

УДК 620.22-022.532

## НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ

*Т.В. Варламова, А.О. Мальцева, А.Н. Вилков*

Приведены данные о свойствах армирующих углеродных волокон, используемых в полимерных и углерод-углеродных композитах. Предложен метод модификации таких волокон с целью выращивания на их поверхности углеродных нанотрубок для улучшения прочностных и термических характеристик получаемых далее композитов. Проведены исследования образцов модифицированного углеродного волокна, методом электронной растровой микроскопии. Установлено, что предложенный метод модификации приводит к росту углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон.

Ключевые слова: углеродные волокна, углеродные нанотрубки, каталитический пиролиз ацетилена, растровая электронная микроскопия.

Композиционные материалы (КМ) – это материалы, состоящие из двух и более компонентов (отдельных волокон или других армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающих специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств их составляющих компонентов. Компоненты композитов не должны растворяться или иным способом поглощать друг друга. Они должны быть хорошо совместимыми. Свойства КМ нельзя определить только по свойствам компонентов, без учета их взаимодействия [1]. По типу матричного материала различают полимерные, металлические, керамические, углерод-углеродные и гибридные КМ. Гибридные композиты – материалы с матрицей смешанного типа [1, 2]. При производстве армированных пластиков наиболее часто применяют полиэфир, фенолы, эпоксидные компаунды, силиконы, алкиды, фторуглеродные соединения, акрилы, полипропилен, полиэтилен, полистирол [1]. Полимерные и углерод-углеродные КМ – прочные, жесткие и одновременно легкие, способные работать в агрессивных средах и при высоких температурах, находят широчайшее применение как конструкционный материал в атомной промышленности, авиастроении, ракетостроении, создании высокоскоростных поездов, автомобилей и судов.

Уникальными упрочняющими волокнами композиционных материалов являются углеродные волокна (УВ), которые по удельным показателям превосходят все жаростойкие волокна [3]. Прочность и модуль упругости углеродных волокон в инертной среде не снижаются до 1500 °С, в воздушной среде для карбонизованных волокон (содержание углерода – 80...99 %) – до

300 °С, для графитированных волокон (содержание углерода – более 99 %) – до 400 °С. Предел прочности высокомодульных УВ составляет 2,0...3,5 ГПа. Модуль упругости равен 200...700 ГПа при плотности  $(1,6...1,8) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  (т.е. меньше плотности графита 2260 кг/м<sup>3</sup>). По величине коэффициента теплопроводности углеродные волокна приближаются к металлам. УВ проявляют химическую стойкость к агрессивным средам. Углеродные волокна плохо смачиваются полимерными связующими, используемыми в качестве матрицы композита. По этой причине полимерные композиционные материалы на основе армирующего углеродного волокна характеризуются более низкими напряжениями сдвига [3]. Для повышения сцепления углеродных волокон и полимерной матрицы на поверхность углеродного волокна наносят тонкий слой мономера с последующей полимеризацией, производят травление поверхности волокон окислителями и выращиванием на поверхности волокон нитевидных кристаллов (формирование ворса) [2, 3].

В данной работе предложен метод модификации поверхности углеродного волокна углеродными нанотрубками (УНТ).

УНТ обладают уникальными физическими свойствами: механическими, оптическими, термическими, электрическими. Так, предел прочности на разрыв на порядок выше, чем у высокопрочной стали, теплопроводность – в 2 раза выше, чем у алмаза, электрическая проводимость сопоставима с проводимостью меди. Углеродные нанотрубки при плотности в шесть раз меньшей, чем у стали, показывают прочность в 50...100 раз больше. Модуль Юнга нанотрубок имеет значение вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. Модуль Юнга 1000 ГПа и прочность на разрыв 60 ГПа были измерены на индивидуальной структуре. УНТ не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению жесткие резиновые трубки. Благодаря малой дефектности полициклической структуры в слоях нанотрубок и способности к деформациям гексагональных углеродных циклов нанотрубки при высокой жесткости на растяжение обладают высокой деформируемостью при изгибе. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не «рвутся», не «ломаются», а перестраиваются [4].

В данной работе углеродные нанотрубки выращивались непосредственно на поверхности углеродных волокон в процессе каталитического пиролиза ацетилена в трубчатой печи при 700 °С.

Катализаторами процесса образования углеродных нанотрубок на поверхности углеродного волокна являлись продукты терморазложения хлоридных солей никеля, кобальта и железа. В качестве основы, на которой предполагалось вырастить углеродные нанотрубки, использовали резанное высокомодульное углеродное волокно марки ВМН-4.

Катализаторы были получены послойным нанесением и термолизом растворов солей:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_3$ . Все реактивы для приготовления растворов солей имели квалификацию ЧДА.

Для формирования слоя катализатора на поверхности резанного углеродного волокна его помещали в фаянсовые лодочки и смачивали водными растворами либо хлорида никеля, либо хлорида кобальта (II), либо хлорида железа (II). Далее лодочки помещались в сушильный шкаф и высушивались. Многократное повторение этих операций завершалось высокотемпературным прокаливанием. Далее волокно с нанесённым слоем продуктов термического разложения соли переносилось в чистую лодочку и помещалось в трубчатую печь пиролиза ацетилена. При нагревании в трубчатой печи при 700 °С одновременно с пиролизом пропускаемого через печь ацетилена на поверхности углеродного волокна происходит восстановление продуктами пиролиза ацетилена продуктов терморазложения солей до соответствующих металлов (Ni, Co, Fe), которые и являются катализаторами образования и роста углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон.

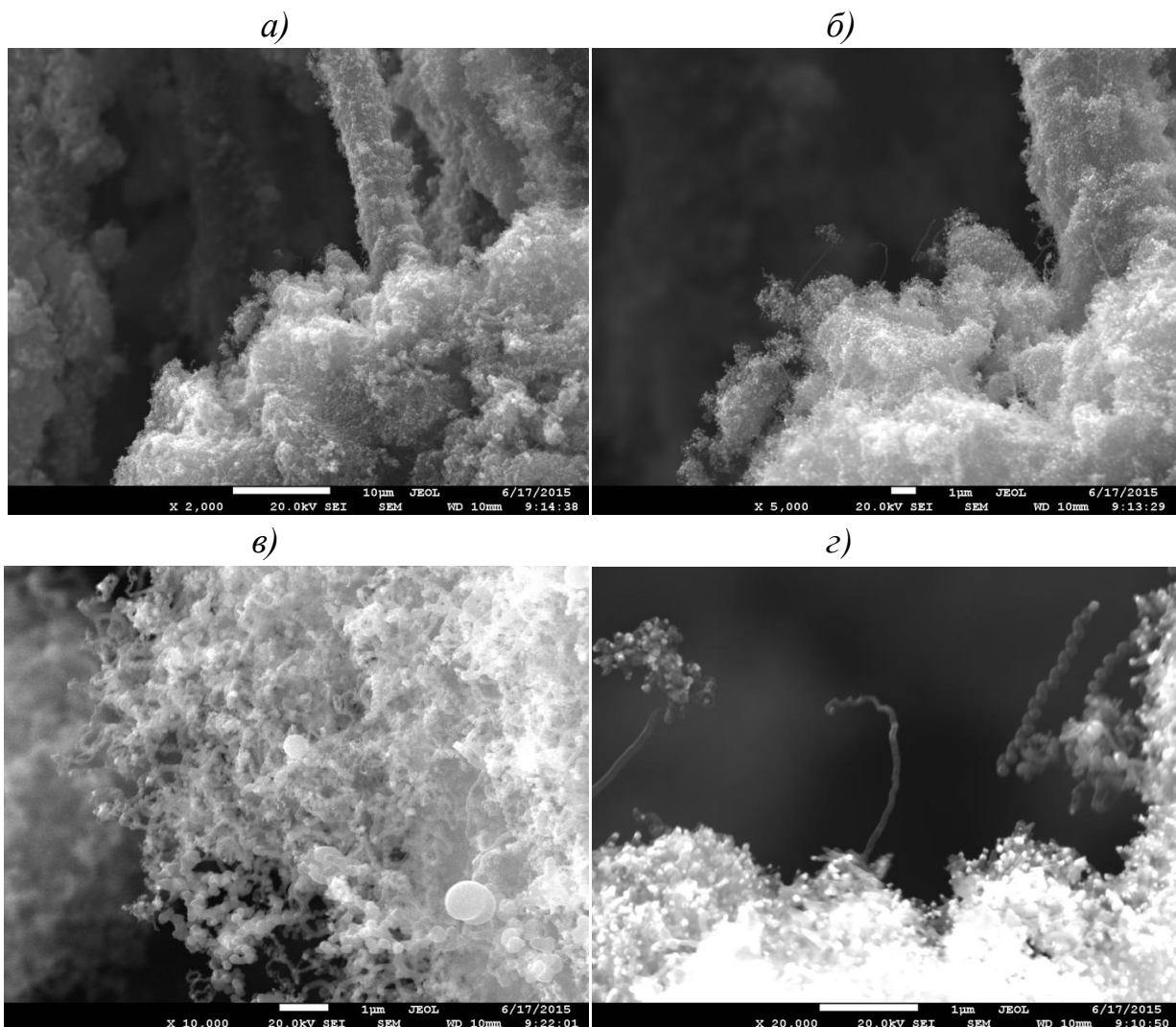


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения образцов углеродного депозита, полученного пиролизом ацетилена на Ni-катализаторе, нанесенном на углеродное волокно, при различных увеличениях:  
а) x 2000; б) x 5000; в) x 10000; з) x 20000

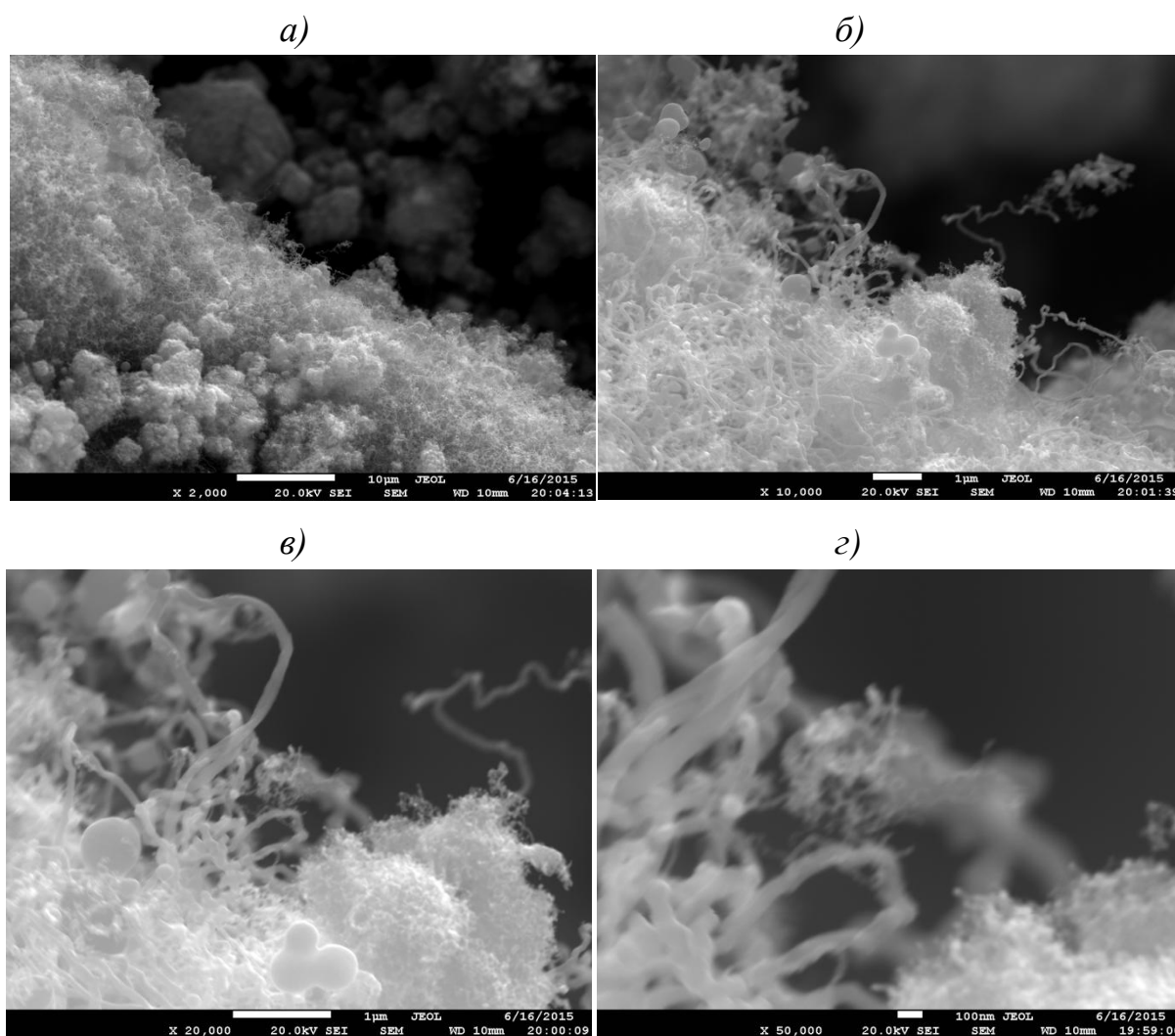


Рис. 2. Электронномикроскопические изображения образцов углеродного депозита, полученного пиролизом ацетилена на Со-катализаторе, нанесенном на углеродное волокно, при различных увеличениях:  
а)  $\times 2000$ ; б)  $\times 10000$ ; в)  $\times 20000$ ; з)  $\times 50000$

Для определения наличия углеродных нанотрубок в депозите (на поверхности углеродного волокна), полученном каталитическим пиролизом ацетилена, использовался метод растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп – «JEOL» JSM – 700 1F).

Данные электронной микроскопии представленные на рисунках 1–3. Они показывают, что в результате предложенного способа модификации углеродное волокно покрывается густым слоем углеродных нанотрубок с незначительными примесями сажи. Максимальный диаметр нанотрубок составляет примерно 100–200 нм. Необходимо отметить большой разброс по диаметрам трубок на рис. 2 (в, з). Можно также оценить длину нанотрубок (несколько микрометров) по снимкам с увеличением в 10000–20000 раз.

Морфологически наноуглеродные депозиты на поверхности углеродных волокон отличаются в зависимости от вида катализатора, что видно при больших увеличениях. Большое количество нанотрубок, полученных на Ni-катализаторе, имеет спиралевидно закрученную форму (рис. 1 – *в, з*) в отличие от гладких трубок на Co-катализаторе (рис. 2 – *б, в, з*).

Предполагается, что выращивание таких слоев из углеродных нанотрубок на поверхности изделий, сплетенных из углеродного волокна непосредственно перед операцией насыщения этих изделий пироуглеродом из газовой углеводородной фазы позволит улучшить прочностные и термические характеристики углерод-углеродных композитов ввиду указанных выше свойств УНТ. Однако необходимо разработать метод предварительной очистки углеродных волокон, модифицированных УНТ от примесей металлов-катализаторов, который не ухудшал бы свойств углеродных волокон.

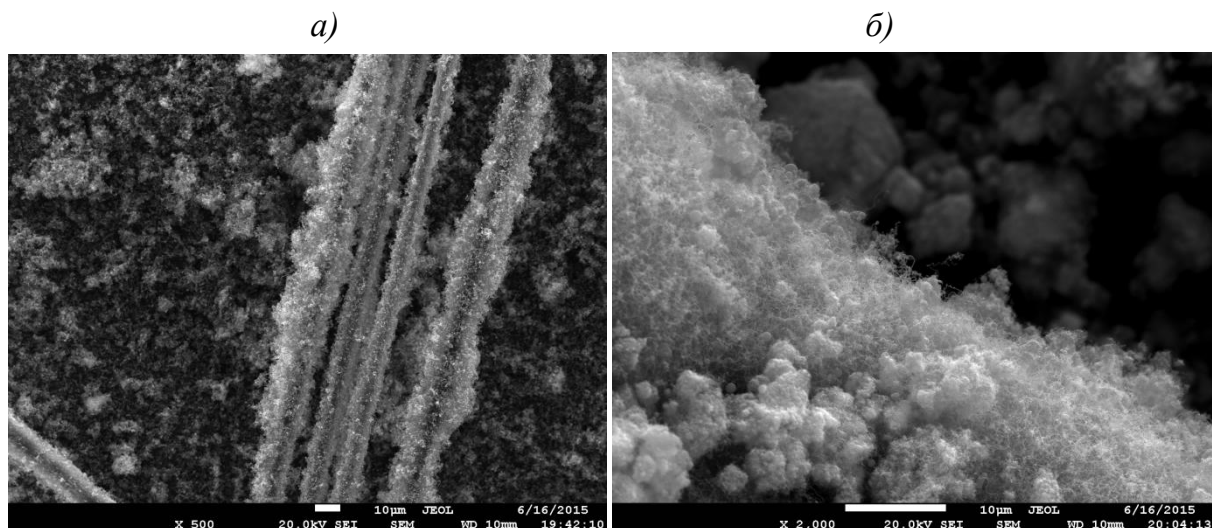


Рис. 3. Электронномикроскопические изображения образцов углеродного депозита, полученного пиролизом ацетилена на Fe-катализаторе, нанесенном на углеродное волокно, при различных увеличениях: *а)*  $\times 500$ ; *б)*  $\times 2000$

Для повышения механических характеристик полимерных композитов с углеродным волокном, модифицированным УНТ, скорее всего, потребуется предварительная функционализация углеродных нанотрубок, которая обеспечит взаимодействие и хорошую адгезию полимерной матрицы композита с УНТ. Для этого модифицированные углеродные волокна необходимо обработать растворами, кислот, ПАВ и другими органическими агентами в зависимости от вида используемого полимера.

### Библиографический список

1. Справочник по композиционным материалам: В 2 кн. Кн. 1 / под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
2. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
3. Вишняков, Л.Р. Композиционные материалы: Справочник / Л.Р. Вишняков; под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
4. Золотухин, И.В. Углеродные нанотрубки / И. В. Золотухин // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 3. – С. – 111–115.

[К содержанию](#)