



углеродных нанотрубок (УНТ)) [2, 3]. УНТ имеют значительные преимущества в этой области перед традиционными дисперсионными наполнителями (металлическая проволока, стекловолокно, углеродные волокна и т.п.) ввиду сверхмалых размеров (единицы-десятки нанометра) и, как следствие, имеющими возможность заполнять микропоры матрицы, а также за счёт возможности образовывать химические связи с функциональными группами молекул матричной фазы [4]. Основной задачей при введении углеродных нанотрубок в качестве упрочняющей добавки является разделение агломератов трубок, которые образуются при синтезе на отдельные составляющие, поэтому необходимо проведение предварительной обработки УНТ, например, окислительная функционализация [5,6].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавления УНТ на прочность на разрыв композитов на основе эпоксидной смолы.

### Экспериментальная часть

#### Изготовление образцов для испытаний.

Образцы для испытаний прочностных свойств («на разрыв») КМ на основе ЭС изготавливались в соответствии с ГОСТ 11262-80 (СТ СЭВ 1199-78) (Приложение 3, тип 5). Для этого в листовой резине толщиной 4 мм с помощью фигурного ножа, входящего в комплект испытательной машины, на гидравлическом настольном прессе были вырублены отверстия по форме образцов для испытаний (рисунок 2а).

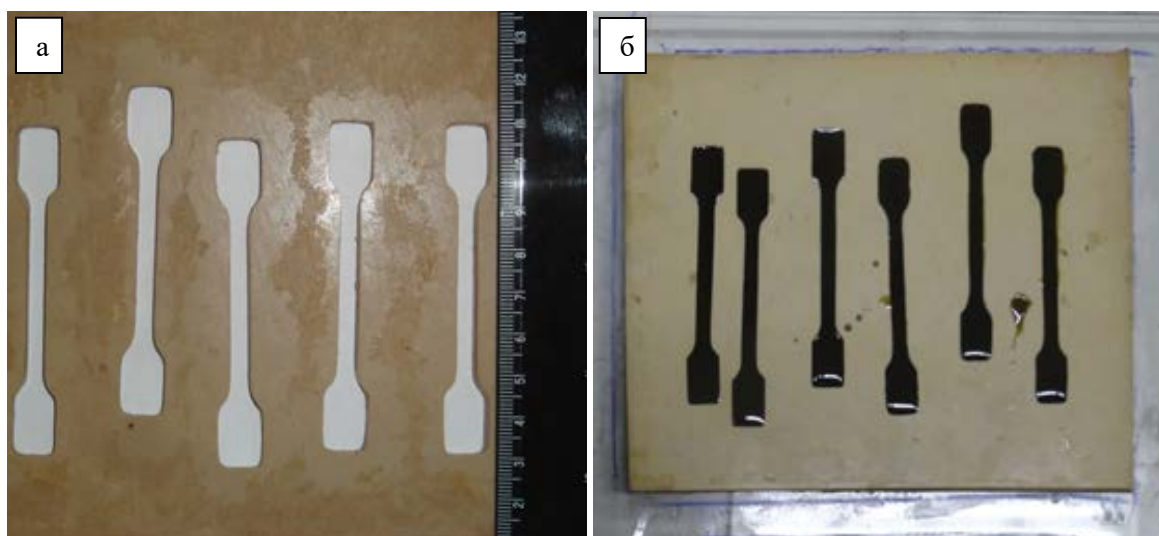


Рисунок 2. Внешний вид формы для изготовления образцов: а) пустая; б) заполненная ЭС

Листы с вырубленными отверстиями укладывались на гладкое стекло, поверхность которого закрывалась фторопластовой плёнкой для исключения прилипания отверждённой эпоксидной смолы к стеклу.

Малостенные (1-3 слоя) углеродные нанотрубки были синтезированные компанией ООО «Глобал СО» методом CVD на гетерогенном CoMo/MgO катализаторе [5,6]. Основные характеристики УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства углеродных нанотрубок (ООО «Глобал СО»)

| Параметр                                         | Значение |
|--------------------------------------------------|----------|
| Удельная поверхность (по БЭТ), м <sup>2</sup> /г | 730      |
| Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>            | 2,01     |
| Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>                  | 0,21     |
| Средняя длина, мкм                               | 5-20     |
| Средний диаметр, нм                              | 5-15     |
| Содержание углерода, мас.%                       | более 97 |
| Остаточная зольность, мас.%                      | менее 1  |

Для того, чтобы разделить агломераты углеродных нанотрубок исходный порошок был

предварительно обработан в смеси концентрированных азотной и серной кислот (1:1) при температуре 100 °С в течение 1 часа. Затем окисленные УНТ отмывали от кислот и промывали на фильтре под вакуумом до проводимости промывной воды 20 – 30 мкСм/см.

Для проведения исследований была выбрана эпоксидная смола ЭТАЛ-200ТВ (АО «ЭНПЦ Эпитал»). После добавления к эпоксидной смоле УНТ смесь сначала диспергировали с помощью УЗ-ванны, затем с помощью погружной УЗ установки «SONICS vibra cell» («SONICS & MATERIALS, INC.», США). Для предотвращения перегрева суспензии был выбран режим: 20 сек обработка/10 сек охлаждение. Суммарно время УЗ обработки составляло 20 мин. Затем, в суспензию «УНТ + ЭС» добавлялся отвердитель в массовом соотношении 100 (смола) : 36,5 (отвердитель), и полученная суспензия перемешивалась 5 мин до начала увеличения вязкости.

Затем, суспензия заливалась в вырубленные отверстия так, чтобы над поверхностью формы был небольшой (~ 0,5 мм) избыток смеси (при отверждении происходит усадка смолы и этот

«избыток» исчезает) (рисунок 26). Отверждение проходило при комнатной температуре за 24 часа.

По описанной технологии были приготовлены образцы КМ с содержанием УНТ 0,1 мас.%, 0,5 мас.% и 1 мас.%.

Полученные образцы испытывались на разрыв в на испытательной машине ТТМ-5 "Trilogica GmbH", (Германия). Испытания проводили при комнатной температуре, скорость растяжения составляла 1 мм/мин.

В таблице приведены средние результаты испытания прочности на разрыв (по 5 измерениям, разброс значений не превышал 5%).

**Таблица 1. Результаты испытания образцов на прочность на разрыв**

| № образца | Описание образца                       | R <sub>m</sub> , МПа |
|-----------|----------------------------------------|----------------------|
| 1.        | Чистая ЭС ЭТАЛ-200ТВ                   | 43,9                 |
|           | ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 0,5 мас.% УНТ (исх.)   | 40,9                 |
| 2.        | ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 0,1 мас.% УНТ (функц.) | 45,1                 |
| 3.        | ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 0,5 мас.% УНТ (функц.) | 55,8                 |
| 4.        | ЭС ЭТАЛ-200ТВ + 1 мас.% УНТ (функц.)   | 54,9                 |

Как видно из приведённых результатов, при введении в эпоксидную смолу исходного порошка углеродных нанотрубок в количестве 0,5 мас.% прочность образцов незначительно уменьшилась, что связано с тем, что они не распределены равномерно в полимерной матрице и вместо армирующего эффекта агломераты углеродных нанотрубок размером сотни нанометров выступают центрами разрушения. Введение функционализированных УНТ в количестве 0,1 мас.% особого влияния на прочность не оказало, но при увеличении их содержания до 0,5 мас.% прочность на разрыв увеличилась более, чем на 25%. Дальнейшее увеличение концентрации УНТ на прочность повлияло мало. Эффект увеличения прочности композитов ЭС-УНТ может быть

объяснен двумя факторами: протяженные углеродные нанотрубки (соотношение длины к диаметру составляет около 1000) выполняют роль армирующих волокон, а присутствие на их поверхности кислородных функциональных групп может оказывать дополнительное химическое связывание с полимерной матрицей.

### Список литературы

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с
2. Kharitonov A.P. Simbirtseva G.V., Tkachev A.G. Reinforcement of epoxy resin composites with fluorinated carbon nanotubes // Composites Science and Technology. – 2014. – № 107. – p. 162-168.
3. А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов и др. Технология полимерных материалов / Под ред. В. К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. — 544 с.
4. Томишко М.М. и др. Углеродные нанотрубки - основа материалов будущего // Нанотехника. 2004. №1. С. 10–15.
5. Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D. Multiwalled Carbon Nanotubes for Liquid-Phase Oxidation. Functionalization, Characterization, and Catalytic Activity. Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – P. 2206-2212.
6. Peng X., Wong S.S. Functional covalent chemistry of carbon nanotube surfaces. Advanced Materials. – 2009. – V.21. – P.625 642.
7. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., Izvol'skii I.M., Rakov E.G. Preparation of carbon nanomaterials through CH<sub>4</sub> pyrolysis on (Co + Mo)/MgO catalysts with different metal contents. Inorganic Materials. – 2013. – V.49. – P. 252-256.
8. Davydov S.Yu., Kryukov A.Yu., A, Gerya V.O., Izvol'skii I.M., Rakov E. G. Preparation of a Platelike Carbon Nanomaterial Using MgO As a Template. Inorganic Materials. – 2012. – V. 48, №. 3. – P. 244–248