результаты модификации могут быть неоднозначны.

Авторы работы [30] для получения нанокомпозита ПА/УНТ (нативные (МУНТ) и функционализированные (ФМУНТ) по реакции циклоприсоединения [31]) использовали двухстадийный метод. Сначала смесь УНТ и полиамида-6 экструдировали с помощью двухшнекового лабораторного мини-экструдера при 245–255°C и скорости 50 об/мин с последующей инъекцией расплава в форму при давлении 240 МПа и температуре 210–245°C. Форму, в которую инжестировали расплав, предварительно разогревали до температуры 100°C. В качестве наполнителя использовали как нативные МУНТ, так и те же УНТ, функционализированные по реакции циклоприсоединения (ФМУНТ) [31].

На рис. 7 приведены оптические и микрофотографии (СЭМ) сколов образцов после первой и второй стадии получения нанокомпозита. Видно, что использование микроинжектора после двухшнекового экструдера приводит к более равномерному распределению нанотрубок по объему нанокомпозита. В этом случае [29] при концентрации УНТ 1% величина модуля упругости возрастает на 25%, при этом относительное удлинение при растяжении не уменьшается, а, наоборот, увеличивается – с 80 до 110%, что приводит к увеличению прочности на 30% (табл. 2). Отметим также, что при функционализации УНТ относительное удлинение составляет всего 90%.

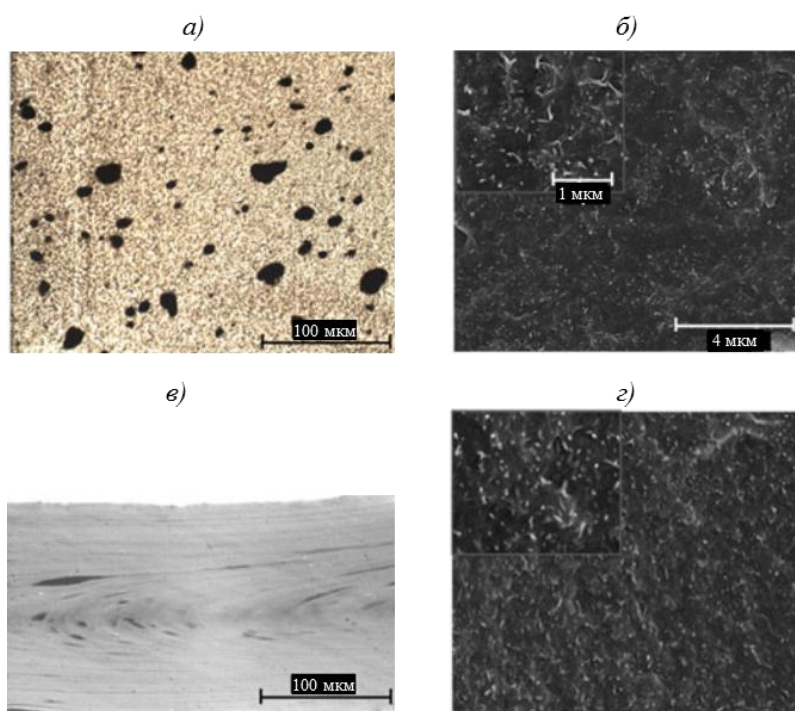


Рис. 7. Оптические и микрофотографии (СЭМ) скола нанокомпозита после первой (а, б) и второй (в, г) стадий получения нанокомпозита

Авторы работы [32] применили аналогичный, двухступенчатый способ получения нанокомпозита. Параметры приготовления композитов в двух случаях были практически одинаковы, с той лишь разницей, что расплав инжестировался в форму при

комнатной температуре. В качестве модифицирующих добавок авторы использовали как нативные УНТ, так и УНТ, функционализированные карбоксильными (СООН-ФУНТ) и аминными группами (N-ФУНТ). Физико-механические характеристики нанокомпозита приведены в табл. 2.

Несмотря на близкие значения параметров переработки нанокомпозитов, полученные результаты существенно отличаются от результатов цитированной ранее работы [30]. Видно, что введение 1% МУНТ в состав нанокомпозита приводит к более существенному росту модуля упругости (на 37%). Кроме того, его рост происходит на фоне падения удлинения более чем на 90%.

Такую разницу в результатах, полученных различными авторами, можно объяснить, если принять допущение о влиянии способа приготовления нанокомпозита и нанонаполнителя на структуру полимерной матрицы, степень ее кристалличности и размер кристаллитов.

Изменение характера кристаллической структуры ПА при введении в расплав УНТ продемонстрировали авторы работы [33] на основании анализа спектров РФА (рис. 8). Видно, что образцы ПА, полученные из расплава, содержат α - и γ -форму кристаллитов, в то время как в образцах, полученных из раствора, формируется только α -форма. Введение УНТ приводит к формированию в образцах, полученных из расплава, кристаллитов α -формы. Помимо того, что индивидуализированные нанотрубки могут являться дополнительными зародышами кристаллизации, их введение в расплав увеличивает размер кристаллитов [28].

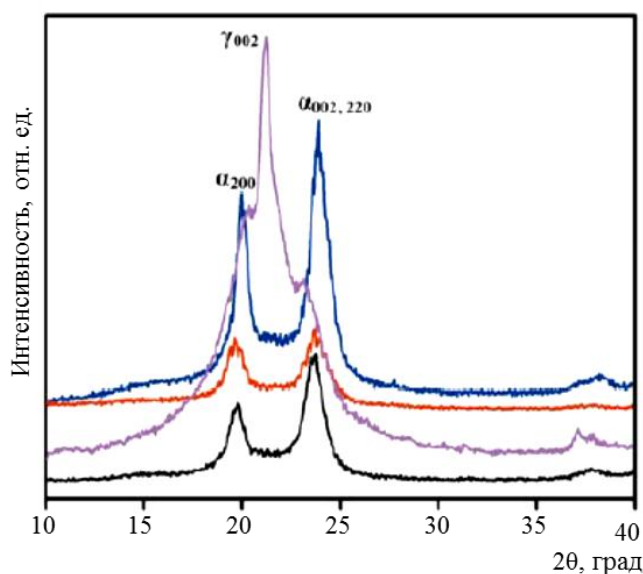


Рис. 8. РФА-спектры образцов полиамида, полученного из расплава (—) и раствора (—), а также образцов нанокомпозитов ПА/УНТ (—) и ПА/N-УНТ (—)

Известно, что физико-механические свойства кристаллических полимеров, в частности ПА, при прочих равных условиях определяются размерами кристаллических областей в полимерной матрице [34]. С увеличением размера кристаллитов увеличивается модуль упругости и уменьшается относительное удлинение полимерной матрицы — материал «охрупчивается». Таким образом, изменение физико-механических свойств нанокомпозитов определяется суперпозицией двух факторов: армированием полимерной матрицы УНТ и изменением структуры матрицы, инициированной ее взаимодействием с нанотрубками.

При прочих равных условиях размер кристаллитов определяется температурным режимом остывания расплава. Относительно быстрое остывание приводит к формирова-

нию структуры с более крупными кристаллитами. Вероятно, этим обстоятельством и можно объяснить различие в результатах, которые получены авторами работ [30] и [32].

На основании приведенных данных можно сделать следующие выводы о физико-механических свойствах нанокompозитов, полученных способом смешения в расплаве:

- наличие в матрице концентраторов напряжений в виде агрегатов, содержащих УНТ, приводит к инициированию развития трещин и разрушению нанокompозита при меньших уровнях напряжения по сравнению с исходным образцом. Общей тенденцией для таких нанокompозитов является рост модуля упругости на фоне снижения относительного удлинения при растяжении. Эта закономерность помимо ПК и ПА прослеживается у нанокompозитов на основе полиэтилена [35], полипропилена [36], полиимида [37];

- по мере уменьшения размеров агрегатов (при применении функционализированных нанотрубок, использовании двухстадийного способа приготовления нанокompозита) эта тенденция может быть ослаблена;

- увеличение степени индивидуализации УНТ может приводить к существенному изменению структуры исходной матрицы. В этом случае по выражению автора работы [38] «углеродные нанотрубки не столько армируют, сколько модифицируют матрицу». Этот эффект – «псевдоусиление» [39] – должен обязательно учитываться при интерпретации экспериментальных результатов.

Физико-механические свойства эпоксидных материалов с УНТ

В еще большей степени эффект «псевдоусиления» матрицы проявляется в случае эпоксидных композиционных материалов с УНТ (эпоксинанокompозитов), что связано с возможностью адсорбции компонентов эпоксидной композиции поверхностью УНТ. Несмотря на то что энергии связи молекулы диглицидилового эфира дифенилметана и молекулы 3,5-диэтилтолуилен-2,6-диамина близки [40], можно предположить, что УНТ преимущественно сорбируют молекулы отвердителя, так как молекулы эпоксидных олигомеров находятся в ассоциированном состоянии. Таким образом, реакция отверждения эпоксидных олигомеров происходит в условиях нарушения стехиометрического баланса между функциональными группами отвердителя и эпоксидного олигомера в окрестности поверхности УНТ.

В ряде работ проведено исследование влияния УНТ на кинетику отверждения эпоксидных смол методом анализа кривых ДСК, полученных в режиме динамического нагрева. В работах [41, 42] показано, что УНТ, подвергнутые ультразвуковому воздействию в жидкой смоле марки DGEBA (диглицидиловый эфир на основе бисфенола А) с последующим введением отвердителя марки DETA (диэтилентриамин), сдвигают положение пика тепловыделения в сторону низких температур (с увеличением концентрации УНТ величина сдвига увеличивается). При этом наблюдается монотонное уменьшение теплового эффекта отверждения олигомера.

Аналогичный результат получен в работе [43] для эпоксидной системы Epon 828 (диглицидиловый эфир на основе бисфенола А)/EMI-2,4 (2-этил-4-метилимидазол), подвергнутой ультразвуковому диспергированию совместно с УНТ. Анализ температур стеклования в данной системе показывает, что увеличение концентрации УНТ приводит к падению температуры стеклования нанокompозита.

По мнению авторов работы [41] возможной причиной сдвига максимума тепловыделения является увеличение теплопроводности нанокompозита в присутствии УНТ. Однако более вероятной представляется гипотеза о наличии на поверхности УНТ неконтролируемого количества гидроксильных или карбоксильных групп, которые могут катализировать реакцию раскрытия эпоксидных циклов.

В отличие от вышеупомянутого, авторы работы [44] показали, что при отверждении жидкокристаллического эпоксидного олигомера (4,4-дигидрокси-альфа-метилстильбен) сульфаниламидом на фоне уменьшения общего теплового эффекта наблюдается сдвиг температуры максимума пика тепловыделения в сторону более высоких температур. Аналогичный эффект наблюдается в случае отверждения композиции

меньшим количеством отвердителя, что позволяет сделать предположение о частичной сорбции отвердителя на поверхности УНТ.

Наличие на поверхности УНТ различных функциональных групп (например ОН или СООН) существенно влияет на кинетику отверждения эпоксидных композиций. По сравнению с нефункциализированными УНТ [43], величина сдвига максимума пика тепловыделения в сторону низких температур увеличивается, а общая величина тепловыделения становится больше, чем в случае нефункциализированных УНТ [43, 44]. В присутствии окисленных УНТ уменьшается энергия активации процесса отверждения, что, вероятно, связано с облегчением раскрытия эпоксидного цикла в присутствии функциональных групп на поверхности УНТ.

Существенно изменяется кинетика протекания реакций отверждения и при наличии на поверхности аминогрупп (NH_2). Как показано в работе [45], функционализация поверхности УНТ аминогруппами путем обработки УНТ в растворе, содержащем 4-аминобензойную кислоту, полифосфорную кислоту и фосфорный ангидрид P_2O_5 , приводит к существенному сдвигу максимума тепловыделения в область низких температур. Однако в отличие от рассмотренных ранее случаев происходит существенное возрастание температуры стеклования смолы марки YD-128 (эпоксидный олигомер типа DGEBA), отвержденной 4,4-метиленадианилином (MDA-150) при температуре 160–190°C. По мнению авторов данный эффект возможно связан с действием функционализированных нанотрубок в качестве второго отвердителя, обеспечивающего более высокую температуру стеклования.

В ряде работ проведено исследование влияния УНТ на процессы отверждения эпоксидных олигомеров с помощью метода анализа кривых ДСК, полученных в режиме изотермического нагрева [41, 42, 46–48].

Авторами работы [46] исследовано отверждение композиции DER-354 (диглицидиловый эфир на основе бисфенола F)/DETDA (диэтилтолуиленадиамин) в присутствии МУНТ с концентрацией 0,5–1,5% в изотермическом режиме при температуре 130–170°C. Показано, что малые количества МУНТ ускоряют реакцию отверждения и увеличивают конечную степень конверсии во всем исследованном диапазоне температур. При этом вязкость композиции практически не изменяется. Увеличение концентрации УНТ приводит к увеличению вязкости композиций, к снижению скорости отверждения и уменьшению конверсии.

В работах [47, 48] исследовано отверждение тетраглицидил-4,4-диаминодифенилметана диаминодифенилсульфоном (ДАДФС) в присутствии МУНТ (УНТ совместно со смолой подвергали ультразвуковому воздействию в течение 2 ч). После этого в систему вводили стехиометрическое количество ДАДФС при температуре 120°C. Показано, что скорость начальной стадии отверждения системы в присутствии УНТ выше, чем для немодифицированной системы. При этом время достижения максимума скорости реакции уменьшается с увеличением концентрации УНТ. На этом основании сделано предположение об ускорении процесса отверждения в присутствии УНТ. Авторы связали эффект ускорения реакции с каталитическим действием гидроксильных групп на процесс раскрытия эпоксидных циклов. Наличие гидроксильных групп на поверхности нефункциализированных УНТ подтверждено методом FT-IR анализа.

Кроме того, в работе показано, что в присутствии УНТ при более низких температурах отверждения достигается более высокое значение величины конечной конверсии, а с увеличением температуры отверждения наблюдается обратная зависимость.

Аналогичный результат получен авторами работ [41, 42], в которых исследовано отверждение композиции DGEBA/DETA/УНТ. Если изотермическое отверждение системы происходит при 40°C, то величина конверсии модифицированной системы на 10% превышает конверсию в исходной композиции, однако отверждение при 70°C приводит к обратному соотношению данных величин.

Авторы работы [49] провели анализ кинетики отверждения системы Epon 828/EMI-2,4 в присутствии как нативных УНТ, так и УНТ, функционализированных

карбоксильными группами в рамках модели Фридмана. Установлено, что на начальном этапе полимеризации присутствие нанотрубок приводит к снижению энергии активации, причем функционализированные нанотрубки снижают энергию активации в большей степени, однако при больших степенях конверсии ситуация меняется на противоположную.

Таким образом, на основании анализа научных литературных данных можно сделать следующие выводы.

Углеродные нанотрубки существенным образом влияют на протекание процесса полимеризации эпоксидных олигомеров. Это влияние может быть обусловлено рядом факторов: катализирующим действием функциональных групп, привитых на поверхность УНТ; изменением теплопроводности композиции; сорбцией реагентов на поверхности нанотрубок. Указанные факторы могут приводить как к ускорению, так и к замедлению процесса полимеризации.

Кроме того, в присутствии УНТ может увеличиваться степень конверсии, которая достигается при отверждении эпоксидной композиции при использовании аналогичного температурно-временного режима отверждения. Природа этого эффекта неизвестна. Естественно, что увеличение степени конверсии приводит к изменению плотности сетки поперечных химических связей и, как следствие, к изменению физико-механических и термомеханических свойств эпоксианоксидных композитов.

В табл. 3 приведены данные ряда авторов [39, 46, 50–69] об изменении термомеханических и физико-механических свойств эпоксидных композиций, модифицированных различными типами УНТ.

Таблица 3

Физико-механические и термомеханические свойства эпоксидных композиций, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ)

Литературный источник	Эпоксидная композиция		Режим отверждения	Тип нанотрубок	Концентрация УНТ, %	Температура стеклования, °С	E, ГПа	ε, %	σ, МПа
	смола	отвердитель							
[50]	Epon 828	N,N-бис (2-аминопропил) полипропиленгликоль	2 ч, 80°С	–	0	39	0,6	10	45
				МУНТ	0,2	41	0,7	9	45
				МА-МУНТ ¹	0,5	44,5	0,8	5	40
					0,2	43,5	0,8	13	55
					0,5	47,8	1	38	62
[51]	DGEBA (YD-115)	G-A0533 (фирма Kukdo Chemical, Южная Корея) – полиамидамин	2 ч, 100°С	–	0	76,8	2,1	–	67
				МУНТ	0,5	79,9	2,2	–	76
				Si-МУНТ ²	0,5	84,3	2,5	–	80
[52, 53]	Epon 862	EPI-W – диэтилтолуилендиамин	4,5 ч, 177°С	–	0	170	2	5,5	72,6
				МУНТ	0,5	164	2,3	5,1	71,5
				ОУНТ с ДЭТДА	0,5	158	2,5	6,9	88,5
[54]	Epon 862	EPI-W – диэтилтолуилендиамин	2 ч, 121°С+ +2 ч, 175°С	–	0	129	2,8	–	–
				МУНТ	0,03	133	2,9	–	–
					0,03	149	3,3	–	–
[55, 56]	Epon 862	EPI-W – диэтилтолуилендиамин	4 ч, 120°С+ +4 ч, 170°С	–	0	150	2,5	4,02	93,5
				МУНТ	0,2	159	2,6	6,8	115
					0,3	170	2,7	7,58	121
[57]	Epon 862	Метилтетрагидрофталевый ангидрид	4 ч, 80°С+ +2 ч, 160°С	–	0	140	3,2 ⁴	–	–
				F-ОУНТ ³	0,14	107	3,58 ⁴	–	–
					0,36	95	3,65 ⁴	–	–
[58 ²]	ДГЭБА	Триэтилентетраамин	Н. у. ⁶	–	0	–	1,2	–	4
				МУНТ	2	–	2,4	–	8
					4	–	4,7	–	10

Примечание. МУНТ – многостенные УНТ; ОУНТ – одностенные УНТ; УНВ – углеродные нановолокна.

¹УНТ, модифицированные малеиновым ангидридом.

²Силанизированные УНТ.

³Фторированные УНТ.

⁴Динамический модуль упругости.

⁵σ измеряли при удлинении 10%.

⁶Нормальные условия (при комнатной температуре).

Продолжение

Литературный источник	Эпоксидная композиция		Режим отверждения	Тип нанотрубок	Концентрация УНТ, %	Температура стеклования, °С	E, ГПа	ε, %	σ, МПа
	смола	отвердитель							
[46 ⁷]	ДГЭБФ	Диэтилтолуиленадиамин	2 ч, 177°С	– МУНТ	0 0,5 1	– – –	2 2,5 2,5	8,6 7 6,2	93,5 93,5 115
[59 ¹]	ДГЭБА	Бутиламин	24 ч, н. у.+ +3 ч, 60°С	– ОУНТ F-ОУНТ	0 0,1 0,1	76 77 85	1,1 1,7 1,7	6,4 1,9 6,8	46 23 54
[60]	Епон 828	Метилфенилендиамин	2 ч, 121°С+ +2 ч, 175°С	– МУНТ	1 1 1	121 136 146	1,97 1,77 1,6	2,4 3,76 3,2	47,3 47,9 46,4
[61]	ДГЭБА	Полиэфирамин	3 ч, 80°С+ +3 ч, 130°С	– МУНТ СООН-МУНТ ⁸	– 0,75 0,75	64 80 83	– – –	– – –	– – –
[62, 63]	Е-51	ЖХ-011 (на основе ароматических групп)	4 ч, 80°С	– МУНТ МУНТ с этилендиамином МУНТ с гександиамином МУНТ с диаминодициклогексилметаном МУНТ с диаминодифенилметаном	0 0,25 0,25 0,25 0,25 0,25	76 72 67 67 83 68	– – – – – –	3,6 4 3,2 3,9 3,25 3,7	58 80 84 85 75,3 94,8
[64]	GY-251	HY-956	Н. у.	– МУНТ/ацетон МУНТ/этанол МУНТ/ДМФ	– 0,5 0,5 0,5	– – – –	– – – –	– – – –	74,3 75,6 63,3 6,8
[65]	GY-251	HY-956	Н. у. 35 ч+ +24 ч, 60°С Н.у. 135 ч+ +24 ч, 60°С	– МУНТ – МУНТ	– 0,25 – 0,25	– – – –	1,6 0,8 0,3 1,5	22 24 18 3,2	2,2 13,0 8,5 28,2
[39]	Эпоксидная смола Novolac F 51	Ангидрид метилгексагидрофталевой кислоты	24 ч, 80°С 3 ч, 80°С+ +24 ч, 100°С 3 ч, 80°С+ +24 ч, 120°С 24 ч, 80°С 3 ч, 80°С+ +24 ч, 100°С 3 ч, 80°С+ +24 ч, 120°С	– – – – МУНТ	– – – – 0,1 0,1 – 0,1	– – – – – – – –	3,7 3,4 – 3,2 3,7 3,4 – 3,3	8 9 10,6 6 11,5 12,5	147 152 140 115 150 150
[66]	Епон 862	EPI-CURE	1 ч, 120°С+ +2 ч, 177°С	– БГЭ/УНВ ⁹ БГЭ/УНВ+МУНТ	– 0,3 0,3+0,2	130 138 143	2,7 2,8 2,9	4,4 7,5 7,2	104 137 151
[67]	Епон 828	1,3-метилфенилендиамин	3 ч, 80°С+ +24 ч, 150°С	– МУНТ МУНТ с Тритон X-100	– 0,25 0,25	145 154 190	2,9 3,2 3,6	– – –	106 110 127
[68]	YD-128	ТН-432	Н. у. 72 ч	– МУНТ СООН-МУНТ N-МУНТ ¹⁰ МУНТ (плазма)	– 1 1 1 1	– – – –	1,2 1,4 1,2 1,2 1,6	2,33 3,83 4,94 4,72 5,22	26 42 44 47 58
[69]	Епон 862	4,4-метиленбициклогексанамин	2 ч, 80°С+ +2 ч, 150°С	– ОУНТ	– 0,05	129 129	– –	– –	158 170

Примечание. МУНТ – многостенные УНТ; ОУНТ – одностенные УНТ; УНВ – углеродные нановолокна.

⁷Контролировали степень конверсии эпоксидной матрицы.

⁸УНТ, модифицированные карбоксильными группами.

⁹УНВ с аминогруппами, модифицированные бутилглицидиловым эфиром.

¹⁰УНТ, модифицированные аминными группами.

Одной из характеристик, которая отражает изменение структуры полимерного материала, является его температура стеклования T_c . Из представленных данных следует, что при модификации эпоксидных композиций нефункционализированными нанотрубками величина T_c может быть как выше, так и ниже температуры стеклования исходной полимерной матрицы.

Необходимо отметить, что по данным работ [60, 68, 69] поверхность нефункционализированных УНТ может содержать кислород (1,7–2% атомн.) и азот (2,9–33% атомн.) в составе функциональных групп.

Вероятно, с наличием этих групп связано уменьшение температуры стеклования, которое наблюдали авторы работ [52, 53, 62, 63]. Реакция этих групп с компонентами эпоксидной композиции приводит к нарушению стехиометрии и, как следствие, к уменьшению плотности поперечных химических сшивок в окрестности УНТ. При этом авторы работ [52, 53] установили, что на фоне повышения величины модуля упругости на 15% происходит незначительное снижение относительной деформации с 5,5 до 5,1% и прочности нанокompозита – с 72,6 до 71,5 МПа. Напротив, в работах [62, 63] показано, что деформация и прочность нанокompозита существенно (на 11 и 38% соответственно) возрастают.

Другой причиной уменьшения величины температуры T_c стало наличие следов растворителя, использованного для приготовления нанокompозита [70].

Однако большинство авторов [50, 51, 54–56, 60, 61, 67] сообщают о повышении температуры стеклования эпоксидных композиций, модифицированных нефункционализированными нанотрубками. В ряде случаев [54, 55, 60] прирост температуры стеклования может быть существенным – более 20°C. Авторы работы [48] предполагают, что увеличение температуры T_c связано с ограничением молекулярной подвижности из-за взаимодействия полимерной матрицы с поверхностью УНТ.

Альтернативная точка зрения [71] – повышение температуры стеклования связано с увеличением степени конверсии эпоксидной композиции в присутствии УНТ. Этот эффект описали авторы ряда работ, которые цитировались ранее [47, 48, 52].

В подтверждение этой точки зрения можно привести следующие аргументы:

– сравнительный анализ данных, приведенных в работах [54–58], показывает, что в зависимости от выбранного режима отверждения температура стеклования исходной эпоксидной композиции Epon 862/EPI-W изменяется со 129 [54], 150 [55] до 170°C [52, 53]. Снижение температуры стеклования свидетельствует о том, что температурно-временной режим отверждения в первых двух случаях является не оптимальным. Именно в этом случае наблюдается максимальное повышение температуры стеклования эпоксинанокompозитов. Напротив, авторы работ [52, 53] описывают снижение температуры стеклования в присутствии УНТ;

– авторы работы [39] показали, что соотношение величин предела прочности при изгибе эпоксидной композиции (эпоксисовлачная смола, отверждаемая метилгексагидрофталиевым ангидридом) и эпоксинанокompозита на ее основе (концентрация УНТ составляет 0,1%) изменяется в зависимости от конечной температуры отверждения. При 80°C прочность исходной композиции на 27% выше прочности эпоксинанокompозита, при температуре 100°C прочности оказываются приблизительно одинаковыми (148 МПа), а при температуре 120°C прочность эпоксинанокompозита на 10% превышает прочность исходного образца.

Если предположить, что данная гипотеза верна, то корректное сравнение физико-механических характеристик исходного образца и эпоксинанокompозита можно провести лишь тогда, когда их степени конверсии близки.

Авторы работы [46] на основании предварительных исследований выбрали режим отверждения эпоксидной композиции (диглицидиловый эфир бисфенола

Н/диэтилтолуилендиамин), обеспечивающий степень конверсии для исходного образца 94%, а для эпоксинаноккомпозита: 96–97%. Полученные результаты приведены на рис. 9. Видно, что при увеличении концентрации УНТ с 0 до 1,5% модуль упругости возрастает на 37,5%, предел прочности при растяжении – на 32% при существенном уменьшении относительного удлинения (40%).

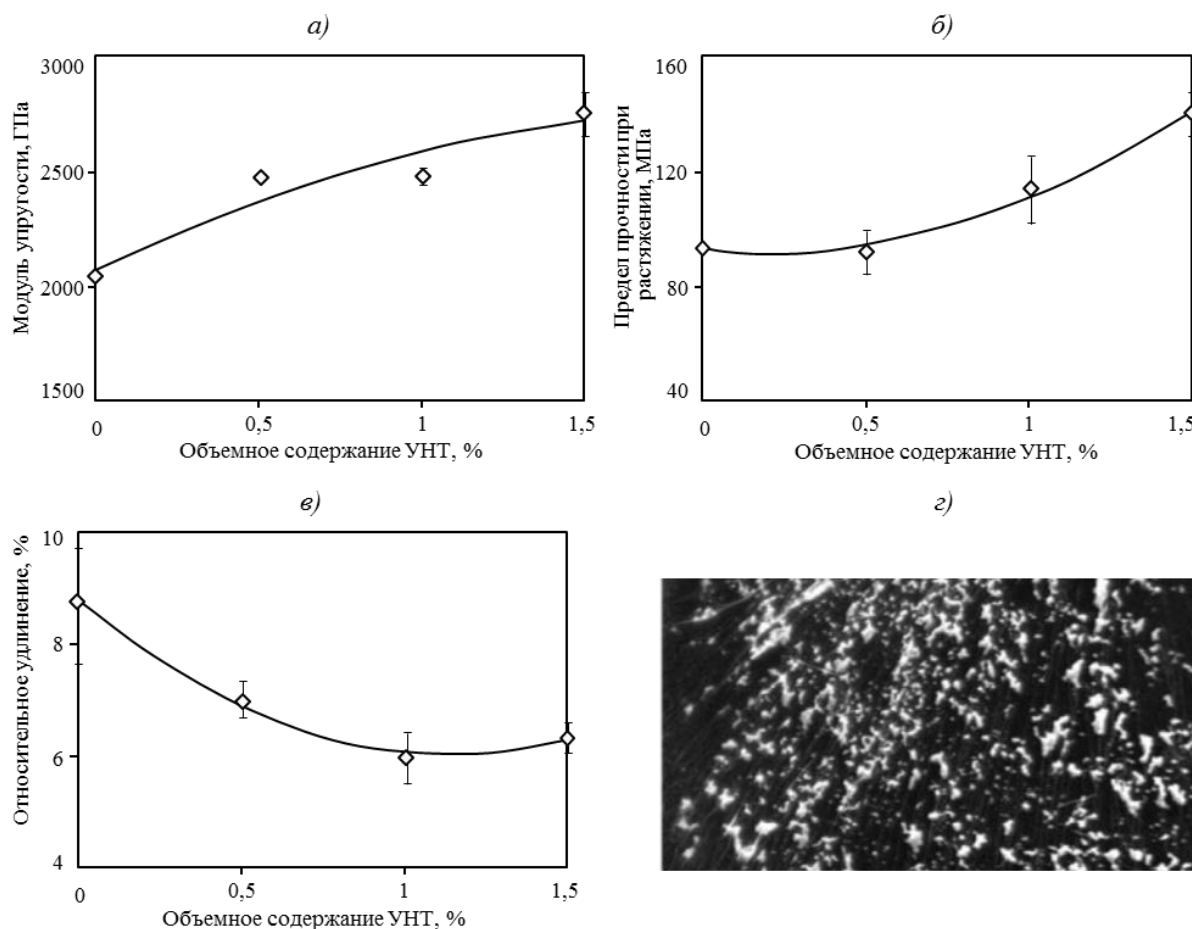


Рис. 9. Зависимости модуля упругости (а), предела прочности при растяжении (б) и относительного удлинения (в) от концентрации УНТ. Оптическая фотография шлифа образца эпоксинаноккомпозита при концентрации 1% УНТ (г)

В работе [59] выбранный авторами режим отверждения (24 ч при комнатной температуре +3 ч при 60°C) позволил достигнуть степени конверсии соответственно 85 и 80% в исходной (диглицидиловый эфир бисфенола А/бутиламин) и модифицированной (концентрация УНТ составляет 0,1%) композициях. В этих условиях величина модуля упругости увеличилась с 1100 до 1690 МПа, однако за счет резкого падения относительного удлинения с 6,4 до 1,9% прочность эпоксинаноккомпозита снизилась с 46 до 23 МПа. Температура стеклования осталась практически неизменной.

Вероятной причиной уменьшения удлинения как в первом, так и во втором случае является неравномерность распределения нефункционализированных УНТ по объему матрицы.

Функционализация УНТ позволяет увеличить равномерность их распределения по объему эпоксинаноккомпозита. Для модифицирования эпоксидных связующих могут быть использованы УНТ, функционализированные: в парах малеинового ангидрида [50], 3-аминопропилтриэтоксисиланом [51], диэтилтолуилендиамином [52, 53], атомами фтора [57, 59], аминогруппами [61], диаминами различного строения [62, 63], бутилглицидиловым эфиром [66], карбоксильными группами [68]. Видно, что температура стеклования

эпоксинаноксидов с использованием функционализированных нанотрубок определяется типом функциональных групп, ковалентно присоединенных к поверхности УНТ (табл. 3).

Так, функционализация УНТ диаминами, обеспечивающими большую по сравнению с основным отвердителем эпоксидной композиции молекулярную подвижность (этилендиамин; 1,6-гександиамин; диаминодициклогексилметан), приводит к уменьшению величины T_c на 4; 9 и 9°C соответственно при концентрации УНТ 0,25%. В то время как использование в качестве функционализирующего агента диаминодифенилметана приводит к повышению T_c на 8°C [62, 63]. Функционализация УНТ диэтилтолуилендиамином, который используется в качестве основного отвердителя [52, 53], приводит к падению T_c на 12°C при концентрации УНТ: 0,5%. По мнению авторов [52, 53] этот эффект связан с уменьшением функциональности отвердителя, который ковалентно присоединен к УНТ, что приводит к уменьшению плотности сшивок вблизи поверхности УНТ.

Частичное блокирование функциональных групп отвердителя атомами фтора, которые могут отщепляться от поверхности фторированных УНТ в процессе отверждения эпоксинаноксидов [57], приводит к уменьшению плотности сшивок и падению температуры стеклования со 140 до 95°C при концентрации УНТ: 0,36%. С другой стороны, авторы работы [59] сообщали о повышении температуры стеклования с 76 до 85°C при модифицировании эпоксидной композиции ДГЭБА/бутиламин фторированными УНТ. При этом в модифицированном образце возрастала степень конверсии с 79 до 98%. О повышении температуры стеклования в присутствии функционализированных нанотрубок также сообщали авторы работ [50, 51, 61, 66].

Несмотря на столь различное поведение температуры стеклования, все без исключения авторы отмечают увеличение предела прочности при растяжении эпоксинаноксидов с функционализированными нанотрубками. При этом, наряду с ростом модуля упругости, одновременно происходит увеличение величины относительного удлинения, что является крайне необычным для полимерных композиционных материалов. При использовании высокомодульных наполнителей рост модуля упругости композиционного материала сопровождается падением удлинения. Добавки в полимерную матрицу пластификаторов, в том числе и активных разбавителей, увеличивающих ударную вязкость и относительное удлинение, сопровождаются падением значений модуля упругости.

Авторы ряда работ исследовали увеличение коэффициента трещиностойкости эпоксинаноксидов с УНТ.

Для распределения (диспергирования) УНТ по объему наноксидов авторы работы [72] использовали трехвалковый смеситель. Полученные результаты для композиции на основе эпоксидного связующего марки L135i с отвердителем марки H137i приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-механические свойства эпоксинаноксидов с углеродными нанотрубками (УНТ) при концентрации 0,3% УНТ [72]

Тип УНТ	Модуль упругости, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	K_{Ic} , МПа $\sqrt{м}$
Без УНТ	2599	63,8	0,65
МУНТ	2765	63,77	0,8
N-МУНТ	2819	63,6	0,81
ДУНТ	2885	67,7	0,85
	2944	67,02	0,92

На рис. 10 представлены микрофотографии распределения УНТ по объему эпоксидно-нанокompозита для различных типов УНТ, использованных в данной работе. Показано, что введение в эпоксидную композицию (низковязкий олигомер марки L135i/аминный отвердитель H137i) 0,5% двухстенных УНТ (ДУНТ), функционализированных аминными группами, приводит к существенному (на 43%) росту коэффициента трещиностойкости, при этом величина модуля упругости увеличивается на 14%, а предел прочности при растяжении – на 9%, относительное удлинение возрастает с 4,2 до 5,5%.

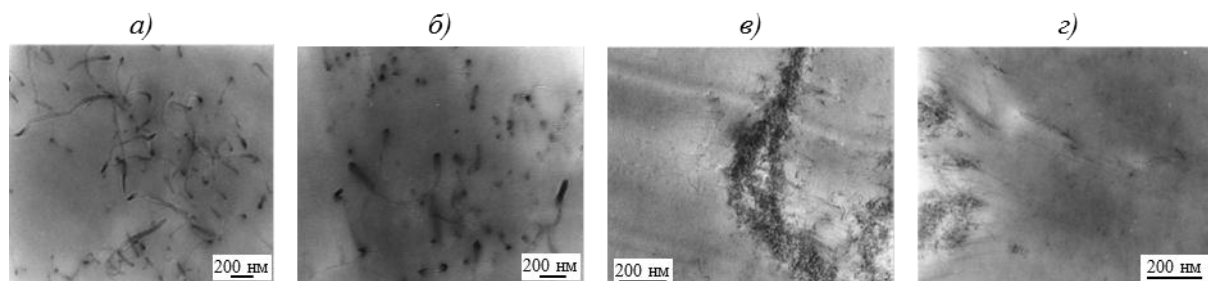


Рис. 10. Распределение по объему нанокompозита УНТ различных типов:

a – МУНТ; *б, г* – соответственно МУНТ и ДУНТ, функционализированные аминными группами; *в* – ДУНТ

Из представленных результатов видно, что использованный способ диспергирования позволяет равномерно распределить МУНТ и N-МУНТ по объему композита. В случае использования ДУНТ нанотрубки частично собраны в агрегаты размером >1 мкм, что, по мнению авторов работы [72], связано с более сильным взаимодействием двухслойных нанотрубок друг с другом по сравнению с многослойными УНТ. Функционализация ДУНТ аминными группами приводит к уменьшению размера агрегатов до 1 мкм. В этом случае достигается наибольшее значение коэффициента трещиностойкости.

На основании представленных данных можно сделать вывод о существовании оптимального размера агрегатов из УНТ, позволяющих существенно увеличить коэффициент трещиностойкости. Этот вывод также подтверждается результатами работы [73], авторы которой исследовали влияние способа диспергирования (УЗ диспергирование, планетарная мельница) на свойства эпоксидно-нанокompозитов и распределение УНТ в полимерной матрице (табл. 5). Видно, что максимальное увеличение коэффициента трещиностойкости наблюдается в том случае, когда УНТ собраны в агрегаты определенного размера.

Таблица 5

Физико-механические свойства и микрофотографии распределения УНТ по объему нанокompозитов, приготовленных двумя различными способами

Микрофотографии распределения УНТ								
Тип диспергирования	УЗ диспергирование			С помощью планетарной мельницы				
Концентрация УНТ, %	0	0,75	1,25	0	0,25	1,25		
Модуль упругости при растяжении, МПа	1600	1756	2030	1800	1895	1944		
Предел прочности при растяжении, МПа	52	55	68	59	59,6	62		
K_{Ic} , МПа $\sqrt{м}$	0,33	0,41	0,25	0,26	0,22	0,36		

В работе [74] описан ряд механизмов увеличения коэффициента трещиностойкости эпоксидных композиций с помощью каучуков и термопластичных полимеров. Все предложенные механизмы предполагают существование в эпоксидной матрице фазовых включений, с существенно отличающимися от матрицы вязкоупругими свойствами.

Если воспользоваться данной аналогией, то можно предположить, что свойства эпоксидной матрицы в окрестности нанотрубок, входящих в состав агрегатов, существенно отличаются от свойств исходной матрицы, а следовательно, обладают иной структурой.

На рис 11, *а* приведена микрофотография устья трещины, полученная в работе [72]. Видно, что грани трещины соединяются тяжами, при этом тяжи представляют собой нанотрубки, которые покрыты слоем полимерной матрицы. Вероятно, этот пограничный слой полимера является более эластичным по сравнению с исходной эпоксидной композицией, что позволяет ему «вытягиваться» из окружающей матрицы без разрушения. Ясно, что такой процесс является крайне энергоемким, что и может привести к увеличению коэффициента трещиностойкости.

Для сравнения на рис. 11, *б* приведена микрофотография устья трещины эпоксидной матрицы ДГЭБА, модифицированной каучуком [75].

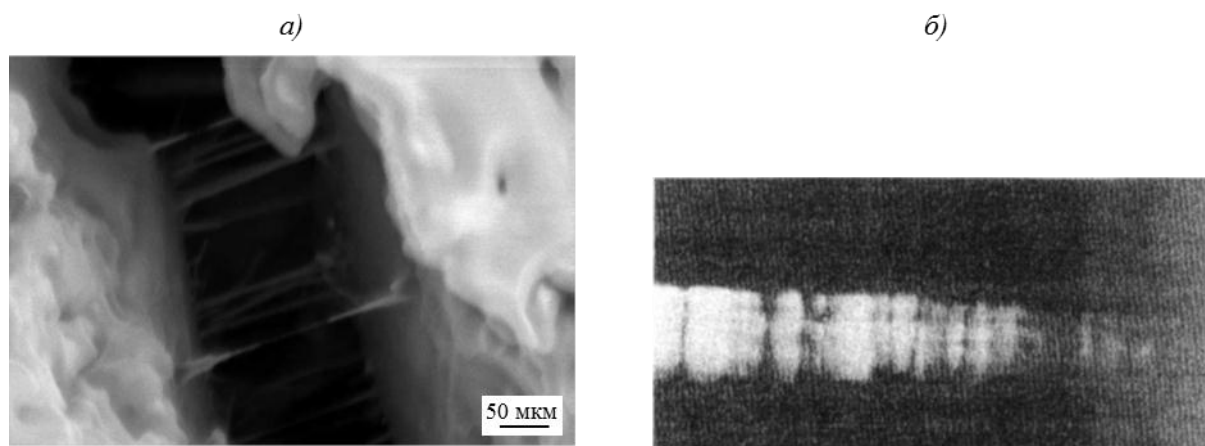


Рис. 11. Микрофотографии устья трещины:

а – эпоксинаноконкомпозита с ДУНТ NH₂; *б* – эпоксидной смолы ДГЭБА, модифицированной каучуком

Из данных, приведенных на рис. 11, видно, что существенное влияние на физико-механические свойства эпоксидной композиции оказывает способ приготовления наноконкомпозита. Так, если в случае УЗ диспергирования исходная, не модифицированная композиция имеет модуль упругости и предел прочности при растяжении 1600 и 52 МПа соответственно, то для той же композиции, подвергнутой обработке в планетарной мельнице, эти величины равны 1800 и 59 МПа.

Заключения

Физико-механические характеристики наноконкомпозитов с УНТ определяются не только характеристиками индивидуальных УНТ, но и в большей степени характером их распределения по матрице. Так, в случае смешения в расплаве, наличие в матрице концентраторов напряжений в виде агрегатов, содержащих УНТ, приводит к инициированию развития трещин и разрушению наноконкомпозита при меньших уровнях напряжения по сравнению с исходным образцом. Общей тенденцией для таких наноконкомпозитов является рост модуля упругости на фоне снижения относительного удлинения при

растяжении. Эта тенденция может быть ослаблена путем уменьшения размеров агрегатов из УНТ.

Увеличение степени индивидуализации УНТ может приводить к существенному изменению структуры исходной матрицы. В случае эпоксинанокмозитов эти изменения связаны:

- с армирующим действием УНТ;
- с изменением степени конверсии при отверждении эпоксидных композиций в присутствии УНТ;
- с изменением структуры матрицы в «пограничном» слое нанотрубки;
- с качеством диспергирования УНТ по объему композита;
- с использованием различных способов приготовления нанокмозита.

Несмотря на большой объем исследований, проведенных в данной области, экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени, не хватает для того, чтобы выделить определяющий механизм изменения свойств полимерной матрицы при различных способах получения нанокмозита с УНТ. Этот факт делает актуальной задачу комплексного изучения влияния нанотрубок на свойства термопластичных и терморезактивных полимерных матриц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354. P. 56–58.
3. Thostenson E.T., Ren Z., Chow T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotube and their composites: a review // *Compos. Sci. Technol.* 2001. V. 61. P. 1899–1912.
4. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Russian nanotechnologies*. 2013. V. 8. Issue 3–4. P. 163–185.
5. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
6. Кисляков П.П., Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Кондрашов С.В. Получение и применение полимерной пленки с прозрачным электропроводящим покрытием на основе оксида индия, легированного оловом // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.09.2015).
7. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокмозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 29–33.
8. Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А., Битт В.В., Богатов В.А., Дьячкова Т.П., Куцевич К.Е., Кондрашов С.В. и др. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства нанокмозитов // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №1. С. 35–42.
9. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №2. С. 31–37.
10. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
11. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Изд-во НОТ, 2009. 379 с.
12. Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D. Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength // *Appl Phys Lett*. 2003. V. 82 (23). P. 4140–4142.
13. Haque A., Ramasetty A. Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites // *Composite Structures*. 2005. V. 71 (1). P. 68–77.

14. Fisher F.T., Bradshaw R.D., Brinson L.C. Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites – I: Modulus predictions using effective nanotube properties // *Composites Science and Technology*. 2003. V. 63. P. 1689–1703.
15. Andrews R., Jacques D., Minot M., Rantell T. Fabrication of carbon multiwalled nanotube/polymer composites by shear mixing // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2002. V. 287 (6). P. 395–403.
16. Shi D.-Li., Feng X.-Q., Huang Y.Y., Hwang K.Ch., Gao H. The Effect of Nanotube Waviness and Agglomeration on the Elastic Property of Carbon Nanotube-Reinforced Composites // *Journal of engineering materials and technology*. 2004. V. 126. P. 250–257.
17. Mori T., Tanaka K. Average Stress in Matrix and Average Elastic Energy of Materials With Misfitting Inclusions // *Acta Metall.* 1973. V. 21. P. 571–574.
18. Pegel S., Potschke P., Petzold G., Alig I., Dudkin S.M., Lellinger D. Dispersion, agglomeration, and network formation of multi walled carbon nanotubes in polycarbonate melts // *Polymer*. 2008. V. 49. P. 974–984.
19. Villmow T., Kretzschmar B., Pötschke P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites // *Composites Science and Technology*. 2010. V. 70. P. 2045–2055.
20. Kasaliwal G.R., Pegel S., Gödel A., Pötschke P., Heinrich G. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 2708–2720.
21. Chen L., Pang X.J., Yu Z.-L. Study on polycarbonate/multi-walled carbon nanotubes composite produced by melt processing // *Materials Science and Engineering. A*. 2007. V. 457. P. 287–291.
22. Mack C., Sathyanarayana S., Weiss P., Mikonsaari I., Hübner C., Henningand F., Isner P.E. Twin-screw extrusion of multiwalled carbon nanotubes reinforced polycarbonate composites: Investigation of electrical and mechanical properties // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2012. DOI: 10.1088/1757-899X/40/1/012020.
23. Pardo S.G., Arboleda L., Ares A., Garc X., Dopico S., Abad M.J. Toughening Strategies of Carbon Nanotube/Polycarbonate Composites with Electromagnetic Interference Shielding Properties // *Polymer Composites*. 2013. V. 34. №11. P. 1938–1949.
24. Eitan A., Fisher F.T., Andrews R., Brinson L.C., Schadler L.S. Reinforce mentmechanisms in MWCNT-filled polycarbonate // *Composites Science and Technology*. 2006. V. 66. P. 1159–1170.
25. Man Y.H., Liand Z.C., Zhang Z.J. Interface-Dependent Mechanical Properties in MWNT-Filled Polycarbonate // *Materials Transactions*. 2009. V. 50. №6. P. 1355–1359.
26. Chin Y.-Ch. Design and Fabrication of Transparent Polycarbonate/Carbon Nanotube Composite Films // *Electronic Theses, Treatises and Dissertations*. 2007. Paper 3811.
27. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 739–748.
28. Li J., Fang Zh., Tong L., Gu A., Liu F. Improving Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotube sin Polyamide 6 Composites Through Amino-Functionalization // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. V. 106. P. 2898–2906.
29. Liu H., Wang X., Fang P., Wang Sh., Qi X., Pan Ch., Xie G., Liew K.M. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes grafted with self-generated functional groups and their polyamide 6 composites // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 721–729.
30. Ferreira T., Paiva M.C., Pontes A.J. Dispersion of carbon nanotubes in polyamide 6 for microinjection moulding // *J. Polym Res*. 2013. V. 20. P. 301.
31. Paiva M., Simon F., Novais R., Ferreira T., Proença M., Xu W., Besenbacher F. Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes by a Solvent-free Multicomponent Approach // *ACSNano*. 2010. V. 4 (12). P. 7379–7386.
32. Nasir M., Mohammad I., Asad H., Shaukat S., Ahmad N.Kh. Polyamide-6-based composites reinforced with pristine or functionalized multi-walled carbon nanotubes produced using melt extrusion technique // *Journal of Composite Materials*. 2014. V. 48. №10. P. 1197–1207.
33. Nasir M., Mohammad I., Asad H., Shaukat S. Polyamide 6/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites with Modified Morphology and Thermal Properties // *Polymers*. 2013. V. 5. P. 1380–1391.
34. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / под ред. А.А. Аскадского. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. 573с.

35. Xiao K.Q., Zhang L.C., Zarudi I. Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67. P. 177–182.
36. Prashantha K., Soulestin J., Lacrampe M.F., Krawczak P., Dupin G., Claes M. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties // *Composites Science and Technology*. 2009. V. 69. P. 1756–1763.
37. Siochi E.J., Working D.C., Park C., Lillehei P.T., Rouse J.H., Topping C.C., Bhattacharyya A.R., Kumar S. Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers // *Compos. Part B: Eng.* 2004. V. 35. P. 439–446.
38. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. №8. С. 821–840.
39. Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R. Pseudoreinforcement Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes in Epoxy Matrix Composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. V. 102. P. 3664–3672.
40. Liang Z., Gou J., Zhang C., Wang B., Kramer L. Investigation of molecular interactions between (10, 10) single-walled nanotube and Epon 862 resin/DETDA curing agent molecules // *Materials Science and Engineering, A*. 2004. V. 365. Issue 1–2. P. 228–234.
41. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the Cure Reaction of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composites Through Thermal Analysis and Raman Spectroscopy // *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. V. 88. P. 452–458.
42. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 323–329.
43. Zhou T., Wangaand X., Wang T. Cure reaction of multi-walled carbon nanotubes/diglycidylether of bisphenol A/2-ethyl-4-methylimidazole (MWCNTs/DGEBA/EMI-2,4) nanocomposites: effect of carboxylic functionalization of MWCNTs // *Polym Int*. 2009. V. 58. P. 445–452.
44. Bae J., Jang J., Yoon S.-H. Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. P. 2196–2204.
45. Byun J., Kim D.S. Curing Behavior and Physical Properties of Epoxy Nanocomposites Comprising Amine-Functionalized Carbon Nanofillers // *Polymer Composites*. 2010. V. 31. №8. P. 1449–1456.
46. Visco A.M., Calabrese L., Milone C. Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBA Epoxy Resin Modified with Carbon Nanotubes // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2009. V. 28. №8. P. 937–949.
47. Xie H., Liu B., Sun Q., Yuan Z., Shen J., Cheng R. Cure Kinetic Study of Carbon Nanofibers/Epoxy Composites by Isothermal DSC // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. V. 96. P. 329–335.
48. Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R. Cure Kinetics of Carbon Nanotube/Tetrafunctional Epoxy Nanocomposites by Isothermal Differential Scanning Calorimetry // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2004. V. 42. №20. P. 3701–3712.
49. Zhoua T., Wanga X., Zhuh H., Wang T. Influence of carboxylic functionalization of MWCNTs on the thermal properties of MWCNTs/DGEBA/EMI-2,4 nanocomposites // *Composites. Part A*. 2009. V. 40. P. 1792–1797.
50. Tseng Ch.H., Wang Ch.-Ch., Chen Ch.-Y. Functionalizing Carbon Nanotubes by Plasma Modification for the Preparation of Covalent-Integrated Epoxy Composites // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 308–315.
51. Kim L.T., Kim H.-Ch., Kim S.-K., Kathi J. 2,3-Aminopropyltriethoxysilane Effect on Thermal and Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy Composites // *Journal of Composite Materials*. 2009. V. 43. №22. P. 2533–2541.
52. Wang Sh., Liang R., Wang B., Zhang Ch. Covalent Addition of Diethyltoluenediamines Onto Carbon Nanotubes for Composite Application // *Polymer Composites*. 2009. V. 30. №8. P. 1050–1057.
53. Wang Sh., Liang Zh., Liu T., Wang B., Zhang Ch. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites // *Nanotechnology*. 2006. V.17. P. 1551–1557.
54. Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C. Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. V. 116. P. 191–202.
55. Zhou Y.X., Wu P.X., Cheng Z.-Y., Ingram J., Jeelani S. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube // *eXPRESS Polymer Letters*. 2008. V. 2. №1. P. 40–48.

56. Zhou Y., Pervin F., Lewis L., Jeelani Sh. Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy // *Materials Science and Engineering. A*. 2007. V. 452–453. P. 657–664.
57. Miyagawa H., Rich M.J., Drzal L.T. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced by carbon nanotubes and vapor grown carbon fibers // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 442. P. 67–73.
58. Allaoui A., Baia S., Cheng H.M., Baia J.B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite // *Composites Science and Technology*. 2002. V. 62. P. 1993–1998.
59. Valentini L., Puglia D., Carniato F., Boccaleri E., Marchese L., Kenny J.M. Use of Plasma Fluorinated Single-walled Carbon Nanotubes for the Preparation of Nanocomposites with Epoxy Matrix // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. P. 1008–1014.
60. Hernandez-Perez A., Aviles F., May-Pat A., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P.J., Bartolopez P. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. P. 1422–1431.
61. Gojny F.H., Schulte K. Functionalization effect on the thermo-mechanical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites // *Composites Science and Technology*. 2004. V. 64. P. 2303–2308.
62. Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., Ye M. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67. P. 3041–3050.
63. Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., Ye M. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes // *Composites. Part A*. 2007. V. 38. P. 1331–1336.
64. Lau K., Lu M., Lam Ch., Cheung H., Sheng F.-L., Li H.-L. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion // *Composites Science and Technology*. 2005. V. 65. P. 719–725.
65. Loos M.R., Pezzin S.H., Amico S.C., Bergmann C.P., Coelho L.A.F. The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites // *J. Mater. Sci*. 2008. V. 43. P. 6064–6069.
66. Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R. Pseudoreinforcement Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes in Epoxy Matrix Composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. V. 102. P. 3664–3672.
67. Geng Y., Liu M.Y., Li J., Shi X.M., Kim J.K. Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites // *Composites. Part A*. 2008. V. 39. P. 1876–1883.
68. Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., Youn J.R. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 1898–1905.
69. Moniruzzaman M., Du F., Romero N., Winey K.I. Increased Flexural Modulus and Strength in SWNT / Epoxy Composites by a New Fabrication Method // *Department of Materials Science & Engineering. Papers (MSE)*. 2006.
70. Liao Y.-H., Marietta-Tondin O., Liang Zh., Zhang Ch., Wang B. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxyresin nanocomposites // *Materials Science and Engineering. A*. 2004. V. 385. P. 175–181.
71. Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R. Cure Kinetics of Carbon Nanotube/Tetrafunctional Epoxy Nanocomposites by Isothermal Differential Scanning Calorimetry // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2004. V. 42. P. 3701–3712.
72. Allaoui A., Bounia N.E. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? // *eXPRESS Polymer Letters*. 2009. V. 3. №9. P. 588–594.
73. Chow W.Sh., Tan P.L. Epoxy/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared By Sonication and Planetary Mixing Technique // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2010. V. 29. №15. P. 2331–2342.
74. Ёи А.Ф., Дью Дж., Тулисс М.Д. Упрочнение эпоксидных смол // *Полимерные смеси*. СПб.: Изд-во НОТ, 2009. Т. 2. Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. 605 с.
75. Kunz-Douglass S., Beaumont P.W.R., Ashby M.F. A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites // *J. Mater. Sci*. 1980. V. 15. P. 1109–1123.