

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ФЛОАТ-КАТАЛИЗА

В.З. Мордкович, С.В. Кондрашов, А.Р. Караева, Н.В. Казеннов,
С.А. Урванов, Е.А. Пушина, А.Г. Загора, Н.В. Антюфеева

Владимир Зальманович Мордкович*, Аида Разим-кызы Караева, Никита Владимирович Казеннов, Сергей Алексеевич Урванов, Екатерина Александровна Пушина

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Центральная ул., 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: mordkovich@tisnum.ru*, karaevaar@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, katyazhu@tisnum.ru

Станислав Владимирович Кондрашов, Артем Григорьевич Загора, Наталья Викторовна Антюфеева

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Государственный научный центр Российской Федерации, ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: stasru_59@mail.ru, admin@viam.ru

Приготовлены эпоксиноанокомпози́ты с «войлоком» из УНТ, полученных методом флоат-катализа, в качестве наполнителя. Исследованы морфология и структура «войлока» из УНТ методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также исследована морфология исходной эпоксидной композиции и эпоксиноанокомпози́тов методом растровой электронной микроскопии. Определено содержание остаточного катализатора в «войлоке», а также температура начала окисления методом термогравиметрического анализа. Определена удельная площадь поверхности «войлока» из УНТ методом физической сорбции азота. Изучены процессы отверждения эпоксиноанокомпози́тов и исходной эпоксидной композиции методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены температура стеклования и модуль упругости эпоксиноанокомпози́тов посредством комбинации методов динамического механического анализа и термомеханического анализа. Определена удельная проводимость образцов эпоксиноанокомпози́тов по методу Ван-дер-Пау. Определено влияние «войлока» из УНТ на процесс отверждения эпоксиноанокомпози́тов с различным количеством отвердителя. Установлено, что наличие УНТ приводит к замедлению отверждения в эпоксиноанокомпози́тах при стехиометрическом составе эпоксидной композиции, однако при избытке отвердителя наполнитель из УНТ ускоряет протекание реакции отверждения. Показано, что отвердитель может вступать в экзотермическую реакцию с поверхностью УНТ. Обнаружено, что структура эпоксидных нанокомпози́тов имеет высокую степень неоднородности: наряду с волокнообразными структурами и индивидуализированными УНТ в образцах присутствуют области, характерные для эпоксиноанокомпози́тов с наполнителем из УНТ, которые изготовлены способом CVD. Установлено, что неотвержденные композиции, полученные в данной работе, в дальнейшем могут быть использованы для производства электропроводящих углепластиков и функциональных покрытий.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, композиционный материал, эпоксиноанокомпози́т, эпоксидная смола, отверждение

CREATION AND RESEARCH OF EPOXY NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES OBTAINED BY THE FLOAT-CATALYSIS METHOD

V.Z. Mordkovich, S.V. Kondrashov, A.R. Karaeva, N.V. Kazennov,
S.A. Urvanov, E.A. Pushina, A.G. Zagora, N.V. Antyufeeva

Vladimir Z. Mordkovich*, Aida R. Karaeva, Nikita V. Kazennov, Sergei A. Urvanov, Ekaterina A. Pushina
Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia
E-mail: mordkovich@tisnum.ru*, karaevaar@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, urvanov@tisnum.ru, katyazhu@tisnum.ru

Stanislav V. Kondrashov, Artem G. Zagora, Natalia V. Antyufeeva

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, State Research Center of the Russian Federation, Radio st., 17, Moscow, 105005, Russia
E-mail: stasru_59@mail.ru, admin@viam.ru

Epoxy nanocomposites with CNT “felt” obtained by float catalysis as filler were prepared. Such parameters as curing process and glass transition of epoxy nanocomposites and initial epoxy composition, structure and morphology of CNT “felt”, initial epoxy composition and epoxy nanocomposites, specific capacity of epoxy nanocomposites were investigated. The influence of CNT “felt” on curing process in epoxy nanocomposites with different amounts of curing agent was determined. It was found that the presence of CNT “felt” leads to decrease in curing reaction rate for nanocomposites with a stoichiometric composition of the epoxy and curing agent. At the same time, CNT “felt” accelerates the curing reaction with an excess of curing agent. An exothermic reaction between the curing agent and the surface of CNTs was established. It was found that the structure of epoxy nanocomposites has a high degree of heterogeneity: the presence of fiber-like structures and individualized CNTs is observed together with the regions that are typical for CNTs that are fabricated via a catalytic chemical vapor deposition (CVD). Based on the studies performed, it is possible to predict that the uncured compositions already obtained in this work can be used for the manufacture of electrically conductive carbon fiber reinforced plastics and functional coatings.

Key words: carbon nanotubes, composite material, epoxy, epoxy nanocomposite, curing process

Для цитирования:

Мордкивич В.З., Кондрашов С.В., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Урванов С.А., Пушина Е.А., Загора А.Г., Антюфеева Н.В. Создание и исследование эпоксинаноккомпозитов с углеродными нанотрубками, полученными методом флоат-катализа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 22–27

For citation:

Mordkovich V.Z., Kondrashov S.V., Karaeva A.R., Kazennov N.V., Urvanov S.A., Pushina E.A., Zagora A.G., Antyufeeva N.V. Creation and research of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes obtained by the float-catalysis method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 12. P. 22–27

ВВЕДЕНИЕ

Возможность получать углеродные нанотрубки (УНТ) в виде нетканого полотна («войлока») позволяет применять их в качестве нанонаполнителей конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) и достигать высокой степени наполнения УНТ в ПКМ. Одним из масштабируемых способов синтеза таких УНТ является метод флоат-катализа (FC-CVD) [1]. В ряде работ показано существенное улучшение свойств наноккомпозитов с УНТ, полученными

способом FC-CVD, в случае их функционализации [3–6]. Известно, что наличие на поверхности УНТ функциональных групп приводит к изменению скорости, теплового эффекта и даже механизма протекания реакции отверждения [7]. Вероятно, к аналогичному эффекту могут приводить и остатки катализатора, которые находятся на поверхности УНТ [8]. Целью данной работы являлось исследование процессов отверждения и свойств эпоксинаноккомпозитов с применением УНТ, полученных методом флоат-катализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве нанонаполнителя эпоксиано-композитов был использован «войлок» из УНТ, полученный методом флоат-катализа (теоретические основы и детали процесса подробно описаны в [9-18]) на пилотной установке при температуре 1150 °С в потоке водорода из смеси этанола, ацетона и тиофена (активатора) в массовом соотношении 1/1/0,03 соответственно, ферроцен был использован как прекурсор катализатора синтеза. В качестве связующего был использован эпоксидный олигомер ЭД-20, отвержденный 4,4-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС). Процесс изготовления ПКМ состоял из предварительного получения дисперсии УНТ в ацетоне, смешения полученной дисперсии с эпоксидной композицией ЭД-20/ДАДФС, сушки, отверждения под давлением по выбранной температурной программе. Выбор режима отверждения образцов производили на основании исследования процесса гелеобразования методом динамического механического анализа (ДМА) на термомеханическом анализаторе производства Mettler Toledo в атмосфере воздуха без применения продувочного газа в изотермических условиях при 140 °С. Режим измерения – сжатие с силой от 0,1N до 0,3N с частотой 1 Гц. Образцы были спрессованы по режиму: 140 °С 1 ч, 180 °С 3 ч. Толщина образцов была задана прокладками между плитами прессы.

Было изготовлено четыре вида образцов (табл. 1). Соотношение компонентов эпоксидной композиции в ЭНК-1(стех) было стехиометрическим. При изготовлении образца ЭНК-1 на стадии смешения с было добавлено избыточное количество отвердителя ДАДФС, причем масса избытка была равна массе исходных УНТ. При изготовлении образца ЭНК-2 наполнитель из УНТ дополнительно предварительно диспергировали в ацетоне в присутствии отвердителя ДАДФС, количество которого было равно массе УНТ. После испарения ацетона остаток нагревали со скоростью 10 °С/мин до температуры $T = 206$ °С.

Исследование морфологии и структурных характеристик «войлока» из УНТ было проведено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-7600F, а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-2010. Содержание остаточного катализатора в «войлоке», а также температура начала окисления были определены методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Удельная

площадь поверхности была определена методом физической сорбции азота на анализаторе Autosorb-1. Температурные характеристики и изменения энтальпии различных тепловых процессов образцов были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциального сканирующего калориметра MettlerToledo в атмосфере воздуха в диапазоне температур от комнатной до 330 °С со скоростью нагревания 10 °С/мин. Температура стеклования и модуль упругости образцов были определены посредством комбинации методов динамического механического анализа (ДМА) и термомеханического анализа (ТМА) на термомеханическом анализаторе Mettler Toledo в атмосфере воздуха со скоростью нагревания 5 °С/мин в диапазоне температур от комнатной до 240 °С. Режим измерения (тип деформации) – трехточечный изгиб Свободная длина изгиба 10 мм. Нагрузка динамическая от 0,05N до 0,1N, частота нагружения 1 Гц. Удельная проводимость образцов была определена по методу Ван-дер-Пау. Образцы эпоксианокомпозитов исследовали методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от 100 до 40000 по МИ 1.2.042-2011.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

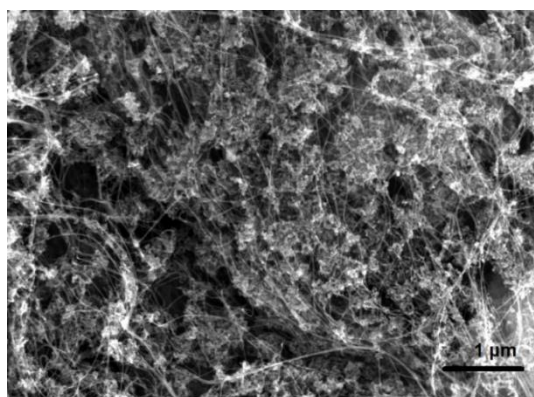
Исследование методом электронной микроскопии показало, что в структуре основного продукта доминируют двух-, трех- и многостенные УНТ с характерным диаметром 2-40 нм. В углеродном продукте трубки в основном объединены в пучки (рис. 1а).

Высокотемпературное окисление «войлока» из УНТ происходит в одну стадию, содержание железа в полученном углеродном продукте, согласно данным ТГА, составляет порядка 18% масс., температура начала окисления УНТ составляет 460 °С. Удельная поверхность составляет около 200 м²/г.

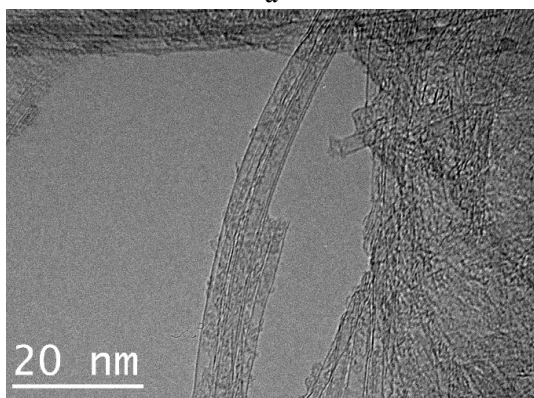
В табл. 1 приведены результаты анализа процесса отверждения образцов методом ДСК: температуры максимума тепловыделения и величина теплового эффекта для исследованных эпоксианокомпозитов и исходной композиции. Соотношение массовых частей «войлока» и ЭД-20 в нанокмпозитах составляло 1:10. Величина теплового эффекта в эпоксианокомпозитах была нормирована на массу эпоксидного олигомера.

При использовании эпоксидной композиции стехиометрического состава (ЭНК-1 (стех))

скорость реакции отверждения уменьшается: температура максимума тепловыделения сдвигается в область более высоких температур на 5 °С; а удельный тепловой эффект уменьшается почти в два раза. Увеличение количества отвердителя в системе (образцы ЭНК-1, ЭНК-2) приводит к ускорению реакции отверждения: температура максимума тепловыделения смещается в сторону низких температур на 7-10 °С; а величины теплового эффекта отверждения исходной композиции и эпоксиананокомполитов сравниваются. Температура стеклования нанокомполита ЭНК-2 оказывается на 46 °С больше, чем для нанокомполита ЭНК-1 (стех), что свидетельствует об образовании более плотной сетки поперечных химических связей в системе. Предположительно при использовании УНТ, полученных способом FC-CVD, часть функциональных групп ДАДФС инактивируется в результате взаимодействия с УНТ.



а



б

Рис. 1. Микрофотографии образцов УНТ а) РЭМ, б) ПЭМ
Fig. 1. Microphotographs of CNT samples а) SEM, б) TEM

Согласно данным ТГА, введение УНТ не изменило характер процесса высокотемпературного окисления образца ЭНК-1 (стех) в области начала потери массы, при этом отмечено небольшое увеличение температуры начала окисления.

Предположительно наполнитель играет роль протектора, замедляющего процессы высокотемпературного окисления [19].

Таблица

Характеристики отверждения исходной композиции и эпоксиананокомполитов

Table. The curing characteristics of the starting composition and epoxy nanocomposites

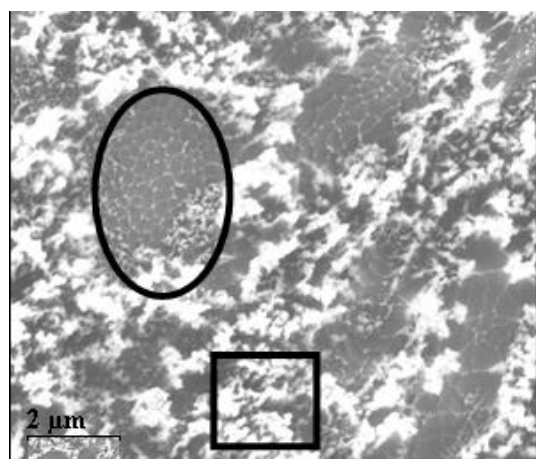
№	Маркировка образца	Расшифровка	Температура максимума теплового эффекта, °С	Удельный тепловой эффект, Дж/г
1	ЭД-20/ДАДФС (исх)	Исходная стех. композиция ЭД-20/ДАДФС (исх)	224,5	307
2	ЭНК-1 (стех)	Эпоксиананокомполит, стех. состав ЭД-20/ДАДФС	231	120
3	ЭНК-1	Эпоксиананокомполит, избыток ДАДФС на стадии смешения	214	293
4	ЭНК-2	Эпоксиананокомполит, избыток ДАДФС при диспергирования	217	317

Был проведен анализ методом ДСК нано-наполнителей (НН) без эпоксидного олигомера, которые были использованы для приготовления нанокомполитов ЭНК-1 и ЭНК-2, а также ДАДФС. Согласно полученным результатам, на ДСК кривой ЭНК-1 наблюдается эндотермический пик: минимум тепловыделения достигается при температуре 126 °С, тепловой эффект минус 10 Дж/г; за которым следует 2 экзотермических пика: первый максимум тепловыделения наблюдается при температуре 177 °С, тепловой эффект 19,6 Дж/г; второй максимум наблюдается при температуре 304 °С, тепловой эффект 320 Дж/г. Для «войлока» без отвердителя наблюдается лишь один экзотермический пик при 298 °С. Эндо-пик можно связать с плавлением ДАДФС на поверхности УНТ. В сравнении с чистым ДАДФС, пик сдвинут на 51 °С в низкотемпературную область и уширен. Это говорит о сильном взаимодействии ДАДФС с поверхностью УНТ. Первый экзотермический пик, вероятно, связан с реакцией ДАДФС с активными центрами на поверхности УНТ, а второй, который наблюдается и на УНТ без отвердителя, связан с процессами термоокислительной деградации активных центров. После термообработ-

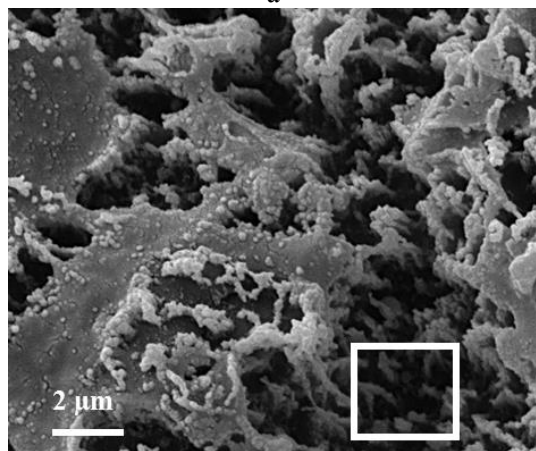
ки УНТ с отвердителем не наблюдается ни низко-температурного эндотермического пика, ни первого экзотермического пика, что свидетельствует о том, что ДАДФС прореагировал с УНТ.

Модуль упругости эпоксианокомпозиции на 20-40% выше модуля исходной эпоксидной композиции. Введение УНТ практически не влияет на температуру стеклования. Наноккомпозит ЭНК-1 содержит волокнообразные структуры (рис. 2а, овальная рамка), состоящие из сростков «длинных» УНТ. В отличие от ЭНК-1, ЭНК-2 не содержит сростков из УНТ (рис. 2б).

УНТ покрыты слоем эпоксидной композиции, что характерно для УНТ, изготовленных способом FC-CVD, после их функционализации [20]. Наноккомпозит ЭНК-2, несмотря на высокую концентрацию УНТ, в неотвержденном виде может быть использован для изготовления электропроводящих стекло- и углепластиков. Удельная проводимость отвержденного ЭНК-2 составляет 4 С/см.



а



б

Рис. 2. Фотографии микроструктуры скола эпоксианокомпозиции ЭНК-1(а), ЭНК-2(б)

Fig. 2. The fracture microphotographs of ENK-1 (a), ENK-2 (б)

ВЫВОДЫ

Изготовлены и исследованы эпоксианокомпозиции с применением «войлока» из УНТ, полученных методом флоат-катализа. Установлено, что в при стехиометрическом составе эпоксидной композиции УНТ приводят к замедлению отверждения. При избытке отвердителя наполнитель из УНТ ускоряет протекание реакции. Показано, что отвердитель может вступать в реакцию с УНТ, что приводит к образованию на индивидуальных УНТ полимерной «шубы». На основе проведенных исследований можно прогнозировать эпоксианокомпозиции с выдающимися свойствами. В частности, полученные нами неотвержденные композиции могут быть использованы для изготовления электропроводящих углепластиков.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Malik R., McConnell C., Zhang L., Borgemenke R. Kleismit R., Wolf R., Haase M.R., Hsieh Y.-Y., Noga R., Alvarez N., Mast D., Shanov V.** Processing and applications of CNT sheets in advanced composite materials. *Nanotube Superfiber Materials: Science, Manufacturing, Commercialization*. 2019. P. 383–429. DOI: 10.1016/B978-0-12-812667-7.00016-1.
2. **Conroy D. Moiala A., Cardoso S., Windle A., Davidson J.** Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up. *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. N 10. P. 2965–2977. DOI: 10.1016/j.ces.2010.01.019.
3. **Meng F. Zhao J., Ye Y., Zhang X., Li Q.** Carbon nanotube fibers for electrochemical applications: Effect of enhanced interfaces by an acid treatment. *Nanoscale*. 2012. V. 4. N 23. P. 7464–7468. DOI: 10.1039/C2NR32332J.
4. **Wang K., Li M., Liu Y.N., Gu Y., Li Q., Zhang Z.** Effect of acidification conditions on the properties of carbon nanotube fibers. *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 292. P. 469–474. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.162.
5. **Mordkovich V.Z., Urvanov S.A., Kravchenko V.D., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Karaeva A.R.** Modification of carbon fiber-polyurethane interface with carbon nanotubes. *Mater. Res. Innov.* 2016. V. 20. P. 14–17. DOI: 10.1080/14328917.2015.1131419.
6. **Mordkovich, V.Z., Karaeva A.R., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Zhukova E.A.** Novel Flexible Composites Reinforced with CNT-Grafted Fibers. *MRS Advances*. V.1. P. 1453–1458. DOI: 10.1557/adv.2016.192.
7. **Kondrashov S.V., Grachev V.P., Akatenkov R.V., Aleksashin V.N., Deev I. S., Anoshkin I.V., Rakov E.G., Irzhak V.I.** Modification of epoxy polymers with small additives of multiwall carbon nanotubes. *Polym. Sci. - Ser. A*. 2014. V. 56. P. 330–336. DOI: 10.1134/S0965545X14030079.
8. **Lin Y., Kim J.-W., Connell J. W., Lebrón-Colón M., Siochi E.J.** Purification of carbon nanotube sheets. *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. N 5. P. 674–688. DOI: 10.1002/adem.201400306.

9. **Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., Zhukova E.A., Karaeva A.R.** Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools. *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 83. P. 15-20. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.01.017.
10. **Bronikowski M.J.** CVD growth of carbon nanotube bundle arrays. *Carbon.* 2006. V. 44. P. 2822-2832. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.03.022.
11. **Bruk R., Mitra S.** Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 424. P. 126-132. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.04.028.
12. **Zhao T.K., Zhao X., Yan J., Du L., Li T.H.** Diameter-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 652-654. P. 151-154. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.652-654.151.
13. **Weller L., Smail F.R., Elliott J.A., Windle A.H., Boies A.M., Hochgreb S.** Mapping the parameter space for direct-spun carbon nanotube aerogels. *Carbon.* 2019. V. 146. P. 789-812. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.091.
14. **Rodiles X., Reguero V., Vila M., Alemán B., Arévalo L., Fresno F., de la Peña O'Shea V.A., Vilatela J.J.** Carbon nanotube synthesis and spinning as macroscopic fibers assisted by the ceramic reactor tube. *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 9239. DOI: 10.1038/s41598-019-45638-6.
15. **Mordkovich V.Z., Karaeva A.R.** Prospective ways for production and application of longer carbon nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2010. V. 18. P. 516-522. DOI: 10.1080/1536383x.2010.488520.
16. **Kuwana K., Saito K.** Modeling CVD synthesis of carbon nanotubes: Nanoparticle formation from ferrocene. *Carbon.* 2005. V. 43. P. 2088 - 2095. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.016.
17. **Karaeva A.R., Kazennov N.V., Mordkovich V.Z., Zhukova E.A.** Carbon nanotubes by continuous growth, pulling and harvesting into big spools. *Materials Today: Proceedings.* 2018. V. 5. P. 25951-25955. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.010.
18. **Reguero V., Alemán B., Mas B., Vilatela J.J.** Controlling carbon nanotube type in macroscopic fibers synthesized by the direct spinning process. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3550-3557. DOI: 10.1021/cm501187x.
19. **Kuan C.-F., Chen W.-J., Li Y.-L., Chen C.-H., Kuan H.-C., Chiang C.-L.** Flame retardance and thermal stability of carbon nanotube epoxy composite prepared from sol-gel method. *J. Phys. Chem. Solids.* 2010. V. 71. P. 539-543. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.12.031.
20. **Tran T.Q., Fan Z., Mikhailchan A., Liu P., Duong H.M.** Post-Treatments for Multifunctional Property Enhancement of Carbon Nanotube Fibers from the Floating Catalyst Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 7948-7956. DOI: 10.1021/acsami.5b09912.

Поступила в редакцию 07.10.2020
 Принята к опубликованию 26.10.2020

Received 07.10.2020
 Accepted 26.10.2020