

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*Е.С. Ваганова¹, О.А. Давыдова¹, М.В. Бузаева¹, Е.С. Климов¹,
И.В. Фролов², В.А. Сергеев², А.Н. Фомин³, В.В. Светухин³*

¹ Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск

² Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Ульяновск

³ Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск

Полимеризацией метилметакрилата получены полимерные композиты с включением в матрицу многостенных углеродных нанотрубок. С применением атомно-силовой микроскопии изучено изменение поверхности пленок и стекол композитов.

Ключевые слова: полимерный композит, метилметакрилат, многостенные углеродные нанотрубки, поверхность.

Введение

Одним из самых существенных технологических достижений в промышленности пластмасс за последние годы стало развитие полимерных нанокомпозитных материалов, то есть полимерных смол, содержащих наноразмерные компоненты, например, наноглины или углеродные нанотрубки (УНТ). Введение небольших добавок нанокомпонентов для формирования материала является важным новым средством модифицирования физических и химических свойств смолы. Основными полезными результатами становятся улучшение механических свойств, повышение твердости, огнестойкости, электропроводности и других технологических свойств [1].

Наноматериалы могут состоять из совокупности объектов различного строения, включая наночастицы, нановолокна, нанотрубки, фуллерены и их различные сочетания. Наночастицами по существу являются частицы с диаметрами от 1 до 100 нм. При использовании объектов исключительно малых размеров (менее 100 нм), обнаруживаются новые свойства материалов, проявляющиеся не в простом суммировании свойств составляющих компонентов, а появлению новых свойств, связанных с синергетическим взаимодействием поверхностей на атомном уровне.

Углеродные нанотрубки, имеющие подобную алмазу структуру кристаллической решетки, являются уникальным материалом по своим термическим, электрическим и механическим свойствам, обеспечивающим возможность их применения в различных областях науки и техники. Основные задачи, которые необходимо решить при создании полимерных нанокомпозитов с включением углеродных наночастиц или нановолокон, – достижение максимальной степени диспергирования УНТ и их ориентация в матрице полимера. В качестве полимерной матрицы обычно используются полиолефины, полиэфиры, эпоксидные смолы.

В практике получения полимерных материалов на основе твердой и жидкой фаз (наполнители – твердые сажа, сера, жидкие мономеры) важное значение имеет приготовление устойчивой дисперсионной среды. Эта задача достаточно сложна и требует комплексного подхода с применением различных способов гомогенизации смесей [2].

В настоящее время единой точки зрения на механизм формирования полимерно-мономерных частиц на поверхности катализатора, в частности углеродных нанотрубок, не существует. Все известные подходы основаны на размерности твердых микрочастиц (наночастиц), растворимости мономеров в воде, друг в друге при сополимеризации, стабильности дисперсионной среды. Сложность достижения гомогенного распределения в матрице полимера возрастает с уменьшением размеров частиц, поскольку при этом многократно возрастает удельная поверхность и склонность к образованию агломератов.

Степень дисперсности наноструктур можно увеличить, используя интенсивное перемешивание, ультразвуковую обработку, химическую и физическую модификацию поверхности углеродных наночастиц, или комбинации перечисленных методов.

Целью работы явилось получение полимерного композиционного материала на основе акрилового мономера с включением многостенных углеродных нанотрубок и изучение изменения поверхности материала.

Экспериментальная часть

Синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводили в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений (метод МОСVD) на разработанной нами экспериментальной установке. В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен [3].

Полученные МУНТ предварительно измельчали в механическом гомогенизаторе до получения мелкодисперсного продукта. Все операции с МУНТ проводили с использованием ультразвуковой обработки (лабораторная установка «ИЛ 100-6/4», частота 22 кГц) в растворителе или воде.

Функционализацию поверхности полярными группами (-ОН, =С=О, -СООН) проводили обработкой окислительной смесью концентрированных азотной и серной кислот [4].

В качестве матрицы для полимеризации использовали метилметакрилат (ММА): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_3$. Прозрачная жидкость, $d=0,94 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=-48 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=101 \text{ }^\circ\text{C}$; ГОСТ 16756-71, CAS 80-62-6.

В качестве термоинициатора реакции полимеризации брали 2,2-динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК): $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$. ДАК – бесцветный кристаллический порошок, растворим в эфире, хлороформе, акриловых мономерах. Устойчив при 0–5 °С. При нагревании разлагается с выделением азота, CAS 78-67-1.

Синтез тонких полимерных пленок на кремниевых подложках проводили следующим образом. Полимер, полученный на основе ММА (инициатор – 1,0 мас. % ДАК, время полимеризации 2 ч при 70 °С), растворяли в толуоле, в раствор при ультразвуковом воздействии в течение 1-2 мин диспергировали 0,5–2,0 мас. % функционализированных нанотрубок (Ф-МУНТ), смесь перемешивали, наносили на кремниевые пластины, которые центрифугировали для удаления толуола.

Полимерные полиметилметакрилатные стекла (ПММА) получали с Ф-МУНТ. В мономер ММА при ультразвуковом воздействии в течение 0,5–1,0 мин диспергировали расчетное количество нанотрубок, дисперсию добавляли к сиропу, полученному растворением порошка ПММА в собственном мономере. При перемешивании вводили 0,5–1,0 мас. % ДАК, смесь заливали между силикатными стеклами и проводили отверждение при 60–70 °С в течение 3 ч.

Топологию поверхности МУНТ изучали на атомно-силовом микроскопе NanoEducator (NT-MDT, Россия). Для изучения типа нанотрубок и оценки их размеров применяли атомно-силовой микроскоп Solver P47-PRO (NT-MDT, Россия).

Результаты и обсуждение

При использовании нанотрубок в качестве добавок в полимерные матрицы существенное значение имеет размер частиц. В условиях синтеза МУНТ осаждаются на поверхности в виде массива из плотно упакованных жгутов, сформированных из тонких нитей МУНТ длиной до 3 см. Диаметр основной части нанотрубок составляет 40–80 нм. При ультразвуковой обработке происходит расщепление жгутов и дробление нитей на более короткие фрагменты.

В идеальном случае МУНТ типа «матрешки» должны представлять собой цилиндры, вложенные друг в друга, каркасная структура которых образована шестигранниками. Практически образуются изогнутые трубки вследствие наличия дефектов решетки при формировании МУНТ. Трубки переплетены, встречаются Т-образные структуры (рис. 1).

При синтезе МУНТ осаждаются на подложке в виде ориентированных волнистых нитей, что отражается на профиле поверхности наноматериала (рис. 2).

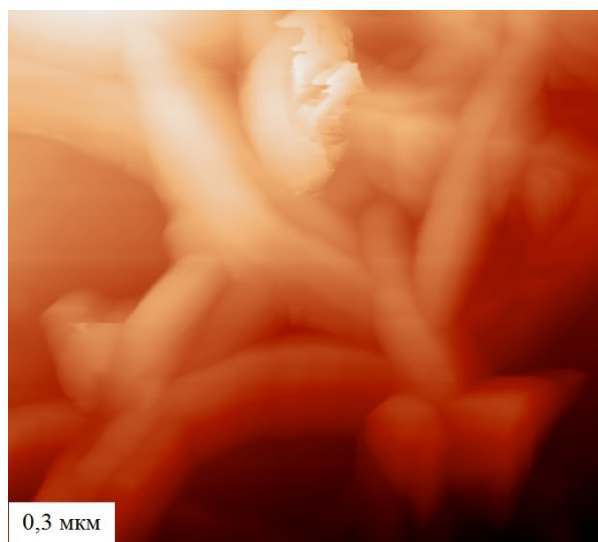


Рис. 1. Топология поверхности МУНТ.
Атомно-силовой микроскоп Solver P47-PRO

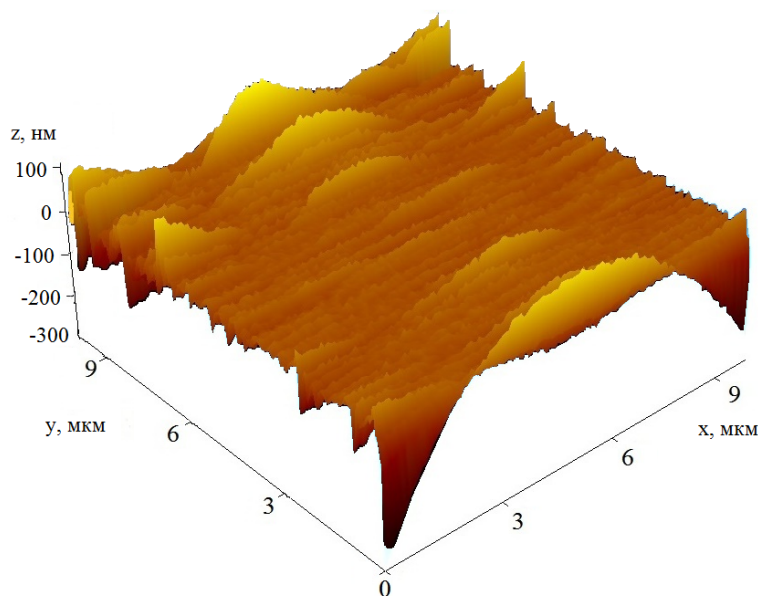


Рис. 2. АСМ-микрофотография поверхности МУНТ
с ориентированными нанотрубками.
Атомно-силовой микроскоп NanoEducator

Для полимеризации мономеров в качестве инициаторов применяют фото-и термоиницирующие системы. Фотополимеризация обычно проводится при УФ-облучении ртутными лампами в присутствии инициаторов, распадающихся в ультрафиолетовом диапазоне. При этом система сильно перегревается, полимеризация сопровождается окислительной деструкцией и неравномерным распределением полимерных зерен в объеме [5–7].

Более гладко протекает термopolyмеризация. В качестве инициатора наибольшее распространение получил 2,2-динитрил азо-изомасляной кислоты. Его преимущество перед термоинициаторами типа пероксида бензоила и пероксида третичного бутила заключается в более низких (50–70 °С) температурах распада по сравнению с пероксидами (80–130 °С). Снижение температуры существенно влияет на протекание полимеризации, поскольку при любом типе инициирования выделяются газообразные продукты, мешающие образованию стереорегулярного полимера.

С использованием термоинициатора ДАК мы провели полимеризацию метилметакрилата, допированного МУНТ, с получением тонких пленок (100 мкм), нанесенных на инертную крем-

ниевую подложку, и полимерных стекол толщиной 1 мм. При введении инициатора ДАК в обработанную ультразвуком дисперсную систему ММА-МУНТ ее устойчивость нарушается, в связи с чем для отверждения использовали растворы ПММА в толуоле (пленки на кремнии) или собственном мономере ММА (полимерные стекла).

Значительной проблемой при использовании нанотрубок является образование агломератов, что затрудняет равномерное распределение МУНТ при введении в различные матрицы. Для диспергирования МУНТ в мономеры наиболее перспективны функционализированные МУНТ, агломерированные структуры которых легче разрушаются при ультразвуковом воздействии.

На рис. 3 представлена АСМ-микрофотография поверхности композитной пленки ПММА с включением Ф-МУНТ. Сглаженный профиль поверхности пленки говорит о том, что при ультразвуковом диспергировании Ф-МУНТ в растворе ПММА в толуоле образуется устойчивая микродисперсная изотропная среда с равнонаправленной ориентацией МУНТ.

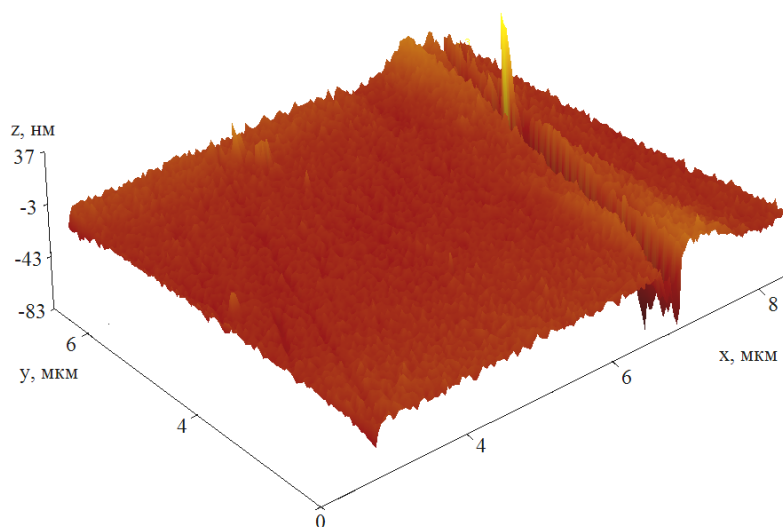


Рис. 3. АСМ-микрофотография поверхности полимерной пленки композита на основе ПММА и Ф-МУНТ (1,0 мас. %)

Введение небольших концентраций Ф-МУНТ в полимерную матрицу при получении стекол ПММА также приводит к относительно равномерному распределению углеродных нанотрубок в полимере, хотя этот эффект проявляется в меньшей степени, чем в пленке (рис. 4).

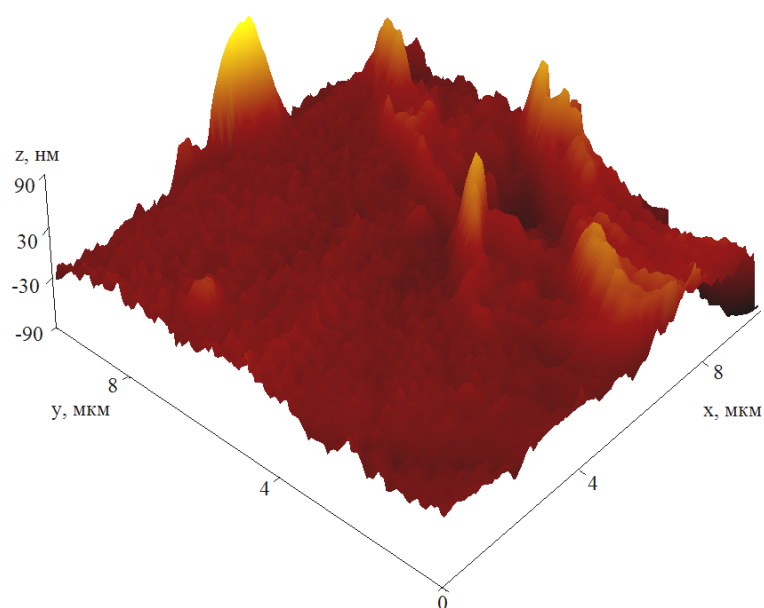


Рис. 4. АСМ-микрофотография поверхности полимерного стекла на основе ПММА и Ф-МУНТ (0,01 мас. %)

Выводы

Получены полимерные композиты с включением в матрицу полиметилметакрилата многостенных углеродных нанотрубок. Профиль поверхности тонких пленок и стекол изменяется при различных способах диспергирования трубок, а также зависит от типа трубок. Наиболее микродисперсная поверхность наблюдается при введении в полимерную матрицу функционализированных кислотами углеродных нанотрубок.

Литература

1. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение / М.М. Томишко, О.В. Демичева, А.М. Алексеев и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 39–43.
2. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 2009. – 278 с.
3. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 8. – С. 1128–1132.
4. Изменение поверхности и свойств многостенных углеродных нанотрубок при физико-химическом модифицировании / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 8. – С. 1105–1110.
5. Давыдова, О.А. Фотоотверждение акрилатов в присутствии иницирующей смеси эфир бензоина – триэтанолламин / О.А. Давыдова, В.И. Филоненко, Е.С. Климов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 82–85.
6. Сабанов, В.Х. Фотополимеризация акрилатов в присутствии перимидинов с электроноакцепторными заместителями / В.Х. Сабанов, О.А. Давыдова, Е.С. Климов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48, № 4. – С. 98–101.
7. Давыдова, О.А. Донорно-акцепторные иницирующие системы и роль кислорода в фотополимеризации акрилатов, эпоксидов, модификации антифрикционных композитов: дис. ... д-ра хим. наук / О.А. Давыдова. – ННГУ, 2008. – 290 с.

Ваганова Екатерина Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: katrin_sv@bk.ru

Давыдова Ольга Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru

Бузаева Мария Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. г. Ульяновск, 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Климов Евгений Семенович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru

Фролов Илья Владимирович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. 432011, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 48/2. E-mail: ilya_frolov88@mail.ru

Сергеев Вячеслав Андреевич – доктор технических наук, доцент, директор Ульяновского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. 432011, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 48/2. E-mail: ufire@mv.ru

Фомин Александр Николаевич – кандидат технических наук, директор научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы, Ульяновский государственный университет. 432063, г. Ульяновск, Университетская Набережная, 1, корпус 4. E-mail: niih325@bk.ru

Светухин Вячеслав Викторович – доктор физико-математических наук, научный руководитель научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы, Ульяновский государственный университет. 432063, г. Ульяновск, Университетская Набережная, 1, корпус 4. E-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2016 г.

DOI: 10.14529/chem160305

HANGE OF SURFACE OF POLYMERIC COMPOSITES, REINFORCED BY CARBON NANOTUBES

*E.S. Vaganova*¹, katrin_sv@bk.ru
*O.A. Davydova*¹, olga1103@inbox.ru
*M.V. Buzaeva*¹, m.buzaeva@mail.ru
*E.S. Klimov*¹, eugen1947@mail.ru
*I.V. Frolov*², ilya_frolov88@mail.ru
*V.A. Sergeev*², ufire@mv.ru
*A.N. Fomin*³, niih325@bk.ru
*V.V. Svetukhin*³, niih325@bk.ru

¹ Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

² Ulyanovsk Branch of Institute of Radio Engineering and Electronic of V.A. Kotelnikov, Russian Academy of Science, Ulyanovsk, Russian Federation

³ Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russian Federation

The polymerization of methylmethacrylate obtained polymeric composites with start in matrix of multi-walled carbon nanotubes. With application of atomic-power microscopy a change in surface films and glass of composites is studied.

Keywords: polymeric composite, methylmethacrylate, multi-walled carbon nanotubes, surface.

References

1. Tomishko M.M., Demicheva O.V., Alekseev A.M., Tomishko A.G., Klinova L.L., Fetisova O.E. Multilayer Carbon Nanotubes and Their Application. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal. [Russian Journal of General Chemistry]*, 2008, V. LII, no 5, pp. 39–43. (in Russ.)
2. Mikitaev A.K., Goats G.V., Zaikov G.E. *Polimernye nanokompozity: mnogoobrazie strukturnykh form i prilozhenij* [Polymeric Nanocomposite: the Variety of Structural Forms and Applications]. Moscow, Science, 2009. 278 p.
3. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Makarova I.A., Svetukhin V.V., Kozlov D.V., Pchelintceva E.S., Bunakov N.A. Some Aspects of Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes by Chemical Precipitation from Vapor Phase and Characteristics of Obtained Material. *Zhurnal Prikladnoj Khimii. [Russian Journal of Applied Chemistry]*, 2014, V. 87, no 8, pp. 1128–1132. (in Russ.)
4. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Isaev A.V., Nishchev K.N., Pynenkov A.A., Kalashnikov E.G., Fomin A.N., Svetukhin V.V. Change of Surface and Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes with Physical Chemistry Modification. *Zhurnal Prikladnoj Khimii. [Russian Journal of Applied Chemistry]*, 2015, V. 88, no 8, pp. 1105–1110. (in Russ.)
5. Davydova O.A., Filonenko V.I., Klimov E.S. Photohardening of Acrylates in the Presence of Initiating System an Ether Benzoine – Triethanolamine. *Perspektivnye Materialy. [Russian Journal of Advanced Materials]*, 2006, no 3, pp. 82–85. (in Russ.)

6. Sabanov V.H., Davydova O.A., Klimov E.S. Photopolymerization of Acrylates in the Presence of Perimidinum by Electron-acceptor Deputies. *Izvestija Vysshih Uchebnyh Zavedenij. Ser. Khimija i Khimicheskaja Tehnologija. [Bulletin of Universities. Ser. Chemistry and Chemical Technology]*, 2005, V. 48, no 4, pp. 98–101.

7. Davydova O.A. *Donorno-akceptornye iniciirujushhie sistemy i rol' kisloroda v fotopolimerizacii akrilatov, epoksidov, modifikacii antifrikcionnyh kompozitov*. Dis. Dokt. khim. nauk [Donor-acceptor Initiating Systems and Role of Oxygen in Photopolymerization of Acrylates, Epoxy, Modification of Antifriction Composites. Doctor sci. diss.]. N. Novgorod, 2008. 290 p.

Received 15 May 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Изменение поверхности полимерных композитов, армированных углеродными нанотрубками / Е.С. Ваганова, О.А. Давыдова, М.В. Бузаева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 35–41. DOI: 10.14529/chem160305

FOR CITATION

Vaganova E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Klimov E.S., Frolov I.V., Sergeev V.A., Fomin A.N., Svetukhin V.V. Hange of Surface of Polymeric Composites, Reinforced by Carbon Nanotubes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 3, pp. 35–41. DOI: 10.14529/chem160305
