

С.А. Урванов*, М.А. Хасков*, Ю.Л. Альшевский*, А.Р. Караева*,
В.З. Мордкович*, Н.Ю. Бейлина**

УГЛЕРОДНЫЕ НИТИ, КОМБИНИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ И ДЛИННОМЕРНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

(*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
**Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита)
e-mail: sychusa@yandex.ru

Представлены данные о модификации углеродных волокон путем выращивания углеродных нанотрубок или нанесения фуллеренов. Углеродные нанотрубки выращены на поверхности методом осаждения из газовой фазы на следующих катализаторах: Fe, Co, Fe/Cu, Fe/SiC, Fe/Al₂O₃ и Co/Al₂O₃. Углеродное наноструктурное покрытие изучено методами растровой электронной микроскопии и КР-спектроскопии. Исследовано влияние модификаций на физико-механические свойства композиционных материалов на основе комбинированных углеродных волокон. Установлено повышение сил адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем в случае использования модифицированного волокна.

Ключевые слова: углеродные волокна, углеродные нанотрубки, фуллерены, композиционные материалы

Известны различные технологические приемы для улучшения механических свойств углеродных волокон и композиционных материалов на их основе. Среди рассматриваемых в литературе приемов видное место занимает выращивание на поверхности углеродного волокна (УВ) углеродных нанотрубок (УНТ) или нановолокон (УНВ). При этом существенно улучшается межфазный контакт на границе матрица – волокно в композите [1], повышаются механические свойства получаемого волокна [2, 3], возрастает гидрофобность волокна [4] и т.д. Однако, в зависимости от условий нанесения наноструктур на поверхность волокна, некоторые исследователи [4–7] отмечают ухудшение его механических свойств. Например, согласно [6, 7], при обработке волокна с частицами катализатора значительная деградация волокна заметна уже при 800–900°C. В работе [7] показано, что при газофазном разложении этана при температуре 650°C происходит рост УНТ, тогда как выше этой температуры частицы катализатора начинают «закоксовываться». Однако следует отметить, что, как показали авторы [7], для каждого углеводородного прекурсора имеются свои границы образования УНТ. Также при добавлении водорода в сырьевой поток газа [7], при прочих равных условиях, увеличивается доля УНТ.

Обрабатывать УВ можно фуллеренами с образованием на поверхности волокна фуллереновых наноструктур, потенциально повышающих прочность волокна и изменяющих адгезионные свойства. Фуллерены также существенно улучшают антистатические свойства материала. Фуллерены, в частно-

сти C₆₀, хорошо растворяются в толуоле, ксилоле, бензоле и ряде других органических растворителей [8]. Фуллерены полимеризуются под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения. При этом фуллерен переходит в фотополимеризованную фазу [9], нерастворимую в органических растворителях, а между молекулами фуллеренов формируются прочные ковалентные связи. Согласно литературным данным [10, 11], фотополимеризацию фуллерена ингибирует присутствие кислорода. В работе [12] наблюдали фотополимеризацию фуллерена при воздействии на образцы излучением в интервале интенсивностей от 1 до 100 Вт/см², вместе с тем, в работе [13] отмечается, что при интенсивности облучения выше 20 Вт/см² начинает происходить процесс термодеструкции полимерной фазы в результате ее разогрева лазером. Согласно [14], при интенсивности облучения 20 Вт/см² температура образца достигает порядка 370 К. При этом, как отмечается в работе [15], при средней интенсивности облучения в 10–20 Вт/см² для полимеризации в бескислородных условиях необходима суммарная доза облучения равная 20 кДж/см². Информация о предварительной подготовке поверхности волокон или нитей для обработки фуллеренами представлена фрагментарно.

Целью данной работы является исследование возможности и условий получения комбинированных углеродных нитей (КУН) – с применением фуллеренов и УНТ – и получение на их основе углеродных композиционных материалов (КМ) с повышенными физико-механическими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальных исследованиях использовали неаппретированные углеродные нити на основе ПАН-волокон различной марки: высокопрочное УВ марки Ровилон-5 и высокомодульное УВ марки УКН-5000 (табл. 1). На образцах из этих углеродных волокон была проведена серия экспериментов по изучению влияния способов обработки поверхности для последующего нанесения фуллеренов на поверхность и по росту УНТ на УВ.

Таблица 1

Характеристики образцов исходных углеродных нитей
Table 1. Initial carbon fiber samples parameters

Характеристики образцов*	Ров.-5	УКН-5000
Диаметр, мкм	5,4	6,7
Прочность, МПа	5076,0	2691,5
Модуль упругости, ГПа	268,8	340,7
Удлинение на филаменте, %	1,91	0,8
Удлинение нити, %	0,78	0,59
Плотность, г/см ³	1,74	1,69
Линейная плотность, текс	610,0	580,0

Примечание: *паспортные данные исходных УВ
Note: *ratings of initial carbon fibers

На поверхность углеродных волокон наносили фуллерен с содержанием C₆₀ не менее 99,98 % масс., синтезированный в ИМХ РАН (Нижний Новгород). Для равномерного распределения фуллеренов в объеме образца их предварительно растворяли в органическом растворителе, диспергировали ультразвуковой обработкой и наносили на углеродный образец. Нанесение фуллеренов осуществляли методом пропитки УВ раствором фуллеренов в толуоле при 0°C без доступа воздуха в атмосфере аргона.

Для исследований экспериментальных образцов углеродных нитей, комбинированных фуллеренами, использовалась установка для получения спектров комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments).

УНТ выращивали методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ или CVD) в горизонтальном и в вертикальном реакторах проточного типа в интервале температур 600-1150°C на поверхности УВ, предварительно покрытого наночастицами катализатора в количестве от 1 до 10 масс.%. Синтез проводился в течение 20 мин в потоке водорода с объемной скоростью 1000 см³/мин. В качестве прекурсора углерода использовали 0,5% раствор тиофена в этиловом спирте, который подавали со скоростью 4,5 см³/ч.

Поверхность УВ предварительно обрабатывали либо путем паро-щелочной активации 15-

30%-ым раствором КОН с последующим отжигом, либо покрывали буферным слоем алюмогеля. Наночастицы катализатора осаждали на поверхность УВ методом пропитки из спиртовых растворов солей уксусной кислоты или методом магнетронного напыления. В качестве активных наночастиц катализатора были выбраны переходные металлы VIII группы периодической таблицы Д.И. Менделеева: железо и кобальт.

Для исследования влияния УНТ на армирующие свойства УВ были изготовлены образцы углепластика на основе КУН фуллеренами и нанотрубками. Композиционные материалы получали на основе эпоксидной смолы методом холодного отверждения.

Морфологию и структурные характеристики как исходных, так и комбинированных фуллеренами и нанотрубками образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (SEM). Исследование производили на приборе JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ и с разрешением до 1 нм. Испытания прочностных и упруго-деформированных свойств образцов проводили на универсальной машине Z010 Zwick/Roell.

Микрофотографии, полученные методом SEM, позволили судить о морфологии поверхности углеродных нитей, которая меняется в зависимости от условий обработки и синтеза, оценить размеры синтезированных нанотрубок, плотность покрытия ими углеродной нити и т.п.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза УНТ при использовании катализатора в виде частиц железа, которые непосредственно контактировали с поверхностью филаментов, на УВ зачастую наблюдаются каверны и трещины (рис. 1а). Нанесение катализатора методом магнетронного напыления не позволило добиться равномерного роста по всему объему жгута углеродной нити в связи с тем, что частицы катализатора находились лишь на тех филаментах, которые были на фронтальной части жгута во время ионно-плазменной обработки. Нанесение методом пропитки сложного катализатора составов Co/Al₂O₃ и Fe/Al₂O₃ позволило синтезировать УНТ в большом количестве, обеспечивая плотное покрытие поверхности филаментов (рис. 1б). Диаметр синтезированных УНТ находился в диапазоне от 20 до 100 нм. Толщина покрытия из УНТ, согласно данным SEM, составляла от 0,1 до 0,9 мкм.

В случае модификации УВ нанотрубками значение величины предельной прочности на разрыв понижалось для всех исследованных образцов. Наименьшее понижение прочности (около

25%) наблюдалось для образцов, в которых использовался составной катализатор Fe/Al₂O₃.

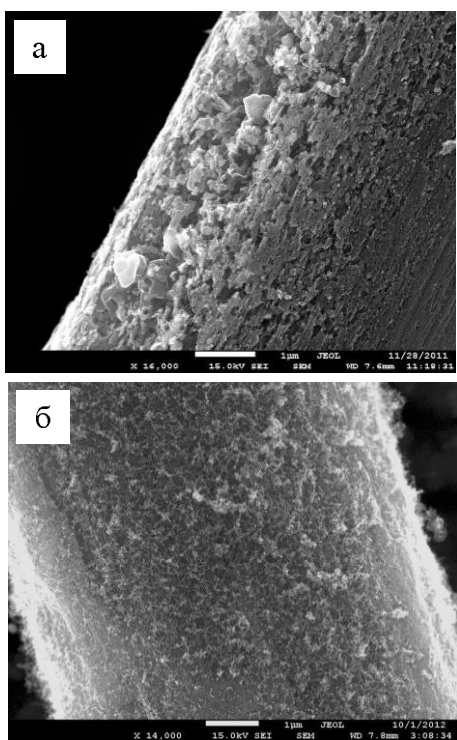


Рис. 1. Морфология углеродных трубок, выращенных на углеродных волокнах, в различных условиях: а) катализатор Fe (пропитка + парощелочная обработка), 800°C; б) катализатор Fe (пропитка+буферный слой), 800°C

Fig. 1. Morphology of carbon nanotubes grown on carbon fiber under different conditions: a) Fe catalyst (impregnation followed by vapor-alkaline treatment), 800°C. б) Fe catalyst (impregnation and buffer layer of Al₂O₃), 800°C

Таблица 2

Физико-механические характеристики образцов исходных и модифицированных углеродных волокон
Table 2. Physical-mechanical properties of samples of pristine carbon fibers and carbon fibers modified with fullerenes or nanotubes

Маркировка образца	Углеродные нити		
	σ, МПа	E, ГПа	ε, %
Исходные нити марки УКН-5000	2691,5	340,7	0,8
УВ+УНТ: щелочная обработка, катализатор Fe	815,0	175,7	0,47
УВ+УНТ: кислотная обработка, катализатор Fe/Cu	1653,0	192,2	0,86
УВ+УНТ: щелочная обработка, катализатор - Fe/Cu	1014,1	185,9	0,54
УВ+УНТ: магнетронное напыление, катализатор -Fe/Cu	2080,8	215,6	0,96
УВ+C ₆₀	3182,1	192,9	1,92

В фуллеренсодержащих образцах УВ методом КР-спектроскопии по сдвигу моды A_{g(2)} в область меньших частот было обнаружено наличие полимеризованных молекул фуллерена. Таким образом, постфактум была установлена фото-

полимеризация фуллерена на УВ под действием лазерного облучения. Анализ результатов испытаний образцов КУН с C₆₀ показал повышение прочности на монофилamente в сравнении с исходными УВ в отдельных случаях до 11-18 %. Значение модуля упругости волокна для КУН снижается в сравнении с исходным волокном, вместе с тем величина относительного удлинения монофилamente может как снижаться, так и оставаться неизменной, а в отдельных случаях – возрастать в 1,5-2 раза. Результаты физико-механических испытаний для некоторых образцов УВ представлены в табл. 2.

На рис. 2 показаны данные SEM поверхности среза образца углепластика из КУН с применением нанотрубок после разрушения.

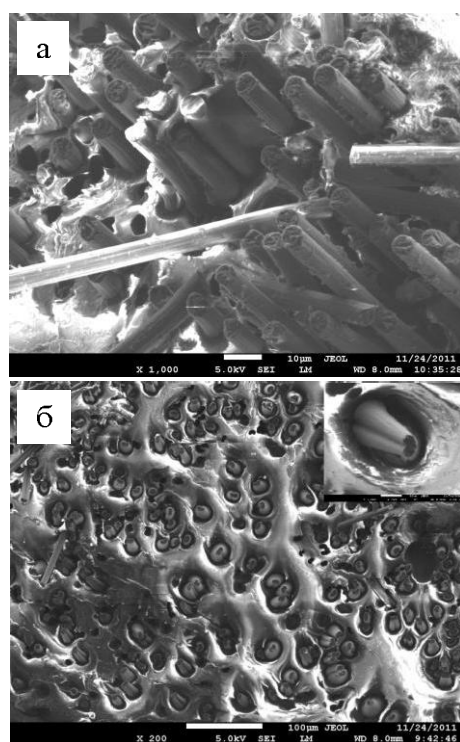


Рис. 2. Микрофотография SEM структуры поверхности области разрушения образца углепластика на основе комбинированных углеродных нитей с применением нанотрубок (а); исходных углеродных нитей (б)

Fig. 2. SEM of destruction area of surface of composite sample based on carbon fiber modified with CNT (a); pristine carbon fiber (б)

При анализе данных о характере разрушения композита было сделано предположение, что в углепластике с КУН волокна рвутся во время или практически сразу после разрушения матрицы, при этом они не «выскальзывают» из матрицы, а вытягиваются на линии разрыва, затем рвутся. Концы нитей имеют форму, близкую к усеченному конусу (рис. 2а). На основании этих данных и сравнении с углепластиковыми образцами на основе исходных нитей (рис. 2б), для которых характерно «вы-

скальзывание» из матрицы при разрушении, можно сделать вывод, что данный факт свидетельствует о повышении прочности адгезионной связи между матрицей и армирующим наполнителем для комбинированных нитей.

Предельная прочность на разрыв для полученных КМ составляла до 75% прочности исходной нити. Наиболее низкие значения прочности наблюдались для образцов, в которых применялась методика предварительной паро-щелочной обработки. Результаты физико-механических испытаний для некоторых образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-механические характеристики образцов КМ на основе исходных и модифицированных углеродных волокон

Table 3. Physical-mechanical properties of the samples of composites based on pristine carbon fibers and carbon fibers modified with fullerenes or nanotubes

Маркировка образца	Микропластик (холодное отверждение)		
	σ , МПа	E, ГПа	ϵ , %
Исходные нити марки УКН-5000	1931,50	57,55	0,68
УВ+УНТ: катализатор Fe	781,87	3,18	1,33
УВ+УНТ: щелочная обработка, катализатор Fe	255,95	18,65	0,35
УВ+УНТ: щелочная обработка, катализатор - Fe/Cu	739,93	13,22	0,53
УВ+УНТ: магнетронное напыление катализатор Fe/Cu	358,54	39,57	0,43
УВ+C ₆₀	634,53	28,43	0,81

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты позволили выбрать условия обработки волокон, метод нанесения наночастиц катализатора и фуллеренов на УВ, условия фотополимеризации фуллеренов и синтеза УНТ, получить лабораторные образцы комбинированных углеродных наноструктур и исследовать их различными методами.

Полученные нити, комбинированные с углеродными наноструктурами, имеют физико-механические характеристики, близкие к исходным УВ, и при этом развитую поверхность для лучшего сцепления с матрицей, что позволяет получать на их основе КМ с улучшенными свойствами.

Проведен высокотемпературный синтез УНТ на УВ. Изучено влияние температуры, типа катализатора и условий подготовки поверхности на процесс синтеза и морфологию получающихся наноструктур. Подтверждено, что прямой контакт частиц катализатора и волокна приводит к зауглероживанию и пассивации катализатора, а также к разрушению поверхности филаментов. Установ-

лено, что введение буферного слоя, предотвращающего контакт «катализатор/волокно» приводит к увеличению количества УНТ.

Получены углеродные нити, модифицированные полимеризованным фуллереном. У образцов КУН с C₆₀ установлено повышение прочности на монофиламенте в сравнении с исходными УВ до 11-18%. На основе модифицированных углеродных нитей изготовлены и испытаны КМ. Установлено увеличение сил адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 16.513.11.3085 и ГК № 16.552.11.7014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karab K.K., Rahamanb A., Agnihotria P., Sathiyamoorthy D. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2009. V. 17. P. 209–229.
2. Naito K., Yang J.-M., Tanaka Y., Kagawa Y. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 231912.
3. Zhu S., Su C.-H., Lehoczy S.L., Muntele I. // Diam. Rel. Mat. 2003. V. 12. P. 1825–1828.
4. Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E. S., Kalinka G., P.Shaffer M.S. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1862–1869.
5. Zhang Q., Liu J., Sager R., Dai L., Baur J. // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 594–601.
6. Zhu S., Su C.-H., Lehoczy S.L., Muntele I. // Diam. Rel. Mat. 2003. V. 12. P. 1825–1828.
7. Thorntona M.J., Walker G.S. // New Carb. Mater. September 2009. V. 24. N 3. P. 251–259.
8. Симамура С., Синдо А., Коцукя К. Углеродные волокна. / Под ред. С. Симамуры М.: «Мир». 1987. 304 с.; Simamura S., Sindo A., Kotsuka K. Carbon fibres. / Ed. S. Simamura M.: Mir. 1987. 304 p. (in Russian).
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Ertlund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego. California. USA. 1996. 965 p.
10. Rao A.M., Zhou P., Wang K.A., Hager G.T., Holde J.M., Wang Y., Lee W.-T., Bi X.-X., Eklund P.C., Corne D.S., Duncan M.A., Amster L.J. // Science. 1993. V.259. P. 955.
11. Компанец В.О., Мельник Н.Н., Хесс Б., Чекалин С.В. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. N 4. С. 320-325; Kompanets V.O., Melnik N.N., Khess B., Chekalin S.V. // Pisma v JETP. 1988. V. 68. N 4. P. 320-325 (in Russian).
12. Иванов А.Л., Маврин Б.Н., Матвеев Ю.А., Степанов А.Г., Чекалин С.В. // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. N 8. С. 709-711; Ivanov A.L., Mavrin B.N., Matveets Yu.A., Stepanov A.G., Chekalin S.V. // Kvantovaya Elektronika. 1998. V. 25. N 8. P. 709-711 (in Russian).
13. Sakai M., Ichida M., Nakamura A. // Fullerene Science and Technology. 2001. V. 9. N 3. P. 351-361.
14. Li C., Chen Y., Ntim S.A., Mitraa S. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 143303.
15. Васин А.В., Матвева Л.А., Козерацкая Г.Н., Русавский А.В., Топчий Ю.И., Вишневецкий И.Н. // ВАИТ. 2001. № 5. С. 154-156; Vasin A.V., Matveeva L.A., Kozerskaya G.N., Rusavskiy A.V., Totkiy Yu.I., Vishnevskiy I.N. // VANT. 2001. N 5. P. 154-156 (in Russian).