

# НАНОКОМПОЗИТЫ: проблемы наполнения

Николай Степанищев,  
доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана



*Сегодня много говорится об огромных перспективах, которые открывает использование полимерных композиционных материалов, наполненных наночастицами, и рынок уже предлагает подобные композиты. Опираясь на собственный опыт работы с полимерными композитами, автор статьи анализирует состояние дел в вопросе упрочнения реактопластов углеродными нанотрубками и рассматривает технологические проблемы, возникающие при создании наноматериалов*

### Концентрация наночастиц

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств (табл. 1), относятся к наиболее важным объектам современной нанотехнологии и могут стать основой нового поколения разнообразных материалов, приборов и устройств.

Изучение свойств полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками на основе реактопластов (полиэфирных, эпоксидных и фенольных) привело к пониманию того, что после получения первых положительных результатов необходимо пройти этап разработки устойчивых технологических методов введения наночастиц в матрицу. Поскольку исследования не унифицированы и проводятся разными авторами по индивидуальным методикам, это не дает возможности проводить полноценный сравнительный анализ результатов.

Основными проблемами, с которыми приходится сталкиваться исследователям, являются определение оптимальной концентрации наночастиц и равномерное их распределение по всему объему матрицы. Это необходимо не только для того, чтобы максимально использовать огромную удельную площадь поверхности УНТ, которая порой достигает  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , но и для того, чтобы максимально задействовать их поверхностную энергию. Согласно теории Ван-дер-Ваальса, это связано с тем, что межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу, а сами УНТ можно рассматривать как заряженные молекулы-диполи.

Углеродные нанотрубки каждого производителя обладают своими индивидуальными характеристиками (диа-

метр, длина, количество слоев, удельная площадь поверхности, дефектность поверхности, количество примесей, наличие функционализации).

Из вышесказанного можно сделать важный вывод, что оптимальная концентрация УНТ в полимере, обеспечивающая максимальные прочностные характеристики нанокомпозита, для каждого конкретного вида наночастиц должна быть единственно возможной (рис. 1). До достижения этой концентрации прочностные характеристики будут равномерно возрастать. Превышение оптимальной концентрации приведет к тому, что силы притяжения молекул УНТ начнут превышать силы отталкивания, а это, в свою очередь, приведет к образованию агломератов. Многочисленными же исследованиями доказано, что наличие агломератов в нанокомпозите приводит к ухудшению прочностных характеристик.

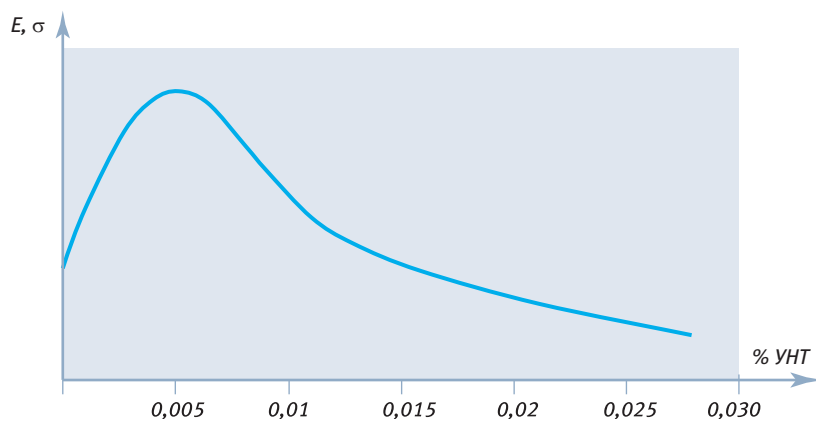
### Введение и распределение УНТ

Важным фактором в деле получения улучшенных характеристик нанокомпозита является выбор методов введения и равномерного распределения УНТ по всему объему полимерной матрицы. Дело в том, что под действием очень мощных ван-дер-ваальсовых сил одиночные УНТ образуют устойчивые агломераты (рис. 2).

Исследователи прошли несколько этапов в поисках способов разделения агломератов на отдельные УНТ и их равномерного распределения, применяя механические, ротационные и трехвалковые растирающие диспергаторы (рис. 3). Но оказалось, что прочность агломератов УНТ, которые об-

Таблица 1. Сравнение механических свойств материалов

Механические свойства материалов	Сталь углеродистая	Арамидные волокна	Углеродные волокна	Однослойные УНТ	Многослойные УНТ
Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	7,8	1,4	1,7	1,4	1,8
Прочность на растяжение, ГПа	0,4	4,5-5,2	3,0-7,0	300-1500	300-600
Модуль упругости, ГПа	200	80	200-800	1000-5000	500-1000
Удельная прочность, ГПа	0,05	3,5-4,0	2,0- 4,0	150-750	200-300
Удельный модуль упругости, ГПа	26	57	100-400	500-2500	250-500
Предельное растяжение, %	26	2,5-3,5	1-3	20-40	20-40

**Рисунок 1. Зависимость прочности нанокompозита от концентрации УНТ, %**


разовались на этапе их производства, настолько велика, что механические методы диспергирования не дают ожидаемых результатов. Дальнейший поиск способов диспергирования привел к ультразвуковому методу, использование которого у разных исследователей происходит по-разному (рис. 4).

Большинство полимеров обладает высокой вязкостью, что усложняет введение в них УНТ и их равномерное распределение по всему объему. Для решения этой задачи часто используют золь-гель метод, который заключается в том, что вначале агломераты УНТ разбиваются в органическом растворителе (золь-этап), а затем полученную суспензию вводят в полимер и продолжают равномерно распределять УНТ по всему объему матрицы с помощью ультразвукового диспергатора (гель-этап).

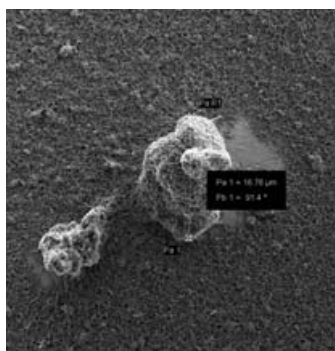
Данный метод имеет один существенный недостаток. Введение дополнительного растворителя воздействует на полимер как пластификатор, в результате чего искажаются прочностные характеристики полимеризованного нанокompозита.

Применение ультразвукового диспергатора имеет свои специфические особенности, от которых зависит эф-

фективность распределения УНТ по объему матрицы. Необходимо помнить, что перемешивание должно проходить исключительно в кавитационной зоне. Для каждого типа наночастиц необходимо подбирать свой режим диспергирования, который должен обеспечить эффективное разрушение агломератов и равномерное распределение отдельных УНТ по всему объему матрицы.

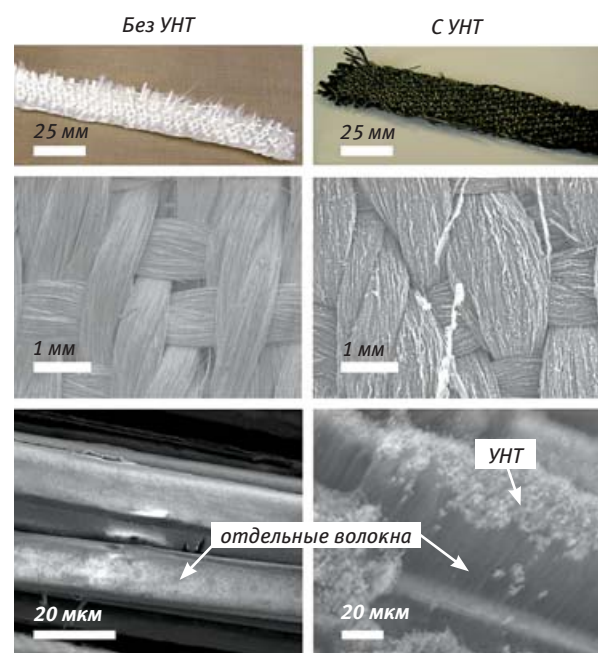
Необходимо учитывать и отличия в режимах полимеризации различных реактопластов. Предпочтение имеет группа полиэфирных смол (ортофталевые, изофталевые и винилэфирные), которые обладают способностью программирования времени начала гелеобразования. Введение УНТ происходит в основную массу смолы (99 процентов), состоящую из самой смолы и мономера стирола, а реакция полимеризации между ними инициируется с помощью всего 1 процента катализатора типа пероксида метилэтилкетона. Малое количество катализатора не оказывает существенного влияния на концентрацию и тем более на равномерность распределения УНТ в объеме матрицы.

Режим полимеризации эпоксидных смол существенно отличается от режима полимеризации полиэфирных смол. Связано это, в первую очередь, с тем, что в случае с эпоксидными смолами УНТ вводятся только в смесь смолы с органическими растворителями. Реакция полимеризации происходит с отвердителями (в основном аминной группы полиэтиленполиамином, триэтилентетрамином), концентрация которых достигает 50 процентов от

**Рисунок 2. Агломераты УНТ**

**Рисунок 3. Механический трехвалковый диспергатор фирмы Exakt**

**Рисунок 4. Введение нанотрубок в полиэфирную матрицу при помощи ультразвука**


Рисунок 5. СЭМ-изображение стеклоткани, используемой в производстве ламината



объема смолы и более. Раздельное введение УНТ в оба компонента не обеспечивает их равномерного распределения в общем объеме, так как необходимое для гомогенизации время достаточно велико, а температура, выделяемая при перемешивании состава, приводит к неконтролируемому ускорению реакции полимеризации с выделением высокой собственной температуры экзотермической реакции.

### Проблемы применения

Для контроля состояния диспергирования УНТ в объеме полимера в настоящее время используются сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), но оба эти метода очень трудоемки, дороги и доступны лишь исследователям. Самой актуальной проблемой является разработка методик изучения структуры полученной нанодисперсии, которые позволят убедиться в степени ее гомогенизации.

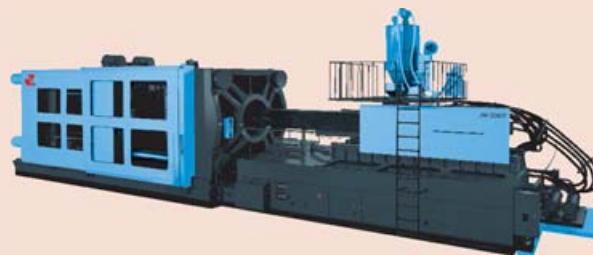
На сегодняшний день не существует отработанных методов и технологий, которые могли бы гарантировать соответствующие свойства нанокompозитов в зависимости от полученных СЭМ- и ПЭМ-изображений. Более того, технологии создания композиционных изделий предполагают пропитку волокнистого армирующего наполнителя. Ряд экспериментов по пропитке наполнителя убедил исследователей в том, что традиционными методами получить упрочняющий эффект не удастся.

Предполагается, что в результате дальнейших исследований появятся методы, которые позволят в будущем создавать нанодисперсии с необходимыми свойствами. Поиск таких технологий уже привел к оригинальным методам, один из которых — выращивание УНТ на моноволокнах армирующих тканей (рис. 5, 6). При этом практически не меняется технология изготовления композитных изделий. На рисунке 6 представлено схематическое изображение

**CMT**

Creative machinery & Tooling Co., Ltd

**JONWAI**



### Термопластавтоматы

- термопластавтоматы JONWAI с рычажной системой заперения с усилием смыкания от 60 до 6000 тонн производства Тайваня;
- термопластавтоматы CMT с рычажной системой заперения с усилием смыкания от 60 до 2200 тонн производства Китая;
- специализированные термопластавтоматы;
- демонстрационный зал и склад запчастей в г. Москве;
- сервисное гарантийное и послегарантийное обслуживание;
- бесплатно: пусконаладочные работы, обучение и консультации

### Изготовление пресс-форм

- разработка и изменение дизайна изделий. Создание 3D-моделей;
- проектирование и изготовление пресс-форм для литья под давлением различных видов пластмасс (PP, PS, PC, PA и др.);
- горячеканальные и холодноканальные пресс-формы;
- испытание пресс-форм на собственных термопластавтоматах с выдачей технологической карты;
- гарантийное обслуживание на собственном инструментальном участке.

### Дополнительное оборудование

- чиллеры (промышленные холодильники) и сухие градирни;
- масляные высокотемпературные и водяные термостаты;
- автозагрузчики сырья и дозаторы красителя;
- низкоскоростные и звукоизолирующие дробилки;
- сушильные бункеры, в том числе с влагоотделителем.

### Литье пластмассовых изделий

- термопластавтоматы JONWAI с усилием смыкания от 80 до 1200 тонн;
- собственный инструментальный участок;
- бережное отношение к пресс-формам;
- 24-часовой режим работы;
- многоступенчатый контроль качества;
- доставка готовой продукции до склада заказчика.

**Jon Wai Machinery Works Co., Ltd.**

11F-3, No. 30, Sec. 3, Chung-Shan N. Rd., Taipei, Taiwan, R.O.C.

Tel. +886-2-25954867, fax +886-2-25932358

E-mail: jonwai.mc@msa.hinet.net

«Креативные машины и оснастка»

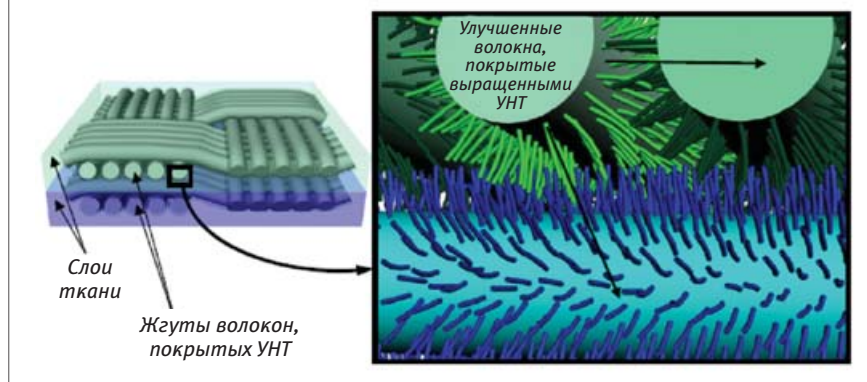
109383, Москва, ул. Новобатюнинская, д. 6

Тел.: (495) 970-00-18, 788-89-41,

348-49-85, 785-20-40

e-mail: tpa@jonwai.ru

<http://www.jonwai.ru> <http://www.jonwai.com>

**Рисунок 6. Гибридный композит с выращенными УНТ на моноволокнах армирующей ткани**


гибридного композита, армирующая ткань которого содержит волокна, покрытые УНТ. Показана схема связи УНТ, выращенных на поверхности каждого отдельного волокна при взаимодействии между параллельными волокнами и поперечными слоями.

Большинство исследователей эмпирически определили, что оптимальная концентрация УНТ, необходимая для получения максимального упрочняющего эффекта, определяется очень малым количеством — в пределах сотых долей процента (рис. 1). Связано это с огромной удельной площадью поверхности УНТ и зависит от их индивидуальных характеристик.

Максимальная концентрация углеродных нанотрубок в связующем может достигать нескольких десятков процентов, но при рассмотрении в ПЭМ обнаруживается, что УНТ образуют агломераты, которые выступают в роли самостоятельных глобул микронного размера, окруженных молекулами связующего.

Сверхвысокие концентрации УНТ, возможно, будут необходимы для получения таких новых свойств нанокompозитов, как электро- и теплопроводность, защитные свойства от электромагнитных и радиоактивных излучений, стойкость к криогенным температурам. Но работы некоторых исследователей убеждают в том, что получение вышеперечисленных свойств также возможно лишь при относительно малых концентрациях УНТ или углеродных нановолокон.

Тонкие однослойные углеродные нанотрубки (рис. 7А) обладают максимальной удельной площадью поверхности (до 1360 м<sup>2</sup>/г) и, следовательно,

теоретически имеют наибольший потенциал. Но на практике оказалось, что они больше других подвержены образованию агломератов под действием ван-дер-ваальсовых сил, да и существующие методы производства пока не позволяют получать их в промышленных объемах.

Широкое применение получили многослойные углеродные нанотрубки (рис. 7Б), которые производятся в промышленных объемах методом химического осаждения на катализаторе (пиролиз природных газов). Упрочняющее воздействие на полимеры многослойных УНТ ниже, чем однослойных УНТ, но первые гораздо доступнее и свойства их стабильнее.

Существует третья группа волокнистых наночастиц — это углеродные нановолокна (УНВ) (рис. 8). По существу, это те же УНТ, только больших размеров и с более развитой поверхностью, что улучшает их взаимодействие с матрицей. УНВ меньше подвержены агрегатированию и могут вводиться в полимер без дополнительной функционализации.

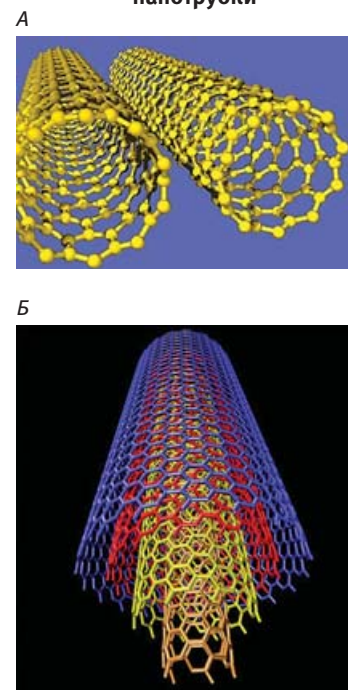
### Задачи и перспективы

Сегодня на рынке появились новые марки эпоксидных смол, наполненных УНТ, но в сопроводительной документации, как правило, не указаны ни характеристики УНТ, ни метод введения, ни даже их количество. К тому же потребитель никак не может проверить декларируемые свойства. Поскольку традиционные методы создания композитных изделий не подходят для реализации главной задачи — равномерного распределения УНТ в связующем, возникает вопрос: а для чего вообще производители вводят нанотрубки?

Полагаю, что на данном этапе заниматься этой темой необходимо в рамках одного производственного цикла — от изготовления нанотрубок до отработки технологий создания изделий. Конкретная цель продиктует и методы их достижения. Каждый пользователь нанодисперсий должен иметь достаточный набор знаний и инструментов, обеспечивающих правильное использование исключительных характеристик наночастиц.

В дополнение ко всему сказанному следует отметить, что наряду со всеми специфическими мероприятиями, связанными с введением углеродных нанотрубок (подбор УНТ, их подготовка, выбор метода и режимов введения), необходимо строгое соблюдение правил работы с самими полимерами. Вот некоторые из них:

- правильное хранение смол и наполнителей (время хранения, температура и влажность, гомогенизация фракций перед началом работ);
- обеспечение необходимых условий в рабочем помещении (выравнивание температуры смолы и воздуха в помещении, отвод экзотермического тепла);
- тщательное перемешивание смолы с катализатором;

**Рисунок 7. Углеродные нанотрубки**


А — однослойные; Б — многослойные



Рисунок 8. Углеродные нановолокна



— удаление воздушных включений из связующего, образовавшихся при гомогенизации смолы с наполнителями (катализаторами, отвердителями, ускорителями, пластификаторами);

— правильный выбор метода пропитки армирования, исключающего фильтрацию УНТ по ходу пропитки;

— проведение всех последующих мероприятий, направленных на дости-

жение максимальных прочностных характеристик (постотверждение, термообработка, механическая обработка).

В результате несоблюдения или нарушения правил работы с полимерами упрочняющий эффект от УНТ может оказаться незначительным.

Для того чтобы дальнейшие разработки в области применения углеродных наночастиц в композиционных материалах были продуктивными, необходима унификация методов проведения экспериментальных работ, поскольку лишь в этом случае возможен сравнительный анализ результатов исследований.

Для максимального использования уникальных свойств УНТ нужно отработать универсальную методику определения оптимальной концентрации УНТ, учитывающую их индивидуальные характеристики (диаметр, длину, количество слоев, дефектность, наличие примесей, функционализацию) и методы равномерного распределения УНТ по объему матрицы.

Помимо исследований влияния УНТ на увеличение прочностных и

других свойств нанокompозитов, необходим поиск технологий и методов пропитки армирующего наполнения, которые обеспечат оптимальное распределение и ориентацию УНТ в межфазной зоне. III

**Nanocomposites: filling issues**

Nikolay Stepanishchev

Nowadays great prospects of polymer nanocomposites filled with nanoparticles are widely discussed and global market already offers such products. Studying properties of nanocomposites with carbon nanotubes based on thermosetting plastics led to understanding of necessity to develop techniques of introduction of nanoparticles into polymer matrix. Basing on his own experience the author analyzes current condition of thermosetting plastics reinforcement with carbon nanotubes and considers technological issues of nanomaterials developing.

Среда

Применение

Преимущества

**Ротационные соединения**

Вода

Горячее масло



**DEUBLIN®**

Приглашаем посетить наш стенд №E14 в павильоне 2.2 на выставке «Металлообработка-2010», Москва, «Экспоцентр», 24-28 мая.



- Надежное уплотнение
- Беспрепятственное прохождение среды
- Незначительное падение давления
- Наивысшие точность и качество

- Изготовлено компанией DEUBLIN
- Сервис по всему миру
- Индивидуальный подход
- Максимально продленный срок эксплуатации

© ihw.biz 4204

**Мы подаем среду в нужном направлении!**

Требуйте наши основные каталоги и/или наши специализированные каталоги для различных видов промышленности!

DEUBLIN GmbH, Российское представительство ■ Дорогобужская ул., 14, стр. 4, 1-й этаж ■ Москва, 121354, Россия  
Тел./факс +7 (495) 645 30 12 ■ моб. +7 (926) 239-94-75 ■ deublin@oet-goldex.ru ■ www.deublin.com