

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ, ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

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

Аида Разимовна Караева *, Екатерина Сергеевна Лазарева, Екатерина Александровна Жукова, Сергей Алексеевич Урванов, Владимир Зальманович Мордкович

Отдел новых химических технологий и наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 142190
E-mail: karaevaar@tisnum.ru *, katerline@rambler.ru, katyazhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Из различных одноатомных спиртов методом каталитического химического осаждения из газовой фазы в потоке водорода при температуре 1050-1150 °С синтезированы углеродные нанотрубки и протестирована возможность армирования ими полимера. В качестве прекурсора углерода использовали следующие одноатомные спирты: метанол, этанол, пропанол, бутанол, изопропанол и изоамиловый спирт. Выбор различных одноатомных спиртов связан с возможностью варьировать отношением С/Н/О, что влияет на формирование и характеристики углеродных нанотрубок. Структурные и физико-химические характеристики углеродных нанотрубок изучены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и термогравиметрического анализа. Результаты исследований позволили выбрать для изготовления композиционного материала ряд образцов углеродных нанотрубок, отличающихся по структуре, морфологии и содержанию примесей. В качестве полимера использовали прочный реактопласт - эпоксидную смолу. Степень наполнения УНТ не более 8 масс. %. Электрофизические свойства образцов композиционного материала из эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок измеряли четырехзондовым методом, а теплопроводность – импульсным. По микрофотографиям, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии, оценивали равномерность пропитки эпоксидной смолой и распределение углеродных нанотрубок в образце. Наиболее перспективными полимерными композиционными материалами оказались образцы, армированные углеродными нанотрубками, которые получены из этанола и смеси метан-метанол. Удельная электропроводность образцов композиционных материалов с углеродными нанотрубками, полученными из этанола, составила $2,27 \cdot 10^{-1}$ - $4,9 \cdot 10^{-2}$ См/м, а из смеси метан-метанола - $7,2 \cdot 10^{-3}$ См/м. Теплопроводность композиционных материалов с длинными углеродными нанотрубками в 7-12 раз выше, чем теплопроводность композиционного материала с более короткими углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полимер, композиционный материал, электропроводность, электронная микроскопия

CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED FROM MONOHYDRIC ALCOHOLS FOR REINFORCEMENT OF POLYMERS

A.R. Karaeva, E.S. Lazareva, E.A. Zhukova, S.A. Urvanov, V.Z. Mordkovich

Aida R. Karaeva*, Ekaterina S. Lazareva, Ekaterina A. Zhukova, Sergey A. Urvanov, Vladimir Z. Mordkovich
Department of New Chemical Technologies and Nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Central st., 7a, Moscow, Troitsk, 142190, Russia
E-mail: karaevaar@tisnum.ru*, katerline@rambler.ru, katyazhu@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Carbon nanotubes were synthesized from various monohydric alcohols by catalytic chemical vapor deposition in hydrogen flow at 1050-1150 °C. The possibility of reinforcing the polymer by carbon nanotubes was tested. Carbon precursors were the following monohydric alcohols: methanol, ethanol, propanol, butanol, isopropanol and isoamyl alcohol. The choice of different monoalcohols is related to the possibility of changing the C/H/O ratio, which affects the formation and characteristics of carbon nanotubes. The carbon nanotubes were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis. The results of the studies allowed selecting for the production of composite material the nanotubes that differ in structure, morphology, and the content of impurities. The durable thermoset epoxy resin was used as the polymer. The degree of nanotubes filling was not more than 8 % wt. The electrophysical properties of the composite material samples prepared from epoxy resin and carbon nanotubes were measured by four-point probe method. The thermal conductivity was measured by the pulsed method. According to the results obtained by scanning electron microscopy, the uniformity of impregnation with epoxy resin and the distribution of carbon nanotubes in the sample were evaluated. The most promising polymer composite materials were the samples reinforced with the carbon nanotubes obtained from ethanol and a mixture of methane and methanol. Specific electrical conductivity of the composites prepared with the ethanol-based carbon nanotubes was $2.27 \cdot 10^{-1} - 4.9 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$. As regards the composites based on nanotubes prepared from the methane-methanol mixture, the electrical conductivity was $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$. The thermal conductivity of the composites prepared with long carbon nanotubes was 7-12 times higher than the one of those prepared with short carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes, polymer, epoxy, composite material, electrical conductivity, electron microscopy

Для цитирования:

Караева А.Р., Лазарева Е.С., Жукова Е.А., Урванов С.В., Мордкивич В.З. Углеродные нанотрубки, синтезированные из одноатомных спиртов, для армирования полимеров. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 17-22

For citation:

Karaeva A.R., Lazareva E.S., Zhukova E.A., Urvanov S.A., Mordkovich V.Z. Carbon nanotubes synthesized from monohydric alcohols for reinforcement of polymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 17-22

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными электропроводными, теплопроводными и механическими свойствами наряду с низким удельным весом и относительной термической и химической стойкостью. Эти отличительные особенности УНТ обеспечивают широкий спектр возможных путей практического их использования [1, 2].

Композиционные материалы (КМ), армированные УНТ, принадлежат к числу перспективных материалов и продолжают привлекать внимание исследователей и технологов многих стран мира. При этом они имеют ограничения физико-химических свойств, которые могут быть вызваны хрупкостью, недостаточной стойкостью эпоксидных связующих, а также слабой адгезией между армирующим материалом и связующим. Получение

КМ с добавлением УНТ может не только улучшить ситуацию в традиционных областях применения (от производства спортивного инвентаря до деталей автомобильной, авиа- и космической промышленности), но и открыть новые отрасли применения.

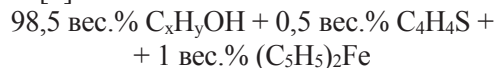
Несмотря на огромный прогресс в исследованиях УНТ на протяжении многих лет, практически невозможно производить УНТ с определенными свойствами в больших количествах экономически эффективными и выгодными способами. Наиболее часто используемым для получения УНТ является CVD метод, отличающийся относительной простотой и дешевизной, а также возможностью крупномасштабного производства.

Химический состав сырьевой смеси и другие условия синтеза оказывают сильное влияние на структуру и физико-механические свойства углеродных нанотрубок. Одну из ключевых ролей в формировании УНТ играет вид углеродсодержащего сырья – прекурсора. В данной работе в качестве прекурсора углерода был выбран целый ряд различных одноатомных спиртов для получения углеродных нанотрубок с последующим изготовлением на их основе полимерных КМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродные нанотрубки получали методом каталитического химического осаждения УНТ из газовой фазы аэрозольным способом при температуре 1150 °С в потоке водорода при варьируемом соотношении Н/С/О и расходе сырья от 2,4 до 57,6 мл/ч.

В качестве прекурсора использовались различные одноатомные спирты: CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, *i*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; в качестве катализатора – $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, а активатора роста нанотрубок – $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Исходная сырьевая смесь состояла из трехкомпонентной смеси со следующим соотношением [3]:



Для изготовления композиционного материала на основе синтезированных УНТ был выбран один из прочных и наиболее доступных на отечественном рынке реактопластов – эпоксидная смола, распространенная в разных сферах применения для получения КМ. Степень наполнения не более 8 масс. % УНТ [4-6]. Основные стадии изготовления композиционного материала:

1. подготовка компонентов;
2. смешение и пропитка;
3. полимеризация с трехступенчатой выдержкой (T , τ);

4. формование;
5. извлечение готового композита.

Исследование морфологии и структурных характеристик образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F с термополевой эмиссией, с ускоряющим напряжением 15 кВ и разрешением до 1 нм (SEM).

Определение содержания остаточного катализатора в образце проводилось методом термogravиметрического анализа на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA Jupiter F1 449 (ТГА).

Электрофизические параметры измеряли при помощи системы LakeShore HMS 7700 четырехзондовым методом. Теплопроводность измеряли импульсным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез УНТ из различных одноатомных спиртов позволил найти оптимальные условия получения нанотрубок с наибольшим выходом для каждого отдельного сырья.

На рис. 1 представлена диаграмма по выходу углеродных нанотрубок (за вычетом железа) из различных одноатомных спиртов, где четко прослеживается максимальный выход нанотрубок, полученных из метан-метанола, пропанола и бутанола. Попытки получить из метанола нанотрубки были безуспешными, поэтому эксперименты с метанолом продолжили с добавкой метана, как дополнительного прекурсора углерода, что положительно повлияло на выход УНТ.

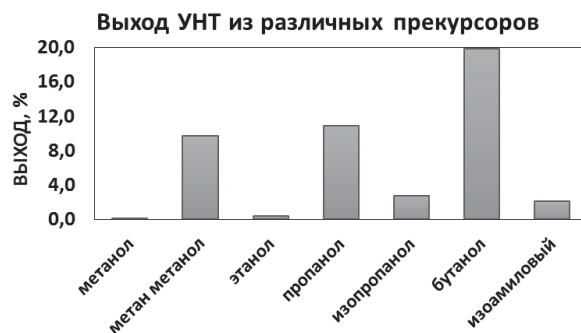
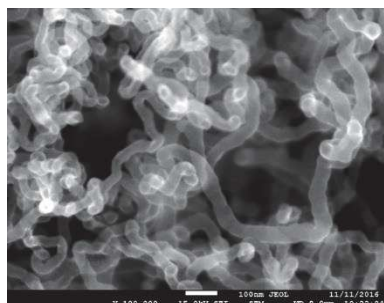


Рис. 1. Выход углеродных нанотрубок из различных одноатомных спиртов

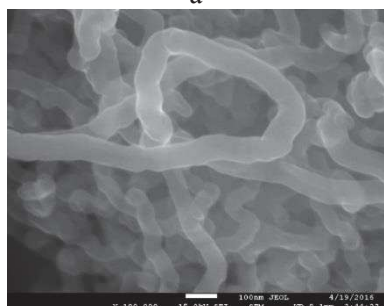
Fig. 1. Yield of carbon nanotubes from various monohydric alcohols

Эксперименты по получению УНТ из различных одноатомных спиртов показали, что увеличение скорости подачи реагентов приводит к увеличению выхода углеродного продукта, при этом внешне морфология получаемого продукта отличается (нити, порошок, пленки и др.). Результаты

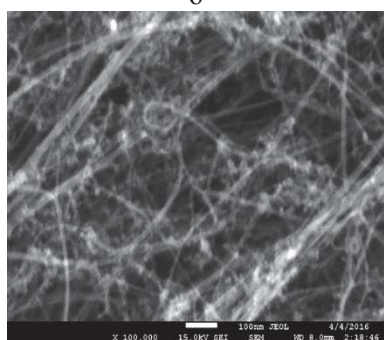
SEM (рис. 2) и ТГА исследований полученных УНТ показали, что нанотрубки, в зависимости от исходного сырья, отличаются не только морфологией, но и структурными характеристиками нанотрубок (внешним диаметром, длиной), содержанием железа и др. (табл. 1).



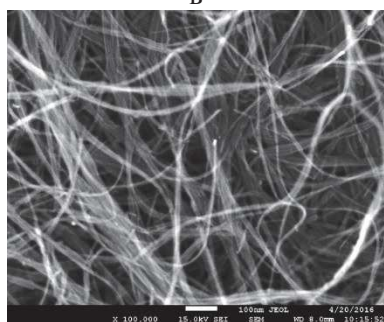
а



б



в



г

Рис. 2. SEM-микрофотография образцов УНТ: а) из метан-метанола, б) из пропанола, в) из этанола (неочищенные УНТ), г) из этанола (очищенные УНТ)

Fig. 2. SEM- microphotos of CNT samples: а) from methanemethanol, б) from propanol, в) from ethanol (unrefined CNTs), г) from ethanol (purified CNTs)

Таблица 1

Результаты SEM и ТГА исследований образцов УНТ
Table 1. Results of SEM and TGA studies of CNT samples

№	Образец (сырье)	Внешний вид	SEM		Fe, %вес.
			D, нм	L, мкм	
1	УНТ (метан-метанол)	Чулок	20-50	10-12	0,22
2	УНТ (этанол)	Пряжа	4-6	10 и более	28,7
3	УНТ (этанол) очищен.	Пряжа	3-5	10 и более	0,75
4	УНТ (пропанол)	Порошок	60-70	0,15-5,5	0,83
5	УНТ (изопропанол)	Паутина	30-40	10 и более	20,8
6	УНТ (бутанол)	Паутина	15-40	0,1-5,5	15,0
7	УНТ (изоамиловый спирт)	Пленка	18-40	3 и более	4,6

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, для армирования полимера были выбраны образцы УНТ, полученные из метан-метанола, этанола и пропанола, хорошо отличающиеся по структурным характеристикам и содержанию железа. Также было интересно протестировать возможность армирования полимера очищенными УНТ. Образцы УНТ, полученные из этанола с содержанием железа 28,7 вес. %, были очищены 37 %-ной соляной кислотой. После очистки содержание железа в нанотрубках снизилось до 0,75 вес. %.

Таким образом, для армирования полимера были выбраны образцы УНТ, полученные из метан-метанола, этанола и пропанола. Нанотрубки, полученные из этанола, применяли как исходные, так и очищенные.

Изготавливали образцы длиной 150 мм, шириной 15,2 мм в специальных оснастках. В зависимости от степени наполнения образцы отличались толщиной. Данные по степени наполнения образцов и толщина сформованного образца КМ из эпоксидной смолы и нанотрубок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень наполнения образцов и толщина КМ из ЭС и УНТ

Table 2. Filling degree of samples and thickness of the composite of epoxy and CNT

№	Образец КМ	Толщина, мм	Степень наполнения, %	
			Объемные	Массовые
1	ЭС+УНТ (метан-метанол)	2,37	2,68	3,2
2	ЭС+УНТ (этанол)	2,17	5,0	7,2
3	ЭС+ УНТ (этанол) очищен.	2,23	4,7	7,2
4	ЭС+УНТ (пропанол)	2,73	2,63	4,0

В ходе изготовления КМ выявлено, что степень наполнения смесью, состоящей из эпоксидной смолы и отвердителя, зависит от морфологии и структурных характеристик УНТ. Максимальное наполнение было характерно для КМ, состоящего из ЭС и УНТ, полученных из этанола, независимо от чистоты образца, что является довольно интересным фактом.

В работе были проведены измерения тепло- и электрофизических свойств образцов КМ из ЭС и УНТ. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Таблица 3

Тепло- и электрофизические свойства образцов КМ из ЭС и УНТ

Table 3. Thermal and electrophysical properties samples of composite materials made from epoxy and CNTs

№	Маркировка образца КМ	Удельная электропроводность, См/м	Теплопроводность, Вт/м × К
1	ЭС+УНТ (метан-метанол)	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,12
2	ЭС+УНТ (этанол)	$4,9 \cdot 10^{-2}$	-
3	ЭС+ УНТ (этанол) очищ.	$2,27 \cdot 10^{-1}$	1,52
4	ЭС+УНТ (пропанол)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,20
5	УНТ	$7,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^3 - 7,0 \cdot 10^3$ [7]
6	ЭС	$1,0 \cdot 10^{-11} - 1,00 \cdot 10^{-13}$	0,17

Сравнительный анализ полученных результатов (табл. 3) показал, что удельная электропроводность наиболее высока у образцов КМ с нанотрубками, полученными из этанола [ЭС+УНТ(этанол)], в т. ч. с очищенными. Следует отметить, что в этих образцах степень наполнения почти в 2 раза выше, чем в образцах [ЭС+УНТ (метан-метанол)] и [ЭС+УНТ (пропанол)] (табл. 2), т. е. существенную роль в повышении электрической проводимости играет степень наполнения композиционного материала. Однако, удельная электропроводность образца КМ [ЭС+УНТ (метан-метанол)] значительно выше, чем у образца КМ [ЭС+УНТ (пропанол)], и степень наполнения почти не отличается.

Образец КМ с нанотрубками, полученными из этанола [ЭС+УНТ (этанол) очищенные], обладает наиболее высоким показателем теплопроводности 1,52 Вт/мК (табл. 3), что, очевидно, связано со структурными характеристиками нанотрубок (табл. 1). Теплопроводность КМ с длинными УНТ – от 10 мкм и более, в 7-12 раз выше, чем теплопроводность КМ с более короткими УНТ – от 150 нм до 12 мкм Образцы КМ с УНТ, полученными из

пропанола и метан-метанола обладают практически одинаковой теплопроводностью с учетом погрешностей измерения (до 20%).

На рис. 3 представлены результаты исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии образцов КМ с очищенными УНТ (из этанола) и с УНТ, полученными из метан-метанола.

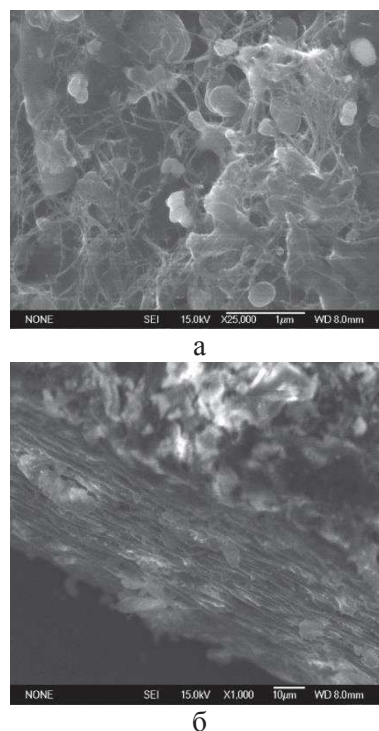


Рис. 3. SEM-изображения образцов КМ: а) ЭС+ УНТ (этанол) очищенные - поверхность, б) ЭС+УНТ (метан-метанол)-скол
Fig. 3. SEM- images of composite samples: a) Epoxy + CNTs (ethanol) purified - surface, б) Epoxy + CNT (methane-methanol) - chip

На изображениях видно, что углеродные нанотрубки равномерно распределены в матрице эпоксидной смолы, наблюдаются хорошо покрытые полимером УНТ (рис. 3а). Параллельная слоистая структура на сломе образца (рис. 3б) подтверждает равномерность пропитки ЭС слоев нанотрубок и свидетельствует об относительной неподвижности и покое слоев УНТ в процессе их пропитки.

ВЫВОДЫ

Таким образом, из вышеизложенного можно резюмировать, что наиболее перспективными являются образцы КМ на основе УНТ, полученных из этанола и метан-метанола. В этих образцах углеродные нанотрубки, во-первых, равномерно распределены в эпоксидной смоле, параллельная слоистая структура на сломе образца не только подтверждает равномерность пропитки ЭС слоев

нанотрубок, но и свидетельствует об относительной неподвижности их в процессе пропитки. Во вторых, образцы КМ на основе УНТ, полученных из этанола и метан-метанола, обладают сравнительно высокой удельной электропроводностью, соответственно $2,27 \cdot 10^{-1} - 4,9 \cdot 10^{-2}$ См/м и $7,2 \cdot 10^{-3}$ См/м, что наиболее близко к электропроводности углеродных нанотрубок. Установлено, что теплопроводность образцов КМ с УНТ длиной 10 мкм и более, полученных из этанола, в 7-12 раз выше, чем теплопроводность КМ с более короткими УНТ длиной 150 нм – 12 мкм.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБНУ ТИСНУМ «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов». Авторы выражают благодарность за участие в исследованиях сотрудников ФГБНУ «ТИСНУМ»: Н.В. Казеннову, И.С. Ермолаеву, Л.А. Иванову, С.А. Тарелкину.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Popov V. N.** Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004. V. 43. N 3. P. 61-102. DOI: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
2. <http://www.nanoscience.com/applications/education/overview/cnt-technology-overview/properties-applications-carbon-nanotubes>.
3. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mordkovich V.Z. et al.** Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2012. V. 20. N 4-7. P. 411-418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
4. **Lonjon A., Demont Ph., Dantras E., Lacabanne C.** Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes. *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. N 15. P. 1859-1862. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.038.
5. **Srivastava V. K.** Effect of CNTs on the Wear and Friction Performance of Carbon Fibre Woven Fabric Reinforced Epoxy Resin Composites. *Int. J. of Composite Materials*. 2016. 6. 4. P. 95-99. DOI: 10.5923/j.comaterials.20160604.02.
6. **Sabet M., Soleimani H.** Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2014. V. 64. P. 012001. Doi: 10.1088/1757-899X/64/1/012001.
7. **Колмаков А.Г., Баринов С.М.** Основы технологий и применение наноматериалов. М: Физматлит. 2012. 208 с.
Kolmakov A.G., Barinov S.M. Bases of technology and application of nano materials M: Fizmatlit. 2012. 208 p.

Поступила в редакцию 04.07.2017

Принята к опубликованию 07.09.2017

Received 04.07.2017

Accepted 07.09.2017