

Л.В.Бардаш, О.М.Файнлейб, О.П.Григор'єва, G.Boiteux, J.Ulanski

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ФОРМУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМОСТІЙКИХ СІТЧАСТИХ ПОЛІЦІАНУРАТІВ

Досліджено вплив мультистінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ) на формування нанокompозитів на основі термостійких сітчастих поліціануратів, отриманих *in situ* поліциклотримеризацією олігомерів диціанового естеру бісфенолу А (ДЦБА) за присутності різного вмісту МСВНТ, та морфологію синтезованих нанокompозитів, їх структуру і фізико-хімічні властивості. Встановлено, що за невеликого вмісту МСВНТ (0.03—0.06 % мас.) синтезовані нанокompозити мають високі показники модулю пружності, зафіксовано суттєве підвищення величин межі міцності σ_p (на 62—94 % у залежності від вмісту МСВНТ), зроблено висновок про взаємодію наноаповнювача з полімерною матрицею на нанорівні.

ВСТУП. Відомо [1—3], що наноаповнені полімерні матеріали більш ефективні і економічно вигідні, ніж традиційні полімери або полімерні композити, оскільки вони характеризуються істотно підсиленими механічними, термічними, електричними та іншими властивостями вже за низьких (від десятих або сотих процента до декількох процентів) концентрацій наноаповнювача завдяки його специфічній взаємодії з полімерною матрицею на нанорівні. Ајауан із співавторами [4] в 1994 році синтезував перші полімерні нанокompозити, в яких наноаповнювачем були вуглецеві нанотрубки (ВНТ). З того часу надруковано тисячі робіт з результатами щодо створення нових ВНТ-вмісних полімерних нанокompозитів з унікальним комплексом фізико-хімічних, механічних та електричних властивостей.

В останні роки з'явилися перші публікації щодо синтезу та дослідження нанокompозитів, отриманих на основі термостійких сітчастих поліціануратів (ПЦ) і ВНТ [5—10]. Поліціанурати — це густо зшиті сітчасті полімери, які зазвичай синтезують шляхом поліциклотримеризації олігомерів ціанових естерів бісфенолів, отже, єдиним способом створення на їх основі ВНТ-вмісних нанокompозитів є проведення синтезу ПЦ методом реакційного формування *in situ* з ВНТ за високих температур ($T \sim 180\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$) [11, 12]. У 2010 році опубліковано оглядову статтю [13], де проаналізовано сучасний стан щодо досліджень структури та властивостей ВНТ-вмісних нанокompозитів на основі поліціануратів, показа-

но, що дослідження в області синтезу ПЦ/ВНТ нанокompозитів тільки розпочинаються як за кордоном, так і в Україні. Аналіз наукових робіт показав, що зусилля дослідників переважно спрямовані на визначення ефективних методів диспергування ВНТ у ПЦ-матриці для досягнення високої адгезії між наноаповнювачем і матрицею, що дозволить досягти найбільшого впливу наноаповнювача на фізико-хімічні властивості отриманих нанокompозитів. Зараз відомо, що метод ультразвукового диспергування є найбільш ефективним методом диспергування ВНТ як в полімерній, так і в олігомерній матриці, при цьому використовуються ультразвукові диспергатори різної потужності (від 12 до 500 Вт) та частоти (20—55 кГц) [14, 15].

Мета даної роботи — дослідження впливу мультистінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ), диспергованих з використанням ультразвуку в олігомерах диціанового естеру бісфенолу А (ДЦБА), на процес формування, структуру та властивості ПЦ/МСВНТ нанокompозитів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. 2,2'-Біс-(4-ціанатофеніл)ізопропіліден — диціановий ефір бісфенолу А, ДЦБА (торгова марка Primaset BADCy, Lonza Ltd., Швейцарія) використано (без додаткового очищення) для синтезу олігомера ДЦБА з конверсією (α) ціанатних груп $\sim 28\%$ (за даними ФТІЧ-спектроскопії). На основі даного олігомеру було синтезовано першу серію зразків нанокompозитів складу ПЦ₁/МСВНТ. Для другої серії зразків нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ застосовано промисловий розчин

олігомеру ДЦБА у метилетилкетоні (~75 %, торгова марка Primaset BA-230S 75, Lonza Ltd., Швейцарія) з конверсією ціанатних груп $\alpha \sim 52$ % (за даними ФТІЧ-спектроскопії).

МСВНТ, отримані методом хімічного осадження з газової фази (ООО ТМ Спецмаш, Київ, Україна), мали такі основні характеристики: об'ємна густина — 29 г/дм³; питома поверхня — 286 м²/г; зовнішній діаметр нанотрубок 10—20 нм; питомий електричний опір спресованого порошку МСВНТ — 0.05 Ом·см.

Дві серії плівкових зразків наноконструктивів складу ПЦ₁/МСВНТ і ПЦ₂/МСВНТ одержували методом реакційного формування *in situ* з МСВНТ. У першій серії зразків складу ПЦ₁/МСВНТ спочатку з ДЦБА синтезували олігомер, для цього вихідний кристалічний мономер ДЦБА нагрівали в ізотермічних умовах у програмуваній терморегульованій шафі (Memmert UNP, Німеччина) при ~150 °С упродовж ~40 год і отримували рідкий (при кімнатній температурі) олігомер ДЦБА з $\alpha \approx 28$ %. На другій стадії МСВНТ диспергували в синтезованому олігомері ДЦБА, використовуючи ультразвуковий диспергатор (УЗДН-2Е, Росія), змішування вели впродовж ~45 хв при температурі ~25—75 °С з частотою звукових коливань 44 Гц. Вміст МСВНТ в олігомері ДЦБА становив 0.01 та 0.1 % мас. Було встановлено, що диспергування 0.5 % мас. МСВНТ супроводжувалось неконтрольованим та швидким зростанням температури суміші (до $T \sim 170$ °С) і її твердінням вже приблизно через 2 хв, що унеможливило отримання наноконструктивів з більшим вмістом МСВНТ. На третій стадії одержували зразки наноконструктивів складу ПЦ₁/МСВНТ синтезуванням ПЦ-матриці з ДЦБА за наявності МСВНТ при ступінчастому нагріві: 180 °С – 3 год; 210, 230, 250 °С – 1 год для кожної температури відповідно.

Синтез другої серії зразків складу ПЦ₂/МСВНТ проведений з використанням промислового олігомеру ДЦБА з $\alpha \approx 52$ % (75 %-й розчин ДЦБА у метилетилкетоні), ультразвукове диспергування МСВНТ — за аналогічною методикою, як і в першій серії зразків, після чого суміш вакуумували до постійної маси (при ~150 °С упродовж ~4 год, $p \sim 0.13$ кПа). Зразки синтезували при ступінчастому нагріван-

ні: 180 °С – 3 год, 210 °С – 1, 230 °С – 1, 250 °С – 1 год, 270 °С – 30 хв. Вміст МСВНТ у синтезованих ПЦ₂/МСВНТ наноконструктивах варіювали від 0.02 до 1.2 % мас.

Морфологію зразків наноконструктивів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (мікроскоп SEM HITACHI S800, Японія). При цьому на поверхню сколу зразка, зробленого в середовищі рідкого азоту, було нанесено шар Au/Pd (50/50) товщиною 10 нм, напруга на катоді становила 15 кВ; мікрофотографії аналізували за допомогою комп'ютерної програми Image Capture SEMICAPS software. Також застосовували трансмісійний електронний мікроскоп Philips CM 120 (Німеччина), напруга прискорення — 80 кВ, тонкі зрізи із зразків товщиною приблизно 60 нм зроблені діамантовим ножем Diatome при кімнатній температурі зі швидкістю 0.2 мм/с, з використанням ультрамікротома Leica MZ6 Ultracup UCT (Німеччина).

ФТІЧ-спектри наноконструктивів реєстрували спектрометром Bruker Tensor 27 DTGS (Німеччина) у діапазоні частот $\nu \approx 4000$ —500 см⁻¹ (2.5—17 мкм) з розподільною здатністю 4 см⁻¹.

Теплофізичні властивості синтезованих зразків вивчали методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) (калориметр TA Instruments DSC 2920, США) в атмосфері гелію, швидкість нагріву зразків — 10 °С/хв.

Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла визначено електронну структуру МСВНТ за допомогою Раман-спектроскопу Horiba Jobin Yvon T64000 (Франція). Дослідження вели за температури 25 °С у видимій області ($\lambda = 514$ нм), фокусна відстань — 640 мм, розмір шагу — 0.0066 Å, використовували зелений лазер.

В'язкопружні властивості зразків вивчено методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) з використанням релаксометру TA Instruments DMA 2980 (Німеччина): амплітуда коливань 20 мкм, швидкість лінійного нагріву зразків 2 °С/хв. Встановлені також залежності напруження—деформація і визначені значення розривної напруги σ_p у залежності від вмісту нанонаповнювача (частота вимірювання 1 Гц).

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) в атмосфері O₂/N₂ (1/1) визначено стійкість до термоокиснювальної деструкції МСВНТ за допомогою аналізатора TA Instruments Ther-

mogravimetric Analyzer TGA 2950 (Німеччина), швидкість нагрівання зразків була $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методом ТЕМ встановлено, що у МСВНТ зовнішній діаметр $D \approx 10\text{--}20\text{ нм}$, внутрішній $D_{\text{в}} \approx 6\text{--}9\text{ нм}$, довжина нанотрубок $L = 0.2\text{--}11\text{ мкм}$, отже $L/D \sim 10\text{--}1100$ (рис. 1), частина нанотрубок має напівсферичні закриті верхівки (які представляють собою $1/2$ молекули фулерену [16]), однак інша частина нанотрубок має відкриті кінцівки. Суттєво вигнута форма деяких нанотрубок та навіть скручування у спіраль (рис. 1) свідчать про існування дефектів у стінках МСВНТ (наявність чотирьох-, п'яти- або семичленних вуглецевих кілець) [17], які забезпечують нанотрубкам здатність до вигинання та скручування. Слід відзначити, що дефектність нанотрубок зменшує їх міцність [16].

У даній роботі метод Раман-спектроскопії використано, щоб за вібраційними характеристиками МСВНТ визначити їх електронну структуру, оскільки спектр комбінаційного розсіювання вуглецевих нанотрубок (рис. 2) має декілька характерних ознак [18, 19]:

- присутність так званої G -моди (пік при $\sim 1575\text{ см}^{-1}$), яка пов'язана з коливаннями двох суміжних атомів вуглецю в ґратах вуглецевих нанотрубок. Відомо, що для напівпровідникових нанотрубок ця смуга має дублетну структуру, причому один з піків (G^+), викликаний коливаннями атомів вуглецю вздовж осі нанотрубки (LO -мода), а інший (G^-), слабкіший по інтенсивності і такий, що має меншу частоту, пов'язаний з коливаннями в напрямках, перпендикулярних до основної осі ВНТ (TO -мода). У спектрі КРС металевих нанотрубок спостерігається дещо інша картина: G^+ пік ототожнюють з TO -модом, а LO -мода має нижчу частоту, що викликане сильною електрон-фононою взаємодією і аномалією Кона [20]. Співставлення інтенсивностей та частотного положення TO - та LO -мод дозволяє зробити висновок, що МСВНТ складаються як з напівпровідникових нанотрубок, так і містять значну частку вуглецевих нанотрубок, які мають металеву провідність [17];

- наявність D -моди (при 1348 см^{-1}) і G^+ -моди (при 2690 см^{-1}), поява яких може бути обумовлена як дефектами в структурі ґрат нанотрубок, так і домішками аморфного вуглецю. Однак оскільки, за інформацією виробника, аморфний вуглець відсутній у складі МСВНТ, то поява D - і G^+ -мод зумовлена дефектами електронної структури поверхні МСВНТ (присутність чотирьох-, п'яти- або семичленних вуглецевих кілець), що узгоджується з наведеними вище даними ТЕМ;

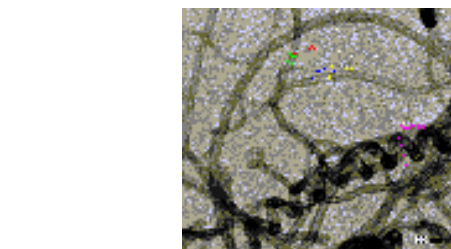


Рис. 1. ТЕМ-мікрофотографія мультистінних вуглецевих нанотрубок.

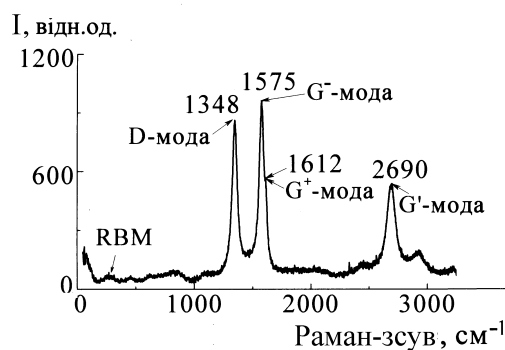


Рис. 2. Раман-спектри мультистінних вуглецевих нанотрубок.

- так звана радіальна дихальна мода (RBM -Radial Breathing Mode, пік при $\sim 285\text{ см}^{-1}$), яка виникає внаслідок симетричних коливань атомів вуглецю в радіальному напрямі, тобто фактично це коливання всього діаметра нанотрубки відносно свого середнього положення. Відомо [18, 19], що частота коливань RBM -моди (в області $200\text{--}350\text{ см}^{-1}$) обернено пропорційна радіусу нанотрубок, тому вказана частина спектра містить інформацію про розподіл нанотрубок за діаметрами, однак у МСВНТ радіальним коливанням атомів вуглецю перешкоджають стінки сусідніх трубок, тому інтенсивність RBM -моди в МСВНТ невелика і, за даними літератури [19], вона може бути пов'язана також з симетричними коливаннями (в радіальному напрямі) атомів вуглецю в ґратах внутрішніх ВНТ з діаметром меншим за 2 нм , які в певній кількості присутні в МСВНТ.

Для даних МСВНТ розраховані так звані

індекси дефектності (D/G) та перфектності (G'/G) [18, 19], для цього були співставлені площі під відповідними піками. Розрахунки показали, що для МСВНТ величина $D/G \approx 0.77$ і $G'/G \approx 1.12$, тобто дефекти в даних МСВНТ є, однак більшість нанотрубок мають регулярну (бездефектну) електронну структуру. Деякі виявлені дефекти на поверхні МСВНТ, згідно з літературними даними [21], вказують на присутність функціональних груп у цих місцях нанотрубок.

Методом ФТІЧ-спектроскопії досліджено хімічну будову індивідуальних компонентів ДЦБА і МСВНТ (рис. 3, а) та синтезованого сітчастого ПЦ (рис. 3, б, крива 1) і нанокompозитів складу ПЦ₁/МСВНТ із вмістом МСВНТ 0.01 і 0.1 % мас. (рис. 3, б, криві 2 і 3). Встановлено, що в процесі синтезу всіх досліджених зразків зменшується інтенсивність смуг поглинання з максимумами при $\nu \approx 2270\text{—}2234\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, а), що відповідають валентним коливанням ціанатних ($\text{—O—C}\equiv\text{N}$) груп ДЦБА, зафіксовано появу нових смуг поглинання з максимумами при $\nu \approx 1367\text{—}1366$ та $\nu \approx 1562\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, б), що відповіда-

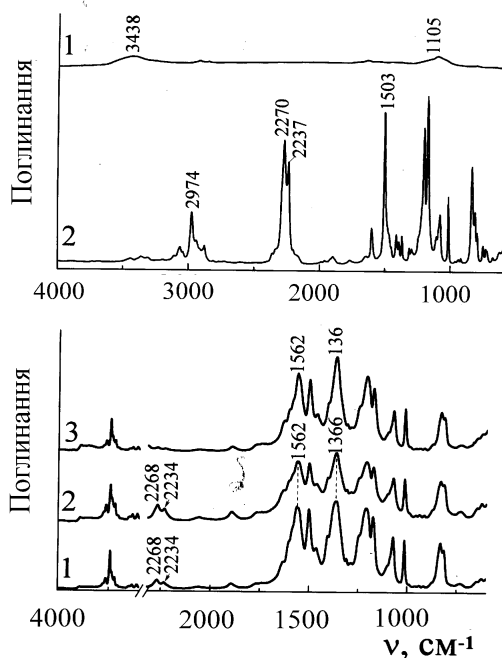


Рис. 3. ФТІЧ-спектри: 1 – МСВНТ; 2 – мономер ДЦБА (а); 1 – індивідуальний ПЦ; 2, 3 – нанокompозити ПЦ₁/МСВНТ, що містять 0.01 і 0.1 % мас. МСВНТ відповідно (б).

ють валентним коливанням ціануратних циклів у сітчастому ПЦ. Слід відмітити, що спектри ненаповненого ПЦ₁ і всіх ПЦ₁/МСВНТ нанокompозитів практично ідентичні, що свідчить про відсутність суттєвих відмінностей у хімічній структурі їх ПЦ₁-матриці. Аналогічні спектри отримано для нанокompозитів на основі ПЦ₂.

Раніше [22, 23] нами було досліджено методом ФТІЧ-спектроскопії кінетику реакції поліциклотримеризації індивідуального олігомеру ДЦБА та за наявності МСВНТ. Встановлено, що, з підвищенням вмісту МСВНТ прискорюється швидкість утворення триазинових циклів на ранніх стадіях формування ПЦ-матриці, тобто МСВНТ чинять каталітичну дію на процес поліциклотримеризації ДЦБА. Цей висновок підтверджено розрахунками енергії активації (E_a) процесу поліциклотримеризації індивідуального ДЦБА та ДЦБА за присутності різного вмісту МСВНТ. З підвищенням вмісту МСВНТ величина E_a суттєво зменшується (з 32.7 кДж/моль для індивідуального ПЦ до 27.3 і 16.9 кДж/моль для нанокompозитів із вмістом МСВНТ 0.01 і 0.1 % мас. відповідно), що свідчить про полегшення процесу поліциклотримеризації ДЦБА за наявності нанотрубок. Даний ефект подібний до ефекту зменшення енергії активації хімічних реакцій при застосуванні каталізаторів [24]. Подібний каталітичний ефект був виявлений за допомогою методу динамічної скануючої калориметрії (ДСК), при цьому було чітко зафіксовано зміщення максимуму екзотермічного піку реакції в бік нижчих температур [9].

Також було виявлено, що присутність і вміст МСВНТ впливають на кінцеву величину конверсії ціанатних груп (α) ДЦБА при синтезі ПЦ-матриці: $\alpha_{\text{OC}\equiv\text{N}} \approx 92.5\%$ для зразка індивідуального ПЦ; $\alpha_{\text{OC}\equiv\text{N}} \approx 89.1$ і 88.8% для зразків ПЦ/МСВНТ нанокompозитів, що містять 0.01 і 0.10 % мас. МСВНТ відповідно. Отже, кінцева конверсія $\text{—O—C}\equiv\text{N}$ груп у нанокompозитах виявилася дещо нижчою в порівнянні з ненаповненим ПЦ, не дивлячись на більшу швидкість початкових стадій реакції поліциклотримеризації ДЦБА за наявності МСВНТ. Останнє можна пояснити тим, що в процесі синтезу має місце адсорбція частини молекул ДЦБА на поверхню МСВНТ, що відіграє негативну роль на кінцевій стадії формування сітчастої ПЦ-

матриці, оскільки частина адсорбованих молекул ДЦБА, що не прореагували, стають важкодоступними і не можуть приймати участь в реакції поліциклотримеризації ДЦБА, оскільки для утворення триазинового циклу три молекули ДЦБА мають зустрітися і підійти на коротку (декілька ангстрем) відстань, щоб прореагувати. Раніше [25, 26] було показано, що адсорбція молекул ціанатного мономеру на поверхню наповнювача впливає на процес формування, структуру та властивості синтезованих ПЦ-вмісних композитів.

Каталітичний ефект вуглецевих нанотрубок може бути пов'язаний з присутністю реакційноздатних функціональних груп (наприклад, груп OH) на поверхні їх зовнішніх стінок, оскільки відомо [11], що OH-групи здатні каталізувати реакцію циклотримеризації ціанових естерів фенолів. Присутність груп OH у МСВНТ підтверджується даними ФТІЧ-спектроскопії: в спектрі зразка МСВНТ спостерігається широка смуга поглинання ν_{OH} в області $3660\text{—}3160\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, *a*), при цьому групи OH можуть бути як в складі адсорбованої води, так і функціональні OH-групи на поверхні нанотрубок. У спектрі МСВНТ присутня також смуга поглинання з максимумом при $\nu \sim 1105\text{ см}^{-1}$, яка, згідно з літературними даними [27], відповідає валентним коливанням груп Si–O із залишку каталізатора, який використовували при синтезі нанотрубок.

Той факт, що в МСВНТ присутня адсорбована вода, підтверджується даними ТГА (рис. 4), оскільки до початку основної стадії деструкції їх вуглецевого каркасу (при $T > 550\text{ °C}$) в області температур $\approx 71\text{—}233\text{ °C}$ фіксується певна втрата маси: $\Delta m_1 \approx 0.32\text{ \% мас.}$ (табл. 1), що за цих температур пояснюється видаленням із зразків МСВНТ адсорбованої води. Отже, досліджені МСВНТ мають невеликий вміст адсорбованої H_2O . Однак в області температур $240\text{—}400\text{ °C}$ фіксується інша втрата маси: $\Delta m_2 \approx 0.53\text{ \% мас.}$ (рис. 4, табл. 1). З літературних джерел відомо [16], що це пов'язано з деструкцією функціональних груп, які, як правило, в певній кількості завжди присутні в структурі зовнішніх стінок більшості типів вуглецевих нанотрубок. Цей висновок корелює з наведеними вище даними Раманівської та ФТІЧ-спектроскопії.

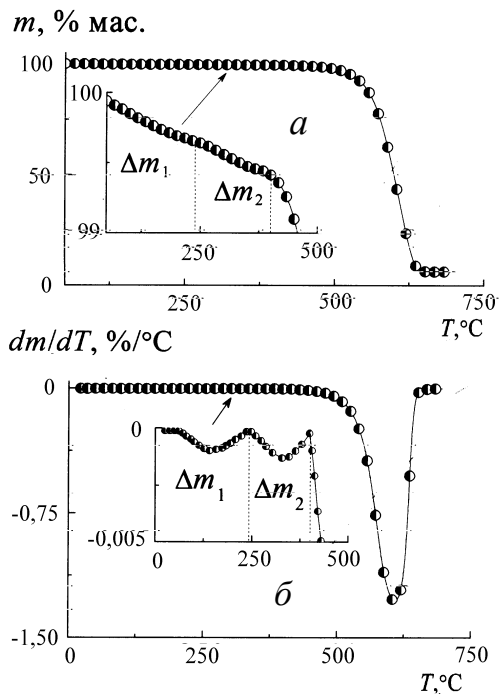


Рис. 4. Термостійкість (дані ТГА в O_2/N_2 1/1) індивідуальних вуглецевих нанотрубок: *a* — крива втрати маси (m) зразком; *б* — відповідна диференціальна крива.

Т а б л и ц я 1

Термічні характеристики (в $O_2/N_2 \approx 1/1$) МСВНТ

Стадія деструкції	$T_{d(\text{поч})}$	$T_{d(\text{max})}$	$T_{d(\text{кінець})}$	Δm , % мас.	dm/dT^* , %/хв
	°C				
1	71	140	233	0.32	0.001
2	240	326	400	0.53	0.001
3	551	608	653	92.2	1.270

* Значення при $T_{d(\text{max})}$.

Методами сканувальної (СЕМ, рис. 5) та трансмісійної (ТЕМ) електронної мікроскопії (рис. 6) було досліджено, як змінюються морфологічні особливості серії зразків складу ПЦ₂/МСВНТ у залежності від вмісту нанонаповнювача. З аналізу СЕМ-мікрофотографій (рис. 5) зроблено висновок, що в даних нанокompозитах МСВНТ, у цілому, ефективно дисперговано в полімерній матриці. При цьому спостерігаються як поодинокі ВНТ у вигляді ниткоподібних світлих включень, так і поперечні перерізи ВНТ,

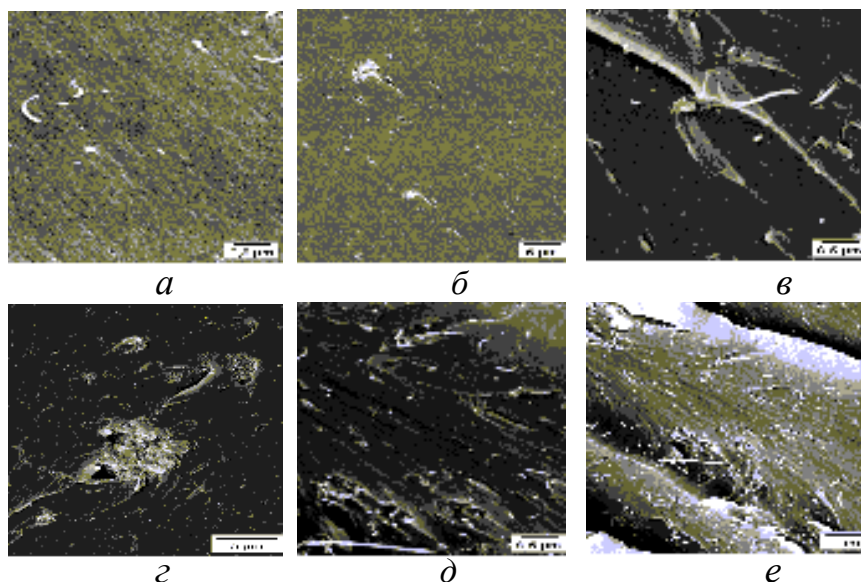


Рис. 5. СЕМ-мікрофотографії ПЦ₂/МСВНТ нанокompозитів з різним вмістом МСВНТ, % мас.: а, б — 0.08; в, г — 0.5; д, е — 1.2.

розірвані під час сколювання репліки зі зразка в рідкому азоті (світлі точки). Відомо [3, 17], що останнє свідчить про високу адгезію між полімерною матрицею і поверхнею вуглецевих нанотрубок. Цей висновок підтверджується оцінками, виконаними із застосуванням комп'ютерної програми Image J, яка дозволяє з високою точністю виміряти розміри будь-яких включень на мікрофотографіях. Розрахунки за даними СЕМ і ТЕМ показали, що в нанокompозитах середні діаметри нанотрубок на ~5—45 нм є більшими, ніж у вихідних МСВНТ. Це свідчить про так зване обгортання полімером вуглецевих нанотрубок, що можливо лише в системах з високою адгезією між полімерною матрицею і ВНТ [3]. Отже, можна зробити висновок, що в даних зразках сформована певна наноструктура, яка схожа за виглядом на структуру так званого “хот-догу”, а якщо прийняти до уваги, що це об'єкти з наносвіту, то сформовану наноструктуру можна умовно назвати “нанохот-догом” (за аналогією з “нанороза”, “наоцвях”, “наоцітка”, “наокульбаба” тощо [28]). Таким чином, нанокompозити, що

досліджуються, можна вважати наноструктурованими.

Встановлено, що поряд з поодинокими МСВНТ в усіх зразках присутні їх агломерати: на СЕМ-мікрофотографіях — це скупчення світлих точок чи ниточок (рис. 5), на ТЕМ-мікрофотографіях — чіткі клубки нанотрубок (рис. 6). Знайдено, що з підвищенням вмісту МСВНТ з 0.08 до 1.2 % мас. зростає доля агломератів (рис. 5, д, е). Це може бути обумовлене двома причинами: 1) при збільшенні в зразках вмісту ВНТ агрегати утворюються через схильність вуглецевих нанотрубок до самоагрегації, що викликане їх розвинутою поверхнею і значними ван-

дер-ваальсовими силами; 2) під час високотемпературного синтезу поліціануратної матриці відбувається реакрація диспергованих вуглецевих нанотрубок, очевидно, за рахунок підвищення їх рухливості в олігомерній матриці, обумовленою високою температурою синтезу. Аналогічний висновок було зроблено в роботах [29—31]. Як буде показано нижче, така зміна в морфології досліджених зразків нанокompозитів обумовлює суттєві зміни ряду їх фізико-хімічних властивостей.

В'язкопружні характеристики двох серій зразків нанокompозитів складу ПЦ₁/МСВНТ та ПЦ₂/МСВНТ досліджено методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА, рис. 7 і 8). Знайдено, що в нанокompозитах складу ПЦ₁/МСВНТ введення навіть невеликої кількості

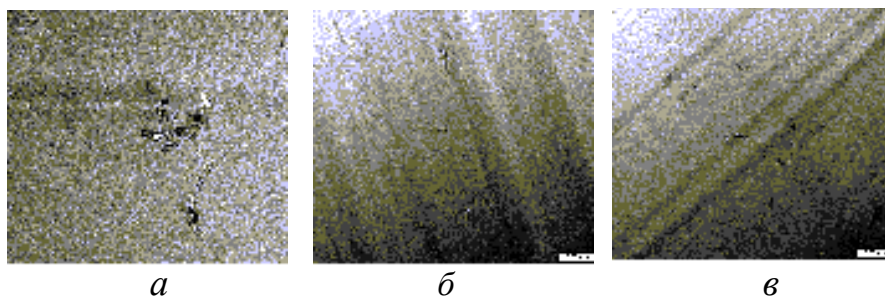


Рис. 6. ТЕМ-мікрофотографії ПЦ₂/МСВНТ нанокompозитів з різним вмістом МСВНТ, % мас.: а — 0.05; б — 0.1; в — 0.2.

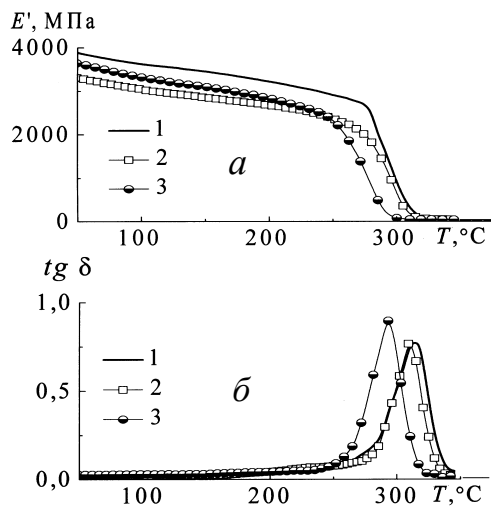


Рис. 7. Температурні залежності модуля пружності E' (а) і тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (частота 1 Гц) (б) для нанокompозитів складу ПЦ₁/МСВНТ з різним вмістом МСВНТ, % мас.: 1 — 0 (ПЦ₁); 2 — 0.01; 3 — 0.1.

(0.01—0.1 % мас.) вуглецевих нанотрубок МСВНТ змінює в'язкопружні властивості ПЦ-матриці (в порівнянні з ненаповненим зразком ПЦ), про що вказують зміни на відповідних залежностях $E' = f(T)$ і $\text{tg } \delta = f(T)$ (рис. 7), а саме: відбувається перерозподіл інтенсивностей і зсув максимумів $\text{tg } \delta$ за температурною шкалою, звужується інтервал склування ($\Delta T_{\text{СК}}$), в усьому діапазоні температур зменшуються модулі пружності E' . Визначено, що введення нанопоповнювача і підвищення його вмісту призводить до зменшення температури склування $T_{\text{СК}}$ сітчастої поліціануратної матриці (табл. 2).

Відомо [32, 33], що в сітчастих поліціануратах величина $T_{\text{СК}}$ безпосередньо пов'язана зі ступенем зшивки сітки і, отже, залежить від конверсії ціанатних груп: чим нижча величина конверсії α , тим менший ступінь зшивки ПЦ-сітки і менша величина $T_{\text{СК}}$. Наприклад, якщо конверсія ціанатних груп $\alpha \approx 0.6$, то величина $T_{\text{СК}} \sim 45^\circ\text{C}$, при $\alpha \approx 0.8$ $T_{\text{СК}} \sim 140^\circ\text{C}$, а при $\alpha \approx 1.0$ $T_{\text{СК}} \sim 300^\circ\text{C}$ [32]. Слід відмітити, що при дослідженні ПЦ-вмісних зразків методами, що передбачають їх нагрівання до температур вище за їх $T_{\text{СК}}$, властивості зразків можуть змінюватись внаслідок хімічної взаємодії ціанатних груп ПЦ-матриці, які досі не змогли вступити в реакцію через стеричні перешкоди. Крім того, при синтезі

сітчастих поліціануратів, який ведеться за ступінчастим режимом, важко досягти повної конверсії ціанатних груп, оскільки при кожному подальшому підвищенні температури (тобто при $T_i > T_{\text{СК}}$) рухливість кінетичних сегментів у поліціануратній сітці підвищується і залишки ціанатних груп, що досі не прореагували, знову здатні хімічно взаємодіяти [11, 12], що обумовлює появу нової більш високої температури склування $T_{\text{СК}2}$ у ПЦ (табл. 2). Таким чином, зниження величин $T_{\text{СК}}$ і модулів пружності E' у дослі-

Т а б л и ц я 2

Вязкопружні характеристики нанокompозитів ПЦ₁/МСВНТ і ПЦ₂/МСВНТ

Вміст МСВНТ, % мас.	$T_{\text{СК}}$	$\Delta T_{\text{СК}}$	E' , МПа (при 100 °C)	$h_{\text{tg } \delta}$
	°C			
ПЦ ₁ /МСВНТ				
0 (ПЦ ₁)	279; 315	92	3632	0.40; 0.77
0.01	310	73	3034	0.76
0.10	293	70	3336	0.90
ПЦ ₂ /МСВНТ				
0 (ПЦ ₂)	272; 287; 305	79	2876	0.16; 0.19; 0.29
0.03	261; 273; 293	85	4226	0.11; 0.14; 0.37
0.04	251; 272; 292	93	3654	0.11; 0.12; 0.32
0.10	279; 299	81	3652	0.32; 0.24
1.20	287	63	3301	0.46

даних нанокompозитах пов'язане, перш за все, з формуванням під час синтезу даних нанокompозитів більш дефектної (менш зшитої) ПЦ₁-матриці (в порівнянні зі зразком індивідуальної ПЦ₁). Цей висновок підтверджується збільшенням інтенсивності максимуму $\text{tg } \delta$ (при $T_{\text{СК}}$, рис. 7, крива 3), що є відображенням більшої кінетичної рухливості сегментів у менш зшитій ПЦ₁-матриці даних нанокompозитів. У цілому отримані результати свідчать про те, що нанокompозити складу ПЦ₁/МСВНТ мають досить високі значення температури склування $T_{\text{СК}}$ і модулів пружності E' , що важливо з точки зору їх практичного застосування.

На рис. 8 наведені температурні залежності E' і $\text{tg } \delta$ для другої серії зразків, отриманих на основі ПЦ₂, тобто нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ з різним вмістом МСВНТ. Для ПЦ₂,

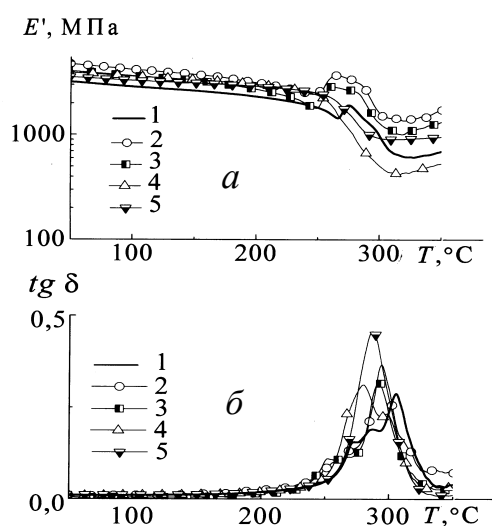


Рис. 8. Температурні залежності модуля пружності E' (а) і тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (частота 3 Гц) (б) для нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ з різним вмістом МСВНТ, % мас.: 1 — 0 (ПЦ₂); 2 — 0.03; 3 — 0.04; 4 — 0.1; 5 — 1.2

який було синтезовано з використанням промислового олігомеру ДЦБА ($\alpha \approx 52\%$), чітко фіксуються три $T_{\text{СК}}$ (рис. 8, б і табл. 2), а на його температурній залежності E' в області температур $T > 265^\circ\text{C}$ (рис. 8, а) чітко видно появу широкого максимуму. Обидва ці факти, як зазначалось вище, є свідченням того, що при нагріванні зразка (в процесі його дослідження) при досягненні температури $T > T_{\text{СК}}$ відбувається так звана пост-поліциклотримеризація поліціануратної сітки, що сприяє збільшенню щільності (ступеня зшивки) ПЦ₂, як результат, зростає температура склування $T_{\text{СК}}$. При повторному дослідженні (нагріванні) даного зразка (графік не наведено) фіксується тільки одна температура склування при $\sim 305^\circ\text{C}$, що, згідно з літературними даними [32], свідчить про досягнення практично повної конверсії ціанатних груп.

З кривих залежностей $E' = f(T)$ і $\text{tg } \delta = f(T)$ ПЦ₂/МСВНТ нанокompозитів (рис. 8) видно, що введення в поліціануратну матрицю вуглецевих нанотрубок і збільшення їх вмісту з 0.03 до 1.2 % мас. обумовлює суттєву зміну форми вказаних вище кривих (порівняно з індивідуальним ПЦ₂), а саме, на кривих $E' = f(T)$ і $\text{tg } \delta = f(T)$ змінюється кількість максимумів, відбувається перерозподіл інтенсивностей і зсув максимумів

$\text{tg } \delta$ за температурною шкалою (тобто змінюється величина $T_{\text{СК}}$), змінюється інтервал склування ($\Delta T_{\text{СК}}$), в широкому діапазоні температур зростають модулі пружності E' тощо. Можна зробити висновок, що введення МСВНТ та підвищення їх концентрації в ПЦ₂-матриці, що формується за їх присутності, суттєво впливає на в'язкопружні властивості отриманих нанокompозитів. Так, присутність та підвищення концентрації вуглецевих нанотрубок у даних нанокompозитах обумовлює зменшення ступеня зшивання сітки ПЦ₂, що формується за їх наявності, це і призводить до зниження значень $T_{\text{СК}}$. Цей висновок підтверджується зростанням інтенсивності максимумів $\text{tg } \delta$ (рис. 8, б, криві 2–5). Іншими словами, вуглецеві нанотрубки в процесі синтезу даних нанокompозитів певною мірою перешкоджають формуванню регулярної тривимірної поліціануратної сітки-матриці. На це також вказує той факт, що при збільшенні в нанокompозитах вмісту МСВНТ до 0.1–1.20 % мас. і одночасно зі зниженням значень $T_{\text{СК}}$ фіксується зменшення кількості релаксаційних переходів (з трьох до одного, табл. 2), що свідчить про утруднення процесу пост-поліциклотримеризації в зразках з високим вмістом вуглецевих нанотрубок. Відмітимо, що при повторному дослідженні (нагріванні) всіх зразків нанокompозитів фіксується тільки одна $T_{\text{СК}}$ (найвища для кожного зразка, табл. 2). Однак, оскільки величина $T_{\text{СК}}$ залишається меншою, ніж у ненаповненого зразка ПЦ₂, то вважаємо, що через наявність вуглецевих нанотрубок у ПЦ₂-матриці не вдається досягнути максимальної конверсії ціанатних груп і сформована поліціануратна сітка має меншу регулярність.

На відміну від серії зразків складу ПЦ₁/МСВНТ для всіх нанокompозитів ПЦ₂/МСВНТ спостерігається значне підвищення значень модуля пружності E' (рис. 8, а). Так, за вмісту лише 0.03 % мас. МСВНТ, значення E' на $\sim 63\%$ вище (при $\sim 0^\circ\text{C}$), ніж у ненаповненого ПЦ₂, що, як відомо, свідчить про армування ПЦ-матриці вуглецевими нанотрубками, які ефективно дисперговані до окремих нанотрубок (рис. 5). Тобто можна зробити висновок, що диспергування МСВНТ є більш ефективним в олігомері ДЦБА, що має майже вдвічі більший ступінь конверсії ціанатних груп. Також, вірогідно, пев-

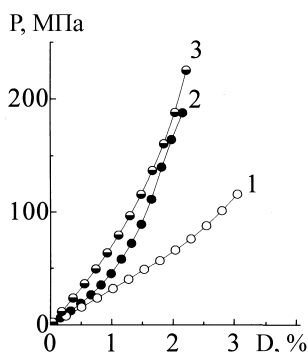


Рис. 9. Криві напруження—деформація (P—D) для зразків нанокompозитів на основі ПЦ₂ з різним вмістом МСВНТ, % мас.: 1 — 0; 2 — 0.03; 3 — 0.06.

ний внесок в підвищення модулів пружності E' у даних нанокompозитах вносить відмічене вище наноструктурування зразків (поява структур типу “нанохот-дог”), оскільки, очевидно, що армуюча дія вуглецевих нанотрубок зростає за рахунок внеску полімерного шару навколо поверхні вуглецевих нанотрубок. Іншими словами, в зшитій ковалентними зв'язками поліціануратній сітці формується фізична сітка з вуглецевих нанотрубок, “загорнутих” у полімер, що, як відомо [34], сприяє зростанню модулів пружності E' .

Збільшення концентрації нанонаповнювача до 1.2 % мас. веде до деякого зниження величини E' в усьому температурному діапазоні (рис. 8, а), однак у синтезованих нанокompозитах вона залишається більшою, ніж у ненаповненого ПЦ₂. Вважаємо, що зниження значень E' викликано вторинною ре агрегацією МСВНТ під час високотемпературного синтезу зразків нанокompозитів, що обумовлює появу ділянок, де відсутня армуюча дія фізичної сітки з вуглецевих нанотрубок.

Порівняння в'язкопружних властивостей двох досліджених серій нанокompозитів, отриманих на основі ПЦ₁ і ПЦ₂, свідчить про те, що більш ефективним для синтезу ПЦ-матриці є використання промислового олігомеру ДЦБА, оскільки наявність розчинника (метилетилкетон) дозволяє більш ефективно проводити ультразвукове диспергування МСВНТ і отримувати нанокompозити із більшим вмістом нанонаповнювача; більш високий ступінь конверсії ціанатних груп ($\alpha \sim 53\%$) і, отже, в'язкість компо-

зиції (після видалення розчинника) дозволяє уникнути під час високотемпературного синтезу явища седиментації МСВНТ, що забезпечує присутність нанонаповнювача в усьому об'ємі зразка; підвищення кінцевої температури синтезу (270 °С – 30 хв) сприяє зростанню ступеня зшивки сітчастої ПЦ-матриці, що також покращує комплекс властивостей даних нанокompозитів.

Для зразків нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ були також встановлені залежності напруження—деформація і визначені величини розривної напруги σ_p в залежності від вмісту нанонаповнювача (рис. 9).

МСВНТ, % мас.	0 (ПЦ ₂)	0.03	0.06
σ_p , МПа	115.9	187.6	225.1

Аналіз характеру кривих деформація—напруження дозволяє зробити два висновки: всі криві відповідають крихкому характеру руйнування зразків, при якому має місце лише пружна деформація і відсутня вимушено еластична деформація, отже, в даному випадку розривна напруга σ_p дорівнює межі міцності полімеру; очевидно, що з введенням нанонаповнювача суттєво підвищується величина межі міцності σ_p нанокompозитів (у порівнянні з ненаповненим ПЦ₂), причому чим вищий вміст МСВНТ, тим більша величина σ_p : за вмісту МСВНТ 0.03 і 0.06 % величина σ_p зростає на ~ 62 і $\sim 94\%$ відповідно (в порівнянні з ПЦ₂).

ВИСНОВКИ. Таким чином, представлено результати комплексних досліджень щодо визначення впливу мультитінних вуглецевих нанотрубок, МСВНТ, на структуру і фізико-хімічні властивості полімерних нанокompозитів, синтезованих із олігомерів ДЦБА методом реакційного формування шляхом *in situ* поліциклотримеризації ДЦБА за наявності МСВНТ. Досліджено структуру МСВНТ і встановлено, що графі МСВНТ мають дефекти, які забезпечують нанотрубкам здатність до вигинання та скручування; також визначено, що МСВНТ мають у своєму складі як нанотрубки з напівпровідниковими властивостями, так і містять значну частку ВНТ, що мають металеву провідність. Знайдено, що в структурі зовнішніх стінок МСВНТ присутні реакційноздатні ОН-групи, які під час синтезу поліціануратної матриці каталізують процес поліциклотримеризації ДЦБА. Знайдено, що в синтезованих ПЦ/МСВНТ нанокomp-

позитях середні діаметри нанотрубок на ~5—45 нм є більшими, ніж у вихідних МСВНТ, тобто має місце так зване обгортання полімером вуглецевих нанотрубок, що свідчить про високу адгезію між полімерною матрицею і нанонаповнювачем. Зроблено висновок, що досліджені нанокompозити є наноструктурованими, сформовану наноструктуру запропоновано умовно назвати “нанохот-дог”. Встановлено, що ПЦ₂/МСВНТ нанокompозити, синтезовані на основі промислового олігомеру ДЦБА, мають покращені в’язкопружні властивості, також для даних нанокompозитів зафіксовано підвищення величин межі міцності σ_p на 62—94 % за вмісту МСВНТ всього 0.03—0.06 % мас. (порівняно з ненаповненим ПЦ₂, $\sigma_p \approx 115.9$ МПа), що свідчить про взаємодію нанонаповнювача і полімерної матриці на нанорівні.

Автори висловлюють подяку за часткову фінансову підтримку роботи в рамках проекту N0110U003968, що виконується згідно з державною цільовою науково-технічною програмою “Нанотехнології та наноматеріали” (2010–2014 р.), а також гранту Бардаш Л. Region Rhone-Alpes “EXPLORA’DOC”.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние мультистенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) на формирование нанокompозитов на основе термостойких сеточных полициануратов, полученных *in situ* полициклотримеризацией олигомеров дицианового эстера бисфенола А (ДЦБА) в присутствии различного количества МСУНТ, и морфологию синтезированных нанокompозитов, их структуру и физико-химические свойства. Установлено, что при небольшом содержании МСУНТ (0.03—0.06 % мас.) синтезированные нанокompозиты имеют высокие показатели модуля упругости, зафиксировано значительное повышение величины границы прочности σ_p (на 62—94 % в зависимости от содержания МСУНТ), сделан вывод о взаимодействии нанонаполнителя с полимерной матрицей на наноуровне.

SUMMARY. An influence of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) on formation of nanocomposites based on thermostable polycyanurate networks obtained by *in situ* polycyclotrimerization of oligomers of dicyanate ester of bisphenol A (DCBA) in the presence of different amount of MWCNT and on their morphology, structure and physical-chemical properties has been studied. It has been found that at low MWCNT content

(0.03—0.06 % wt.) the nanocomposites synthesized have high elastic modulus, significant increasing value of strength at break (by 62—94 % depending on MWCNT content) has been observed, the nanoscale interaction of the nanofiller with polymer matrix is discussed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jordan J., Jacob K, Tannenbaum R. et al. // Materials science and engineering: A. -2005. -**393**. -P. 1—11.
2. Шнак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. -Киев: Академперіодика, 2001.
3. Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Eds. J.A.Schwarz, C.I.Contescu, K.Putyera. -New York: Dekker Inc., 2004.
4. Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C. et al. // Science. -1994. -**265**. -P. 1212—1214.
5. Hopkins A.R., Lipeles R. // Polym. Preprs. -2005. -**46**, № 2. -P. 787—789.
6. Fang Z., Wang J., Gu A. // Polym. Eng. Sci. -2006. -**46**. -P. 670—679.
7. Окотруб А.В., Юданцов Н.Ф., Алексаин В.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения: А. -2007. -**49**, № 6. -С. 1049—1055.
8. Che J., Chan-Park M.B. // Adv. Funct. Mat. -2008. -**18**. -P. 888—897.
9. Tang Y.-S., Kong J., Gu J.-W. et al. // Polym.-Plastics Techn. Eng. -2009. -**48**. -P. 359—366.
10. Корсканов В.В., Бардаш Л.В., Файнлейб О.М. // Доп. НАН України. -2009. -№ 9. -С. 144—148.
11. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / Ed. I.Hamerton. -Glasgow: Chaman & Hall, 1994.
12. Thermostable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties / Ed. A.Fainleib. -New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2010.
13. Бардаш Л.В., Файнлейб О.М. // Полімер. журн. -2010. -**32**, № 4. -С. 287—298.
14. Polymer composites. From nano- to macro-scale / Eds. K.Freidrich, S.Fakirov, Z.Zhang]. -New York: Springer, 2005.
15. Moniruzzaman M., Winey K.I. // Macromolecules. -2006. -**39**. -P. 5194—5205.
16. Carbon nanotubes / Eds. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Ph.Avouris. -Berlin: Springer, 2000.
17. Harris P.J.F. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. -Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
18. Rao A.M., Richter E., Bandow S. et al. // Science. -1997. -**275**. -P. 187—191.
19. Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszycska M. et al. // Materials sci. -Poland. -2008. -**26**, № 2. -P. 433—441.
20. Dresselhaus M.S. Science of fullerenes and carbon nanotubes. -New York: Academ. Press, 1996.
21. Larkin P.J. Infrared and Raman Spectroscopy. -Oxford: Elsevier, 2011.
22. Fainleib A., Bardash L., Boiteux G. // Express Polym.

-
- Lett. -2009. -3, № 8. -P. 477—482.
23. Пат. на корисну модель № 52506, Україна, МПК C08G 73/00. -Опубл. 25.08.2010; Бюл. № 16.
24. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced Organic Chemistry A: Structure and Mechanisms. -Verlag: Springer, 2007.
25. Seminovych G.M., Fainleib A.M., Slinchenko E.A. et al. // React. Funct. Polym. -1999. -40, № 3. -P. 281—288.
26. Fainleib A.M., Brovko O.O., Slinchenko E.A. et al. // Nonlinear Optics. Quantum Optics. -2004. -32, № 1-3. -P. 149—160.
27. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. -New York: Wiley, 2004.
28. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. -М.: Физматлит, 2008.
29. Alig I., Skipa T., Lellinger D. et al. // Polymer. -2008. -49. -P. 3524—3532.
30. Skipa T., Lellinger D., Saphiannikova M. et al. // Phys. status solidi: B. -2009. -246, № 11-12. -P. 2453—2456.
31. Skipa T., Lellinger D., Bohm W. et al. // Polymer. -2010. -51. -P. 201—210.
32. Georjon O., Pascault J.P. // J. Appl. Polym. Sci. -1993. -49, № 8. -P. 1441—1452.
33. Georjon O., Galy J. // Polymer. -1998. -39, №. 2. -P. 339—345.
34. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. -М.: Химия, 1978.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Університет Клода Бернара, Ліон, Франція
Технічний університет, Лодзь, Польща

Надійшла 18.09.2012