problems of science, material sciences, technology. ». M.: MSU. 2003. P. 201 (in Russian).
8. **Яковлев А.В., Финаенов А.И., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В.** // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761–1771; **Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Zabud`kov S.L., Yakovleva E.V.** // Zhurn. Prilk. Khimii. 2006. V. 79. N 11. P. 1761–1771 (in Russian).
9. **Краснов А.В.** Электрохимический синтез бисульфата графита на основе суспензий графит-серная кислота. Автореф. дис. … к.т.н. Саратов. СГТУ 2004. 20 с.; **Krasnov A.V.** Electrochemical synthesis of bisulphate of graphite based on suspensions of graphite – acid. Extended abstract of dissertation for candidate degree on technical sciences. Saratov. SGTU. 2004. 20 p. (in Russian).
10. **Финаенов А.И., Краснов В.В., Яковлев А.В., Настасин В.А., Яковлева Е.В., Колесникова М.А., Кольченко А.С., Горбунова Е.А.** Патент РФ № 2412900. 2011; **Finaenov A.I., Krasnov V.V., Yakovlev A.V., Nastasin V.A., Yakovleva E.V., Kolesnikova M.A., Kol'chenko A.S., Gorbunova E.A.** RF Patent N 2412900. 2011 (in Russian).

Общероссийская общественная организация специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»

УДК 608.1

С.А. Урванов, Н.В. Казённов, Е.А. Жукова, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛАСТОМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)
e-mail: urvanov@tisnum.ru

Проведены исследования по модификации поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрила углеродными нанотрубками с использованием защитного слоя из оксида алюминия. Защитный слой наносили с применением золя гидроксида алюминия. Методом холодного прессования изготовлены образцы композиционных материалов на основе углеродного волокна с углеродными нанотрубками и силиконового каучука. Выявлено влияние углеродных нанотрубок на адгезию и теплофизические свойства композиционных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, эластомер, силиконовый каучук

ВВЕДЕНИЕ

Углеродное волокно (УВ) является уникальным материалом, совмещающим в себе крайне высокие величины прочности и модуля, и в то же время обладающим низкой плотностью и химической инертностью. Основной областью применения углеродных волокон является изготовление композиционных материалов (КМ). Исследованиям по получению армированных волокнистых КМ с применением эластомерных матриц в научно-технической литературе посвящено незначительное количество работ. Главной проблемой при изготовлении таких КМ является низкая адгезия УВ к полимеру, что ведет к расслоению КМ и ухудшению физико-механических характеристик [1]. Повышение адгезии позволит реализовать высокие прочностные характеристики УВ в эластомерных матрицах.

Модификация поверхности УВ углеродными нанотрубками (УНТ) приводит к улучшению межфазного контакта на границе матрица – волокно в композите с эпоксидными матрицами [2-6], причем в отдельных случаях энергия межфазного взаимодействия может возрастать на 470% [6].

В подавляющем большинстве исследований модификацию поверхности УВ углеродными нанотрубками проводят методом химического

осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) с применением катализатора. В литературе описаны различные методы нанесения катализатора на поверхность УВ: магнетронным распылением [7,8], методом осаждения с использованием электронного пучка [9], методом термического напыления [10], электрохимическим осаждением [7], предварительной пропиткой волокна раствором соли металла [3,8,9,11-13] или суспензией наночастиц металла [8,14] и т.д. В работах [8,11] углеродное волокно пропитывают солью железа, которую затем разлагают и восстанавливают в токе водорода. В работе [15] для получения наноразмерных частиц оксидов железа используют раствор ацетата железа(II) в органическом растворителе. При этом удается получить частицы оксида железа с размерами от 3 до 20 нм [8,16].

Многие исследователи отмечают ухудшение механических свойств УВ в зависимости от условий нанесения УНТ на их поверхность [5,11,12,17-20]. В работе [18] поверхность УВ предварительно покрывали альфа фазой вытяжки из пека. В результате такое покрытие повышало смачиваемость УВ и предотвращало взаимодействие частиц катализатора с поверхностью монофиламентов УВ во время процесса образования УНТ. В работах [5,19] авторы покрывали поверхность УВ пленкой оксида кремния, затем модифицировали УВ нанотрубками методом CVD без видимых потерь в прочности УВ.

Известно [21-23], что оксид алюминия может использоваться как жаропрочное покрытие для УВ, и в то же время подложки из оксида алюминия отлично подходят для получения массивов УНТ [24,25].

Таким образом, на основе проделанного анализа литературы был выбран способ модифицирования УВ углеродными нанотрубками с использованием метода CVD с применением железосодержащего катализатора. Среди методов нанесения катализатора на УВ выбран метод пропитки из спиртового раствора ацетата железа(II) с предварительным нанесением защитного слоя оксида алюминия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для модификации углеродными нанотрубками и изготовления композиционных материалов использовали УВ марки УКН-М-12000 производства ОАО «АРГОН». В качестве полимерной матрицы использовали силиконовый каучук марки «Юнисил 9945» производства ОАО «ПентаЮниор».

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter 449F1 фирмы Netzsch.

Поверхность монофиламентов углеродного волокна, покрытого защитным слоем оксида алюминия и углеродными нанотрубками, зольный остаток после ТГА изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование производили на приборе JEOL JSM 7600F с возможностью элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Испытания прочностных и упруго-деформационных свойств образцов проводили на универсальной машине Z010 Zwick/Roell.

Определение теплопроводности проводили путем измерения температуропроводности образцов (a), удельной теплоемкости (c_p), а также плотности (ρ) с последующим расчетом теплопроводности из этих данных:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \qquad (1)$$

Определение удельной теплоемкости образцов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 8000 (PerkinElmer, Inc., США) и прилагаемого к калориметру программного обеспечения. При сканировании использовали метод измерения теплового потока в температурном интервале 10-50 °C.

Температуропроводность (a) измеряли методом лазерной вспышки. Измерение этой величины проводили на приборе типа LFA 457 NETZSCH GERATEBAU GmbH и прилагаемого к прибору программного обеспечения.

Измерения плотности проводили флотационным методом. Использовали смеси дийодометана и ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения защитного слоя оксида алюминия на поверхность УВ использовали водный золь гидроксида алюминия. Золь готовили следующим методом. К раствору хлорида алюминия с массовой долей 5%, по каплям при энергичном перемешивании добавляли концентрированный водный 10% раствор аммиака до нейтральной реакции среды. Раствор хлорида алюминия имеет кислую среду вследствие протекания гидролиза по катиону. По завершении формирования золя мицелла гидроксида алюминия имеет следующее строение: $\{[mAl(OH)_3 \cdot nAlO^+(n-x)Cl^-]^{+x} \cdot xCl^-\}^0$ и раствор становится нейтральным. Для того, чтобы уменьшить соосаждение солей на поверхность УВ, полученный золь очищали от ионов аммония и хлорид-ионов путем диализа.

Углеродное волокно марки УКН-М-12000 содержит на поверхности монофиламентов аппрет – соли натрия жирных кислот. Присутствие атомов натрия на УВ подтверждено методом EDX. Из-

вестно, что [26] ионы натрия ингибируют процесс синтеза УНТ методом CVD. Для удаления аппрета с поверхности УВ использовали смесь этилового спирта и ацетона в соотношении 1:1.

Жгуты УВ после удаления аппрета погружали в золь гидроксида алюминия и пропитывали в течение 3 ч. Затем жгуты сушили, далее прокаливали в течение 10 мин при 1000 °С в потоке аргона. Для получения сплошного и равномерного покрытия процесс пропитки-сушки-прокалки повторяли 3 раза. Для сравнения эффективности нанесения защитного слоя оксида из золя параллельно приготавливался образец сравнения по методу, использованному в работе [27], путем осаждения гидроксида алюминия на поверхность УВ из раствора соли хлорида алюминия.

Покрытый защитным слоем жгут УВ помещали в 5%-й водный раствор ацетата железа (II) и пропитывали в течение 24 ч. Затем жгут извлекали и удаляли влагу в сушильном шкафу в течение 20 мин при температуре 60 °С. Полученный жгут с частицами ацетата железа на поверхности подвергали термической обработке в восстановительной среде: в потоке газовой смеси водород-гелий в соотношении 2:1. Для восстановления железа и формирования активных частиц катализатора жгут выдерживали при температуре 550 °С в течение 20 мин.

Модификацию поверхности УВ углеродными нанотрубками проводили методом CVD в горизонтальном реакторе проточного типа при температуре 800 °С. Синтез проводился в течение 20 мин в потоке смеси водорода и гелия, подаваемых с объемными скоростями 200 мл/мин и 100 мл/мин, соответственно. В качестве прекурсора углерода использовали 0,5% раствор тиофена в этиловом спирте, парами которого насыщали водород-гелиевую смесь при температуре 25 °С.

Композиционные материалы изготавливали методом холодного прессования. Предварительно смешивали прекурсор силикона с катализатором полимеризации. Затем помещали жгут УВ в пластиковую оснастку. Далее прокаткой удаляли излишки полимера и обеспечивали равномерную пропитку жгута. Пропитанный жгут помещали под пресс на 24 ч. Полученные образцы композиционного материала в виде однонаправленной ленты исследовали на прочность и теплопроводность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанесение защитного слоя оксида алюминия на поверхность УВ из золя привело к синтезу длинных УНТ и увеличению их количества, по сравнению с методом нанесения защитного слоя из солевого раствора. РЭМ микрофотографии синтезированных УНТ представлены на рис. 1.

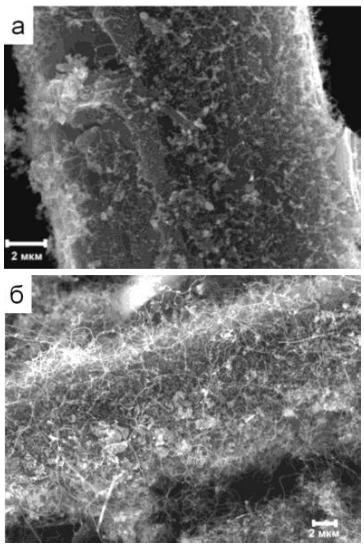


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ исследований УВ, модифицированного УНТ при нанесении защитного слоя: (а) солевым методом, (б) золевым методом

Fig. 1. SEM images of nano-tube-modified with carbon fibers with protective interlayer prepared from: (a) the solution, (б) the sol

Для оценки сплошности покрытия защитным слоем оксида алюминия монофиламентов УВ был проведен ТГА на воздухе при температуре 450 °С образцов УВ: исходных и покрытых оксидом алюминия, а также образца УВ, модифицированных нанотрубками (рис. 2).

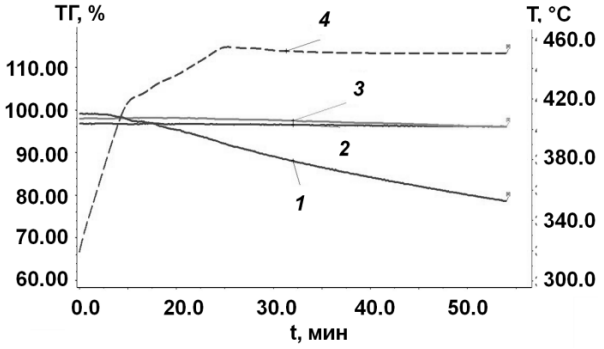


Рис. 2. Данные ТГА для серии образцов УВ: *1* – исходного УВ; *2* – УВ, покрытого защитным слоем Al_2O_3; *3* – УВ, покрытого защитным слоем Al_2O_3 и модифицированного нанотрубками; *4* – температурная программа

Fig. 2. TG-analysis for: *1* – pristine carbon fibers; *2* – carbon fibers coated with protective interlayer of Al_2O_3; *3* – carbon fibers coated with interlayer of Al_2O_3 and modified with carbon nano-tubes; *4* – temperature program

Согласно данным ТГА, исходное УВ потеряло до 20% своей массы, в то время как масса волокон, покрытых оксидом алюминия и модифицированных УНТ, осталась практически неизмен-

ной. Таким образом, было подтверждено, что слой оксида алюминия плотно покрывает поверхность волокна, препятствуя его окислению, и не разрушается во время процесса CVD и роста УНТ. При исследовании зольного остатка, полученного при нагреве на воздухе до температуры 800 °С образца УВ, покрытого защитным слоем, были обнаружены полые трубки из оксида алюминия, повторяющие форму монофиламентов (рис. 3).

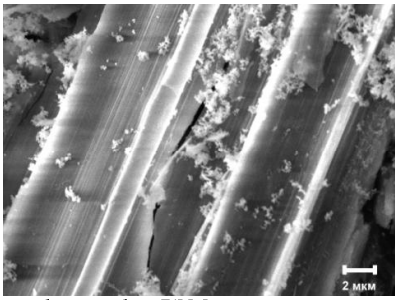


Рис. 3. Микрофотография РЭМ зольного остатка после сжигания на воздухе образца УВ, покрытого буферным слоем оксида алюминия
Fig. 3. SEM images for ash after burning of carbon fibers coated with protective interlayer of Al_2O_3

Исследование физико-механических свойств образцов композиционных материалов показало, что по прочности КМ на основе модифицированного волокна уступают КМ на основе исходного УВ: 235±35 МПа и 285±30 МПа соответственно. Однако модуль упругости для КМ на основе модифицированного УВ выше: 2930±430 МПа против 2380±250 МПа для КМ на основе исходного УВ. Понижение прочности КМ предположительно вызвано понижением прочности УВ во время синтеза УНТ, а повышение модуля упругости, вероятно, обусловлено более равномерным распространением нагрузки внутри образца, что, в свою очередь, можно объяснить повышением адгезии монофиламентов УВ к полимерной матрице.

Исследования области разрушения КМ подтвердили, что адгезия после модификации УВ углеродными нанотрубками существенно возросла. На рис. 4. видно, что филаменты исходного углеродного волокна отслоились от полимерной матрицы при разрушении КМ (рис. 4а), в то время как модифицированное УВ после разрушения КМ (рис. 4б) содержит на поверхности полимер, что свидетельствует о повышенной адгезии.

Теплопроводность экспериментальных образцов композиционного материала на основе УВ, модифицированного УНТ, составляет 0,32 Вт/м·К, а КМ на основе исходного волокна – 0,22 Вт/м·К. Для обоих типов образцов величина теплопроводности в диапазоне температур от 30 °С до 80 °С постоянна, далее наблюдается понижение примерно до 0,02 Вт/м·К на участке от 80 °С до 90 °С, при этом кривые ведут себя симбатно во всем диапазоне температур. Таким образом, в ходе измерения теплофизических свойств выявлено повышение теплопроводности в 1,5 раза в образцах УВ, модифицированных углеродными нанотрубками.

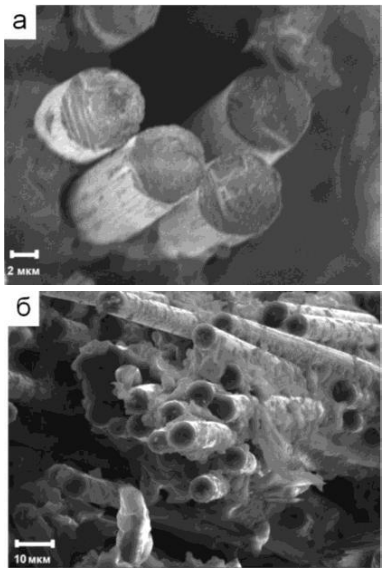


Рис. 4. Микрофотографии РЭМ исследований линии разрыва КМ на основе: (а) исходного УВ; (б) УВ, модифицированного УНТ
Fig. 4. SEM images for area of composite breaking line. Composite sample with: (a) pristine carbon fibers; (б) nano-tube-modified with carbon fibers

ВЫВОДЫ

В работе были получены и исследованы образцы УВ, модифицированного УНТ с применением защитного слоя оксида алюминия. Отработан зольный метод нанесения защитного слоя оксида алюминия на поверхность волокна.

На основе исходного УВ и УВ с УНТ получены и исследованы образцы КМ с применением в качестве эластомерной матрицы силиконового каучука. Установлено, что модифицирование поверхности УВ углеродными нанотрубками приводит к качественному повышению адгезии между монофиламентами УВ и эластомерной матрицей. Повышенная адгезия предотвращает расслаивание КМ при нагрузках и повышает модуль его упругости на 23%.

Также установлено, что при равной степени заполнения теплопроводность КМ на основе УВ с УНТ в поперечном направлении выше на 50%, чем для КМ на основе исходного УВ при равных степенях заполнения.

Проведенные исследования по получению КМ с матрицей из силиконового каучука показы-

вают, что применение модифицированного УНТ волокна позволяет решить проблему низкой адгезии УВ к эластомерным матрицам. Результаты данной работы открывают широкие возможности по использованию УВ в качестве наполнителя в других типах эластомеров. Например, в различных видах синтетических каучуков и полиуретанов, свойства которых можно регулировать их химическим составом и параметрами проведения полимеризации. Таким образом, модификация УВ углеродными нанотрубками позволит реализовать их потенциал и получить множество различных КМ с заданными свойствами для применения в различных областях науки и техники.

Настоящая публикация подготовлена при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0094 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0094). В работе было использовано оборудование центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ). Авторы выражают благодарность Баграмову Р.Х., Мельниковой А.Г., Батовой Н.И., Овсянникову Д.А., Иллич-Свитычу И.П. и Иванову Л.А. за помощь в проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Borda J., Kéki1 S., Ráthy I., Bodnár I., Zsuga M.** // J. Appl. Polymer Sci. 2007. V. 103. P. 287–292.
2. **Gong Q.-J., Li H.-J., Wang X., Fu Q.-G., Wang Z.-W., Li K.-Z.** // Composites Science and Technology. 2007. V. 67. P. 2986–2989.
3. **Karab K.K., Rahamanb A., Agnihotria P., Sathiyamoorthyc D.** // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2009. V. 17. P. 209–229.
4. **Guo J., Lu C., An F.** // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 2831–2836.
5. **Lv P., Feng Y.-y., Zhang P., Chen H.-m., Zhao N., Feng W.** // Carbon. 2011. V. 49. P. 4665–4673.
6. **Kim K.J., Kim J., Yu W.-R., Youk J.H., Lee J.** // Carbon. 2013. V. 54. P. 258–267.
7. **Thostenson E.T., Li W.Z., Wang D.Z., Ren Z.F., Chou T.W.** // J App. Phys. 2002. V. 91. N 9. P. 6034–6037.
8. **Susi T., Nasibulin A.G., Jiang H., Kauppinen E.I.** // J. Nanomaterials. 2008. V. 2008. P. 7.
9. **Zhao J., Liu L., Guo Q., Shi J., Zhai G., Song J., Liu Z.** // Carbon. 2008. V. 46. P. 365–389.
10. **Al-Haik M., Luhrs C.C., Taha M.M.R., Roy A.K., Dai L., Phillips J., Doorn S.** // J. Nanotechnology. 2010. V. 2010. P. 9.
11. **Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S., Kalinka G., Shaffer M.S.P.** // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1862–1869.
12. **Kim K.J., Yu W.-R., Youk J.H., Lee J.** // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 2250–2258.
13. **Kepple K.L., Sanborn G.P., Lacassea P.A., Gruenberg K.M., Ready W.J.** // Carbon. 2008. V. 46. P. 2026–2033.
14. **Maslov I.A., Kamenev A.A., Solomonik I.G., Krylova A.Yu., Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Kryazhev Yu.G., Tret'yakov V.F.** // Solid Fuel Chemistry. 2007. V. 41. N 5. P. 307–312.
15. **Augustyn C.L., Allston T.D., Hailstone R.K., Reed K.J.** // RSCAdv. 2014. V. 4. P. 5228.
16. **Smiljanic O., Dellero T., Serventi A., Lebrun G., Stansfield B.L., Dodelet J.P., Trudeau M., Desilets S.** // Chem. Phys. Letters. 2001. V. 342. N 5–6. P. 503–509.
17. **Zhang Q., Liu J., Sager R., Dai L., Baur J.** // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 594–601.
18. **Tolbin A.Yu., Nashchokin A.V., Kepman A.V., Dunaev A.V., Malakho A.P., Morozov V.A., Seleznev A.N., Sorokina N.E., Avdeev V.V.** // Fibre Chemistry. 2012. V. 44. N 2. P. 95–100.
19. **Antunes E.F., da Silva V.Q., Marques V.E.C., Siqueira L., Corat E.J.** // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2012. V. 1451. P. 97–105.
20. **Greef N.D., Magrez A., Couteau E., Locquet J.-P., Forro L., Seo J.W.** // Phys. Status Solidi B. 2012. V. 249. N 12. P. 2420–2423.
21. **Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.** // Неорган. материалы.. 2012. Т. 48. № 3. С. 261–271;
Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A. // Neorgan. materialy. 2012. V. 48. N 3. P. 261–271 (in Russian).
22. **Jewur S.S., Kuriacose J.C.** // Thermochimica Acta. 1977. V. 19. P. 195–200.
23. **Бакланова Н.И., Зима Т.М., Титов А.Т., Исаева Н.В., Гращенков Д.В., Солнцев С.С.** // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 823–829;
Baklanova N.I., Zima T.M., Titov A.T., Isaeva N.V., Grashchenkov D.V., Solntsev S.S. // Neorgan. materialy. 2006. V. 42. N 7. P. 823–829 (in Russian).
24. **Luo Y., Wang X., He M., Li X., Chen H.** // J. Nanomaterials. 2012. V. 2012. P. 5.
25. **Sui Y.C., Cui B.Z., Guardian R., Acosta D.R., Martınez L., Perez R.** // Carbon. 2002. V. 40. P. 1011–1016.
26. **Forrest G.A., Alexander A.J.** // Carbon. 2008. V. 46. N 5. P. 818–821.
27. **Урванов С.А., Хасков М.А., Альшевский Ю.Л., Караева А.Р., Мордкович В.З., Бейлина Н.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 116–119;
Urvanov S.A., Khaskov M.A., Al'shevskiy Yu.L., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Beiylina N.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 116–119 (in Russian).

Общероссийская общественная организация специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»