

05.1;06.1

## Механизмы влияния углеродных нанотрубок на физические свойства полимерных композитов

© К.В. Гусев<sup>1</sup>, А.И. Ванин<sup>1</sup>, В.Г. Соловьев<sup>1,¶</sup>, V. Gerbreder<sup>2</sup>, A. Ogurcovs<sup>2</sup><sup>1</sup> Псковский государственный университет, Псков, Россия<sup>2</sup> G. Liberts' Innovative Microscopy Centre, Daugavpils University, Daugavpils, Latvia

¶ E-mail: solovyev\_v55@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2020 г.

В окончательной редакции 4 марта 2020 г.

Принято к публикации 4 марта 2020 г.

Методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения получены прямые экспериментальные доказательства существования нескольких механизмов упрочнения полимерных композитов, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, полимерные композиты, механические свойства, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49489.18217

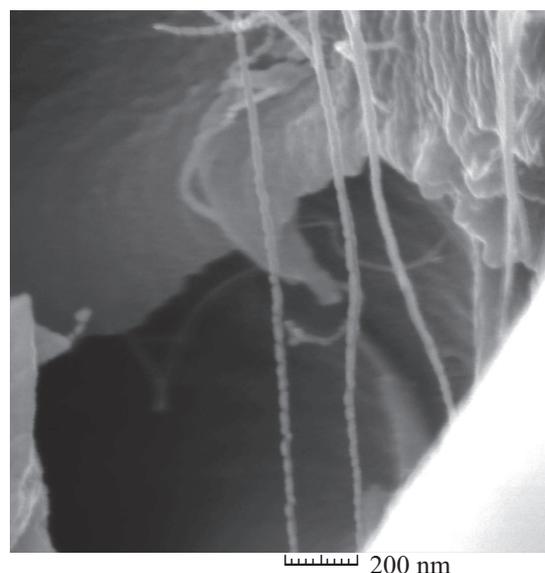
Высокая механическая прочность и большое аспектное отношение углеродных нанотрубок (УНТ) открывают широкие перспективы их использования для улучшения механических характеристик композиционных материалов [1–6]. В исследованных в настоящей работе полимерных композитах [7–9] несущим конструктивным элементом материала являлось стекловолокно (ровинг), а в качестве наполнителя использовались одностенные УНТ, при малой концентрации которых ( $\sim 0.04 \text{ mass\%}$ ) удалось получить новые полимерные нанокompозиты с улучшенными механическими свойствами. Для приготовления образцов нанокompозитов применялись эпоксидная смола ЭД-20, отвердитель и концентрат (паста) TUBALL MATRIX на основе одностенных УНТ диаметром  $d = 1.6 \pm 0.4 \text{ nm}$  и длиной  $l > 5 \mu\text{m}$  (компания OCSiAL, Новосибирск). Методика получения образцов нанокompозитов подробно описана в работах [8,9], а средние механические характеристики стекловолокна, контрольного образца (не содержащего УНТ) и образцов нанокompозита представлены в таблице. При этом значения коэффициента вариации (отношения среднего квадратичного отклонения к приведенному в таблице результату), характеризующего разброс экспериментальных данных, в среднем составили 6% для предела прочности на разрыв, 10% для предела прочности на изгиб и 1% для модуля упругости.

Как видно из приведенных экспериментальных данных, при введении УНТ в малой концентрации удается увеличить предел прочности образцов как на разрыв, так и на изгиб на 20–30%.

Значительный научный и практический интерес представляет вопрос о том, каким именно образом УНТ влияют на механические свойства полимерных композитов. В литературе [3,7–18] рассматриваются различные механизмы упрочнения композита в результате введения наполнителя. К ним относится, в частности, усиление

межфазного взаимодействия волокон с матрицей [8,9,16]. Упрочнение композитов при введении УНТ можно объяснить размерным эффектом наноадгезии [3]. При формировании механических свойств многофазных нанокompозитов, для которых характерны многочисленные поверхности раздела, важнейшую роль играет межфазное взаимодействие [10], причем межфазные области (как и сами УНТ) служат армирующим элементом структуры полимерных нанокompозитов.

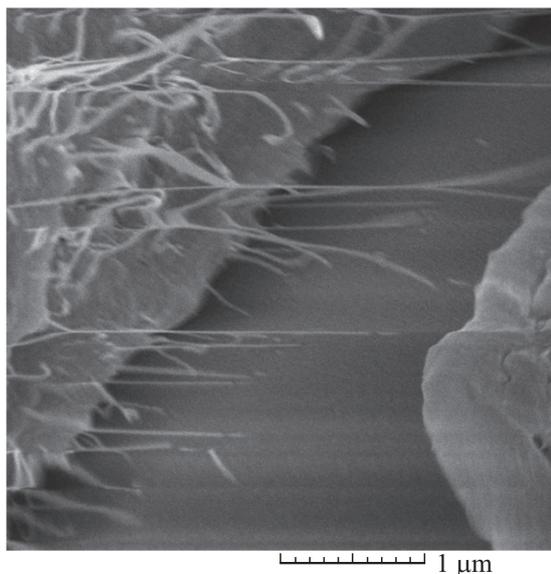
Цель настоящей работы — получить прямые экспериментальные подтверждения существующих модельных представлений о механизмах упрочнения полимерных композитов, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками.



**Рис. 1.** СЭМ-изображение полимерных „нанобусинок“, нанизанных на УНТ.

Механические характеристики исследованных образцов

Тип образца, марка пасты TUBALL MATRIX	Массовая концентрация УНТ $W_{CNT}$ , mass%	Предел прочности на разрыв $\sigma_1$ , МПа	Предел прочности на изгиб $\sigma_2$ , МПа	Модуль упругости $E$ , GPa
Стеклообразные нити (ровинг)	—	1970	—	78.8
Контрольный образец	0	1103	615	51.6
MATRIX 301	0.02	1333	708	53.5
MATRIX 301	0.04	1456	646	54.2
MATRIX 301	0.08	1412	795	53.9



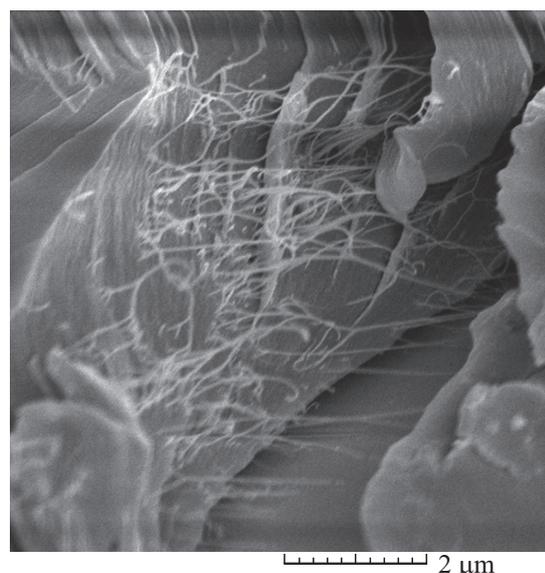
**Рис. 2.** СЭМ-изображение углеродных нанотрубок в виде „мостиков“, предотвращающих развитие микротрещин в образце нанокompозита.

Наличие сильного взаимодействия УНТ с полимерной матрицей подтверждается результатами изучения структуры образцов методом атомно-силовой микроскопии [8,9], в результате чего нам удалось обнаружить протяженные структуры в виде „нанобусинок“ (предположительно полимерных) диаметром порядка 50 nm, нанизанных на углеродную нанотрубку. В настоящей работе существование подобных структур подтверждено также с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения (см. рис. 1, который был получен с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MAIA3 Triglav). Мы полагаем, что наличие таких протяженных структур с рифленой поверхностью обеспечивает хорошее сцепление УНТ с матрицей композита. Этот механизм подобен совместной работе стальной арматуры с периодическим профилем и бетона, обеспечивающей их сцепление по поверхности контакта в структуре железобетона.

Углеродные нанотрубки, обладающие уникальными механическими характеристиками [14], могут также играть роль „мостиков“, предотвращающих развитие

микротрещин. Прямым доказательством этого служит СЭМ-изображение, представленное на рис. 2, которое наглядно демонстрирует работу данного механизма в исследованных нами полимерных композитах. При этом в соответствии с теорией [11–14] матрица способна нагрузить УНТ до предельного напряжения при условии, что длина нанотрубки превышает определенное критическое значение. Как показывает расчет [8,9], в нашем случае это условие выполняется.

В работе [7] установлено, что введение одностенных углеродных нанотрубок в многокомпонентные полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной смолы может по-разному влиять на предельную температуру эксплуатации этих нанокompозитов в зависимости от концентрации УНТ. Углеродные нанотрубки в малой концентрации в основном нарушают исходную структуру эпоксидной матрицы, препятствуя сшиванию полимерных цепочек и понижая тем самым как температуру стеклования, так и температуру последующего перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние. С ростом концентрации УНТ в связи с началом процесса агломерации нанодобавок может воз-



**Рис. 3.** СЭМ-изображение сложной структуры из УНТ в образце нанокompозита.

никать новая упрочняющая структура, вследствие чего термостойкость композита увеличивается. Возможность появления такой структуры иллюстрирует рис. 3.

Следует отметить, что СЭМ-изображения УНТ, подобные представленным на рис. 1–3, удавалось наблюдать лишь на продольных, но не на поперечных сечениях образцов нанокompозитов. Этот факт согласуется с высказанным в [9] предположением об анизотропии расположения углеродных нанотрубок в образце, когда они ориентируются преимущественно вдоль стеклянных нитей ровинга.

Таким образом, с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения удалось подтвердить модельные представления о механизмах влияния углеродных нанотрубок на механические свойства полимерных композитов.

### Благодарности

Авторы глубоко признательны сотрудникам компании OCSiAL (Новосибирск) за предоставление высококачественных одностенных углеродных нанотрубок, а также В.В. Осташеву за полезные обсуждения.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Polymer nanocomposites / Eds Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu. Cambridge: Woodhead Publ., 2006. 608 p.
- [2] Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
- [3] Козлов Г.В. // УФН. 2015. Т. 185. № 1. С. 35–64.
- [4] Пул Ч., мл., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2010. 336 с.
- [5] Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенни Х.М. // УФН. 2015. Т. 185. № 3. С. 225–270.
- [6] Аборкин А.В., Хорьков К.С., Обьедков А.М., Кремлев К.В., Изобелло А.Ю., Волочко А.Т., Алымов М.И. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 2. С. 22–25.
- [7] Ванин А.И., Гусев К.В., Соловьев В.Г. // Вестн. Псков. гос. ун-та. Сер. Естественные и физико-математические науки. 2019. В. 15. С. 106–110.
- [8] Gusev K., Gerbreders V., Ogurcovs A., Solovyev V. // Environment. Technology. Resources. Proc. of the 12th Int. Scientific and Practical Conf. Rezekne, Latvia, 2019. V. III. P. 48–51.
- [9] Гусев К.В., Соловьев В.Г. // Материаловедение. 2020. № 3. С. 29–34.
- [10] Kozlov G.V., Dolbin I.V. // Inorgan. Mater.: Appl. Res. 2019. V. 10. N 1. P. 226–230.
- [11] Микитаев А.К., Козлов Г.В. // Физика и механика материалов. 2015. Т. 24. № 2. С. 187–193.
- [12] Kelley A., Davies G.J. // Met. Rev. 1965. V. 10. N 37. P. 1–77.
- [13] Kelly A., Tyson W.R. // J. Mech. Phys. Solids. 1965. V. 13. N 6. P. 329–350.
- [14] Zare Y. // Mech. Mater. 2015. V. 85. P. 1–6.
- [15] Lutz V., Duchet-Rumeau J., Godin N., Smail F., Lortie F., Gérard J.F. // Eur. Polymer J. 2018. V. 106. P. 9–18.
- [16] Leopold C., Augustin T., Schwebler T., Lehmann J., Liebig W.V., Fiedler B. // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 506. P. 620–632.
- [17] Xiao C., Tan Y., Wang X., Gao L., Wang L., Qi Z. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 703. P. 8–16.
- [18] Pukánszky B. // Composites. 1990. V. 21. N 3. P. 255–262.