

Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками

В.И.Иржак

Учреждение Российской академии наук

Институт проблем химической физики РАН

142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496)515–3244

Рассмотрены способы формирования и физические свойства эпоксидных композиционных материалов, армированных углеродными нанотрубками. Проведена аналогия релаксационных свойств таких нанотрубок и макромолекул. Обсуждены концентрационные зависимости электропроводности эпоксидных полимеров, наполненных однослойными и многослойными углеродными нанотрубками. Изложены современные представления о механизме упрочнения полимеров нанотрубками.

Библиография — 143 ссылки.

Оглавление

I. Введение	821
II. Волокнистые полимерные композиты	822
III. Углеродные нанотрубки	823
IV. Пространственное распределение углеродных нанотрубок и порог перколяции	824
V. Электропроводность эпоксидных нанокомпозитов	825
VI. Теплопроводность эпоксидных нанокомпозитов	828
VII. Механические свойства нанокомпозитов	829
VIII. К вопросу о механизме упрочнения полимеров углеродными нанотрубками	836

I. Введение

К настоящему времени опубликовано несколько обзоров по полимерным композитам, армированным углеродными нанотрубками (УНТ).^{1–11} Как правило, в них содержится информация и об эпоксидных полимерах. Вышедший относительно недавно обзор¹² полностью посвящен эпоксидным нанокомпозитам. Однако, принимая во внимание актуальность проблемы и наличие новых работ, не отраженных в упомянутых публикациях, мы решили обратиться к этой теме.

Широкое применение эпоксидных полимеров в технике обусловлено хорошей технологичностью эпоксидных смол и уникальным сочетанием их эксплуатационных характеристик.^{13–15} Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использо-

вать разнообразные отвердители и проводить реакции отверждения в различных технологических условиях.^{16,17} Немаловажное значение имеют и такие особенности процессов их синтеза, как отсутствие летучих продуктов и низкая величина усадки при отверждении.

Эпоксидные полимеры отличаются высокими статической и ударной прочностью, твердостью и износостойкостью. Они характеризуются значительной температурой и теплостойкостью. Твердые поверхности многих веществ образуют с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи.¹⁸ Все это определяет их использование в качестве компаундов, клеев, лакокрасочных материалов и покрытий. Особое место занимают композиционные,¹⁹ в том числе волокнистые, материалы.²⁰ В основном это высоконаполненные армированные пластики, несущими элементами которых служат высокомодульные и высокопрочные волокна.²¹ Матрица предназначена главным образом для реализации их свойств в конструкционном материале. Характеристики эпоксидных полимеров приведены в табл. 1.

В начале предлагаемого обзора кратко рассмотрены общие характеристики волокнистых композиционных материалов, УНТ и полимерных композитов на их основе. С нашей точки зрения, это необходимо для представления перспектив использования УНТ в качестве наполнителей в композиционных материалах, в частности на основе эпоксидных смол. Затем проанализированы литературные данные по электро- и теплопроводности, а также по механическим свойствам эпоксидных композитов, наполнен-

В.И.Иржак. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (496)522–3690, e-mail: irzhak@icp.ac.ru

Область научных интересов: кинетика и механизмы процессов формирования полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных композитов, межфазное взаимодействие в полимерных композиционных материалах.

Дата поступления 16 ноября 2010 г.

Таблица 1. Физико-механические свойства эпоксидных матриц.²¹

Параметр	Обозначение, размерность	Значение
Плотность	ρ , кг·м ⁻³	1110–1390
Прочность	σ , МПа	28–90
Модуль Юнга	E , ГПа	0.69–3.45
Педельная деформация	ε , %	3–50
Прочность при ударе (по Изоду)	σ_I , Дж·см ⁻¹	1.09–5.44
Теплопроводность	λ , кал·(см·с·град) ⁻¹	0.10–0.25
Коэффициент линейного теплового расширения	α , 10 ⁻⁶ ·град ⁻¹	10–20
Температура размягчения (1.8 МПа)	T , °C	40–260
Адсорбция воды за 24 ч	%	0.08–0.15

ных УНТ. В заключение обсужден вопрос о механизме упрочнения полимеров нанотрубками.

II. Волокнистые полимерные композиты

Достоинством однонаправленных композитов является возможность реализовать высокие механические свойства волокон в направлении их ориентации, которые в трансверсальном направлении низки. Для использования таких композитов в качестве конструкционных материалов, например в виде намоточных изделий, данный факт большой роли не играет. Но в ряде применений оно оказывает негативное влияние. С целью преодоления этого недостатка используют наполнение хаотически ориентированными рублеными волокнами. Свойства такого материала становятся изотропными, однако характеризуются более низкими показателями, чем у однонаправленных композитов в направлении армирования, но с существенно более высокими в поперечных направлениях.

Механические свойства композиционных материалов с рублеными волокнами зависят не только от степени наполнения, но и от такого параметра, как отношение длины к диаметру — аспектное отношение (χ) — волокна. Так, в случае однонаправленно ориентированных волокон при малом объемном наполнении модуль Юнга композита в направлении ориентации (E_{11}) выражается соотношением²²

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \varphi_f A, \quad (1)$$

где E_m — модуль матрицы, φ_f — объемная доля волокна, A — функция модуля волокна (E_f) и величины χ (рис. 1).

При высоких значениях модуля волокна (область плато на кривых) параметр A , в основном, определяется именно аспектным отношением.

В случае хаотической ориентации волокон модуль Юнга композита (E_c) может быть определен следующим образом:²³

$$E_c = \frac{3}{8} E_{11} + \frac{5}{8} E_{22}. \quad (2)$$

Для вычисления трансверсального модуля (E_{22}) при малом наполнении можно воспользоваться простой формулой смешения²⁴

$$E_{22} = E_t \varphi_f + E_m (1 - \varphi_f), \quad (3)$$

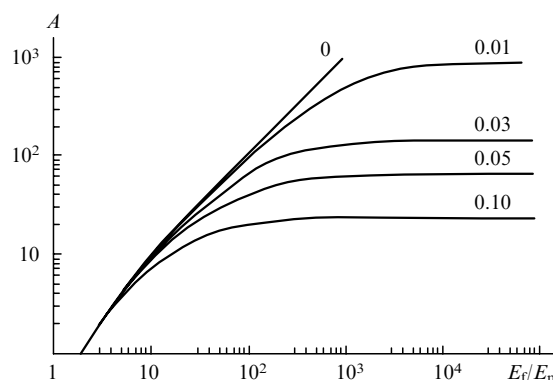


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга однонаправленного композита от параметра A волокна.²² Числа на кривых — значения χ^{-1} .

где E_t — трансверсальный модуль волокна. Обычно для органических и углеродных волокон $E_t \ll E_f$.

Из уравнений (1)–(3) получаем

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{8} \left[5 + \varphi_f \left(3A + 5 \frac{E_t}{E_m} - 5 \right) \right] \approx \frac{5}{8} + \frac{3}{8} \varphi_f A, \quad (4)$$

т.е. основной вклад в величину модуля Юнга дает параметр A . Как следует из формулы (4) и данных, представленных на рис. 1, при низком наполнении ($\varphi_f < 0.01$) эффективность использования волокна может быть проявлена только при $\chi \gg 100$.

В идеальном случае (модель Келли) прочность композита (σ_c) подчиняется правилу смешения^{22, 25}

$$\sigma_c = \eta \xi \sigma'_f \varphi_f + \sigma_m (1 - \varphi_f), \quad (5)$$

$$\sigma'_f = \left(l - \frac{l_{cr}}{2l} \right) \sigma_f,$$

$$l_{cr} = \frac{\sigma_f d}{2\tau}.$$

Здесь η — фактор ориентации, равный 0.2 для случайного распределения волокон по направлениям;²⁵ ξ — коэффициент, учитывающий степень реализации свойств волокна; σ_m и σ_f — прочность матрицы и волокна; l и l_{cr} — общая и критическая длина волокна; d — диаметр волокна; τ — напряжение сдвига межфазного слоя.

Из формул (5) следует, что прочность однонаправленных композитов в направлении ориентации ($\eta = 1$) близка к прочности волокна

$$\sigma_c = \xi \sigma'_f \varphi_f,$$

если $l_{cr} \ll l$ (длинные волокна), а в трансверсальном направлении ($\eta = 0$) ниже прочности матрицы

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - \varphi_f).$$

При использовании рубленых волокон прочность материала понижается в несколько раз в одном направлении и повышается более чем на порядок в других (матрица — десятки МПа, волокна — от нескольких единиц до 10 ГПа),²¹ естественно, при выполнении условия $l_{cr} \ll l$.

Среди волокнистых композитов особое место занимают углепластики.²⁶ Они являются термостойкими, трудногорючими и химически стойкими материалами, а главное, они обладают высокими электро- и теплопроводностью. Эффективность применения углеродных волокон в качестве наполнителя много выше, чем традиционных добавок технического углерода. Волокна образуют проводящую трехмерную сетку при существенно меньшем их содержании: порог перколяции может быть снижен до нескольких процентов и долей процента в зависимости от величины аспектного отношения и ориентации волокон,²⁷ а также условий формирования композита. Еще большая эффективность достигается при использовании УНТ.

III. Углеродные нанотрубки

Первое сообщение о синтезе УНТ[†] относится к 1982 г.,²⁸ однако приоритетной обычно считают статью Ииджимы.²⁹

Для получения УНТ используют несколько методов:³⁰ дуговой синтез (наиболее распространенный и исторически первый),²⁹ лазерный синтез и иные методы испарения графита, пиролиз углеводородов, каталитическое выращивание путем разложения карбидов металлов и др.

Несмотря на относительно высокую стоимость УНТ, их использование в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах^{1–5} обусловлено уникальностью физических и механических свойств.^{31–38} Углеродные нанотрубки представляют собой свернутую в полый цилиндр регулярную сотовую структуру; концы цилиндра закрыты полусферами фуллерена. Шестичленные циклы образованы атомами углерода в sp^2 -гибридизации.

Различают два вида УНТ: однослойные[‡] и многослойные. Первые имеют диаметр 0.7–3 нм; диаметр вторых зависит от числа вставленных друг в друга цилиндров, связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями (расстояние между слоями 0.34 нм), его значение обычно находится в интервале от 2 до 25 нм и даже до 100 нм.^{33,35} Длина УНТ составляет несколько микрометров, так что аспектное отношение может достигать сотен и даже тысяч.

По грубой оценке,³³ плотность однослойных УНТ составляет $\sim 0.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, многослойных — лежит в пределах $1\text{--}2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ в зависимости от состава (согласно данным работы³, она равна $1.3 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). По сравнению с углеродными волокнами УНТ более рыхлые, а модуль Юнга и прочность у них выше (табл. 2).

Как видно, по механическим показателям УНТ значительно превосходят углеродные волокна. Разброс значений обусловлен зависимостью свойств УНТ от строения. Расчет, основанный на уравнениях молекулярно-структурной механики, показал,⁶ что модуль Юнга однослойных УНТ обратно пропорционален их диаметру. При низких нагрузках УНТ ведут себя как упругие жесткие материалы, но при высоких проявляют пластические свойства.^{6,31–37,39} Способность выдерживать большие деформации обусловлена структурными перестройками. Вначале образуются дефекты на поверхности трубки в результате превращения четырех

Таблица 2. Сравнительные механические свойства УНТ и углеродных волокон.

Волокно	E , ГПа	σ , ГПа	ϵ , %
<i>Нанотрубки⁶</i>			
	270–3600	11–200	2–25
<i>Углеродные волокна^{21,27}</i>			
Низкомодульное	< 100	—	до 2
Высокомодульное	> 400	—	< 1
Среднепрочное	—	3	~ 1
Высокопрочное	—	> 4.5	< 1

шестичленных циклов в два пяти- и два семичленных, затем происходят накопление таких дефектов и дальнейшие перегруппировки. Вследствие этого УНТ деформируются. Рост нагрузки ведет к образованию перетяжек, вытягиванию трубки в струну, подобно тому, как деформирование полимеров протекает через образование шейки. В случае многослойных УНТ возможен «телескопический» механизм — вытягивание внутренних трубок. Все это объясняет большие значения предельной деформации и, соответственно, прочности УНТ.

Электронные, а следовательно, и электропроводящие свойства УНТ зависят от их хиральности. Последняя возникает в процессе синтеза и характеризует способ сворачивания плоскости графена в цилиндр. С хиральностью связаны диаметр и спиральность трубки. Предельные случаи имеют конфигурации «зигзаг» и «кресло». Первая структура полностью симметрична (нулевая спиральность), вторая — спиральная под углом 30° . Хиральность определяют двумя индексами — n и m . Хиральный угол (θ) равен

$$\theta = \arctg \left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \right).$$

При $m = 0$ имеем $\theta = 0$, что характеризует конфигурацию «зигзаг». «Креслу» соответствует условие $n = m$, при котором $\theta = \pi/6$. Диаметр трубки

$$d = \frac{b\sqrt{3}}{2\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2},$$

где b — длина связи C—C.

Однослойные УНТ с конфигурацией «зигзаг» являются полупроводниками, с конфигурацией «кресло» — проводниками; многослойные УНТ — всегда проводники. Проводимость макроскопических образцов однослойных УНТ в виде хаотически расположенных жгутов достигает $10^3 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.⁴⁰). Однако удельное сопротивление системы определяется не столько свойствами УНТ, сколько контактами между ними, т.е. лимитирующая стадия проводимости реализуется по прыжковому механизму.³⁷

Углеродные нанотрубки, подобно металлам, характеризуются высокими теплоемкостью (для однослойных УНТ $> 0.8 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре) и теплопроводностью ($> 200 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).⁴¹

Химические свойства УНТ обусловлены тем, что сравнительно легко происходит дегибридизация атомов углерода — переход $sp^2 \rightarrow sp^3$ (см.⁴²). Ковалентное модифицирование поверхности УНТ в определенной степени сказывается на их электронных свойствах. Нековалентное

[†] Впервые нитевидный углерод в электронном микроскопе наблюдали Радужкевич и Лукьянович (см. Л.В.Радужкевич, В.М.Лукьянович. *Журн. физ. химии*, **26**, 55 (1952)).

[‡] В англоязычной литературе употребляется термин «однотенные» углеродные нанотрубки (single-wall carbon nanotubes).

взаимодействие с низкомолекулярными и полимерными сорбатами, которое обеспечивается, в частности, за счет образования π – π -связей,^{43,44} на эти свойства практически не влияет. Способность УНТ вступать в химические реакции открывает большие перспективы для их модифицирования.^{7,45} Возможны различные реакции — окисление с образованием карбоксильных и гидроксильных групп, галогенирование, присоединение свободных радикалов и ион-радикалов, реакция Дильса–Альдера и др.

При любом методе синтеза УНТ они образуются в виде агломератов. Поэтому для получения полимерных композиций в первую очередь необходимо диспергировать агломераты.⁴⁶ Для этого используют ультразвуковые генераторы⁴⁷ или скоростные мешалки.⁴⁸ Однако дисперсии УНТ будут стабильными, только если диспергирование проводить в среде поверхностно-активных низкомолекулярных^{49,50} или полимерных веществ.⁵¹ Весьма эффективным способом диспергирования однослойных УНТ оказалась обработка их ультразвуком (сонирование) в водно-спиртовом растворе NaOH.⁵²

Механическое воздействие может приводить к деструкции УНТ. В работе⁵³ показано, что на первом этапе ультразвукового воздействия на водную суспензию однослойных УНТ, стабилизированных блок-сополимером метилметакрилата и этиленоксида, превалирует процесс диспергирования. Это проявляется в увеличении относительной вязкости системы. При дальнейшем воздействии происходит снижение вязкости, сопровождающееся уменьшением длины трубок. Как показано в работе⁵⁴, в ходе перемешивания (80 об·мин^{–1}) разбавленной суспензии многослойных УНТ в полистироле диспергирование агломератов и деструкция трубок протекают одновременно. Однако сначала скорость первого процесса выше.

IV. Пространственное распределение углеродных нанотрубок и порог перколяции

Большая длина и малый диаметр, присущие УНТ, роднят их с линейными макромолекулами. Действительно, реологические свойства полуразбавленных растворов тех и других близки.

Кривые зависимости вязкости от концентрации для полимеров и УНТ аналогичны.⁵⁵ Как и в случае полимеров, в области высокого разбавления вязкость системы пропорциональна концентрации УНТ, что позволяет характеризовать их размер величиной характеристической вязкости $[\eta]$: для трубок диаметром 10 ± 2 нм и с аспектным отношением 110 и 37 получены значения $[\eta] = 100$ и 48 мл·г^{–1}. При более высоких концентрациях вязкость резко возрастает, что связывают с формированием сетки зацеплений в полимерных системах. Критическая концентрация длинных трубок составляет ~ 0.5 об.%, короткие в исследованном интервале концентраций (до 2 об.%) в режим резкого роста вязкости не переходят.

Предполагается,^{57,58} что в образовании сетки в равной степени принимают участие и макромолекулы, и трубки. Значения критических концентраций УНТ (φ_{cr}) для формирования сетки зацеплений в некоторых полимерных системах приведены в табл. 3.

В пользу этой концепции свидетельствуют данные работы⁶³, в которой показано, что прививка макромолекул полиметилметакрилата к многослойным УНТ уменьшает значение φ_{cr} с 2.5 до 1.5 мас.%.

Таблица 3. Критическая концентрация УНТ по реологическим данным.

Матрица	Параметры УНТ			Ссыл- ки
	d , нм	l , мкм	$\varphi_{\text{сг}}$, мас. %	
<i>Многослойные УНТ</i>				
Полиэтилентерефталат	10–20	5–15	0.6	56
Поликарбонат				
170°C	12	—	5	58
220°C	12	—	1.25	58
280°C	12	—	0.5	58
Поликарбонат 260°C	10–15	1–10	< 2	59
Полиэфирэфиркетон	9.5	1.5	1	60
Поли-ε-капролактон	10–20	10–30	< 3	61
<i>Однослойные УНТ</i>				
Сополимер стирола с изопреном, 90–130°C	—	—	0.033–0.14	62
Полиметилметакрилат	—	—	0.12	57

Температурная зависимость величины φ_{cr} (строки 2–4) свидетельствует, по-видимому, о частичной агрегации УНТ, степень которой падает с температурой. Аналогичную закономерность обнаружили авторы исследования⁶¹.

Анализ данных работы⁵⁹ показал,⁶⁴ что в интервале концентраций 0.5–2 об.% тангенс угла механических потерь ($\tan \delta$) перестает зависеть от частоты деформации (ω). В случае полимерных систем обычно это служит признаком обратимого или необратимого гелеобразования.^{65,66} Таким образом, критическую концентрацию с полным основанием можно связать с моментом формирования флуктуационной сетки.

Динамические испытания водных растворов многослойных УНТ ($d = 11 \pm 3$ нм, $l = 910 \pm 650$ нм) в интервале концентраций 0.4–11 об.% показали,⁶⁷ что при малых амплитудах динамические модули G' и G'' не зависят от частоты деформации; как правило, это считают признаком наличия сетчатой структуры. Значения динамических модулей в зависимости от концентрации трубок (φ) растут по степенному закону

$$G' = 621 \varphi^{2.6},$$

$$G'' = 122 \varphi^{2.4}.$$

Связь скорости сдвига с напряжением удовлетворительно описывается соотношением Бингама.

Такие закономерности типичны для концентрированных суспензий.⁶⁸ С этой точки зрения полимерные композиты, содержащие УНТ, можно рассматривать как дисперсные твердообразные системы, но с учетом анизодиаметрической формы частиц. При низкой концентрации УНТ в сдвиговом течении последние ориентируются, что способствует понижению вязкости, как это показано на примере расплава полипропилена, наполненного многослойными УНТ.⁶⁹ Повышение концентрации трубок ведет к росту вязкости вследствие формирования лабильной сетки,⁷⁰ которую характеризуют зависящие от концентрации УНТ модуль сдвига (G) и напряжение ее распада (σ)

$$G \propto \varphi^{7.1},$$

$$\sigma \propto \varphi^{3.5}.$$

К сожалению, релаксационных данных по формированию сетки с участием УНТ крайне мало. Зато много результатов по определению порога перколяции, полученных путем измерения электропроводности (см., например, табл. 2 в обзоре⁷⁾). С учетом контактов между трубками (проводимости), очевидно, что значение порога в системе, содержащей достаточно длинные макромолекулы, может быть больше, чем $\varphi_{\text{ст}}$. Действительно, по электропроводности порог перколяции в полиэтилентерефталате составляет 0.9,⁵⁶ в полиметилметакрилате 0.39,⁵⁷ а в стирол-изопреновом сополимере 0.2 мас. % (см.⁶²) (сравните с данными табл. 3). Следовательно, этим методом получают верхнюю оценку критической концентрации.

При приложении напряжения сдвига, приводящего к ориентированию УНТ,⁶⁹ повышаются значения $\varphi_{\text{ст}}$ (см.^{61, 71, 72}) и порога перколяции (p).⁷³ Последний уменьшается при отжиге ориентированной системы.⁷⁴ По-видимому, этот эффект обусловлен агрегацией взаимно ориентированных трубок. Зависимости порога перколяции от степени кластеризации УНТ были исследованы теоретически и экспериментально в работе⁷⁵. Результаты представлены на рис. 2. При $\chi \geq 1000$ зависимости выходят на плато, и решающим фактором становится именно агрегация трубок.

Принципиальным отличием макромолекул от УНТ является отсутствие у последних гибкости. Несмотря на то что конфигурация трубок отлична от прямолинейной из-за наличия дефектов на поверхности, приводящих к изгибам, их форма со временем не меняется. По оценке авторов работы⁷⁶, персистентная длина однослойных УНТ составляет 27 мкм, что значительно превышает длину обычно используемых трубок. Для УНТ с конечными размерами кажется естественным существование жидкокристаллического состояния.^{61, 76–78} Если продолжить аналогию с полимерами, то следует обратиться к работам Флори,^{79, 80} предсказавшему возможность формирования в системах жесткоцепных и стержнеобразных макромолекул структур, упорядоченных по ориентации, т.е. фактически нематических жидких кристаллов. Критическую концентрацию перехода от изотропного к локально упорядоченному состоянию (φ^*) в первом случае определяет параметр жесткости (f), равный доле гибких звеньев в цепи (иными словами, f характеризует протяженность прямолинейных участков). Во втором случае φ^* зависит только от величины аспектного отношения

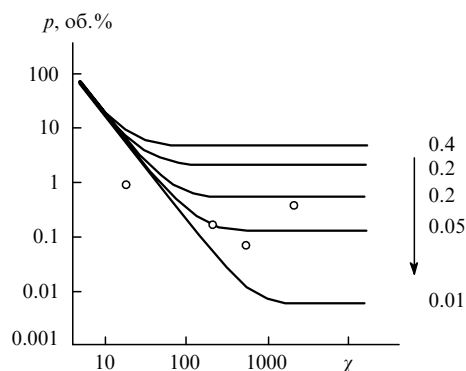


Рис. 2. Зависимости величины порога перколяции от аспектного отношения и степени агрегации УНТ.⁷³

Числа справа — объемная доля агломератов, кривые — расчет, точки — эксперимент.

$$\varphi^* = \frac{8}{\chi} \left(1 - \frac{2}{\chi} \right). \quad (6)$$

Действительно, как показано в работе⁸¹, изотропный водный раствор многослойных УНТ при их концентрации > 4.3 об. % расслаивается с образованием нематической фазы. Зародыши жидкокристаллической фазы возникают при более низких концентрациях, определяемых соотношением (6), поскольку $\chi \gg 1$.

Все описанное выше в той или иной мере определяет свойства эпоксидных композиционных материалов с УНТ в качестве наполнителей.

V. Электропроводность эпоксидных нанокмозитов

Как было сказано выше, электропроводность полимерных композиционных материалов определяется аспектным отношением, характером ориентации и степенью дисперсности наполнителей. От этого зависит величина порога перколяции.

Обстоятельное исследование электропроводящих свойств эпоксидного нанокмозита проведено в работе⁸². Матрицу получали отверждением диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) циклическим алифатическим амином. Наполнителем служили однослойные УНТ с примесью двухслойных трубок диаметром ≤ 3 нм. Специального модифицирования трубок не проводили. Диспергированием доводили диаметры пучков трубок до 40–70 нм.

Частотная зависимость действительной части комплексной проводимости (σ') для различных концентраций многослойных УНТ представлена на рис. 3,а. Кривые с уменьшением частоты выходят на плато, начиная с 0.3 мас. %. В момент выхода на плато появляется сквозная (прямая) электропроводность (σ_{dc}), концентрацию, соответствующую этому моменту, можно принять за порог перколяции.

На рис. 3,б показано, как σ' при $\omega = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ зависит от концентрации УНТ. При $\varphi \geq p$ выполняется равенство $\sigma'(0.1) = \sigma_{\text{dc}}$. На врезке зависимость $\sigma_{\text{dc}}(\varphi)$ приведена в скейлинговой форме⁸³

$$\sigma_{\text{dc}} \propto (\varphi - p)^\gamma,$$

$$\gamma = 1.44 \pm 0.30.$$

В температурном интервале 20–70°C (в стеклообразной области) σ_{dc} слабо растет с повышением температуры, а выше температуры стеклования (T_g) выходит на плато. По-видимому, так проявляется влияние природы матрицы на прыжковый механизм переноса электронов между трубками.

В работе⁸⁴ изучали электропроводность эпоксидного полимера, наполненного многослойными УНТ, диаметр которых находился в диапазоне от 15 до 400 нм (в среднем 100 нм), длина составляла несколько сотен микрометров. Специального модифицирования трубок не проводили, а интенсивным перемешиванием в этаноле доводили диаметр агломератов до 100 нм. Эластичная матрица была получена отверждением смеси бисфенола А с эпихлоргидрином и триэтилентетраминоом. Проводимость композита измеряли в диапазоне частот 10^{-1} – 10^6 Гц. Было показано, что проводимость композита, содержащего 0.5 мас. % УНТ, увеличивается с частотой; при концентрациях 1 и 4 мас. % она не зависит от частоты и составляет $6 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, порог перколяции лежит в интервале от 0.5 до

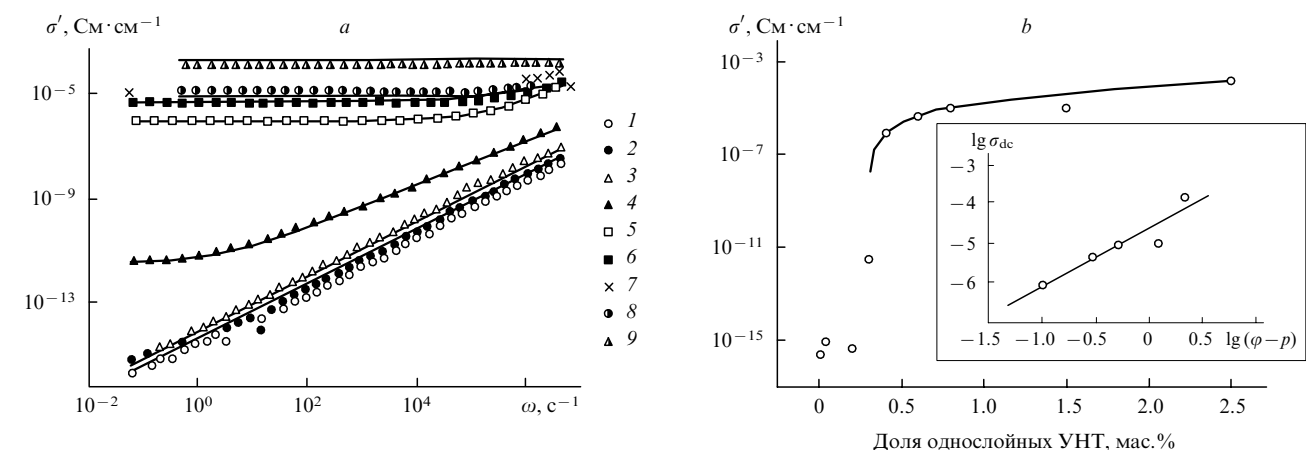


Рис. 3. Частотные зависимости σ' при 20°C для различных концентраций УНТ (a) и зависимости σ' от ϕ при $\omega = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ (b).⁸² a: ϕ , мас.%; 1 — 0, 2 — 0.04, 3 — 0.2, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 0.6, 7 — 0.8, 8 — 1.5, 9 — 2.5; b: на врезке функция $\sigma_{dc}(\phi)$ приведена в скейлинговой форме.

1 мас.%. По-видимому, основной причиной увеличения значения порога перколяции следует считать более низкую дисперсность УНТ (см. рис. 2).

На важное значение природы матрицы, точнее межфазного слоя, указывают результаты работы⁸⁵. Проведено сопоставление материалов, содержащих УНТ различного типа, — немодифицированных и с привитыми аминогруппами. Для сравнения рассмотрен композит, наполненный сажей. На рис. 4 представлены зависимости удельной электропроводности (σ) эпоксидных нанокомпозитов от объемной доли наполнителей, характеристики которых приведены в табл. 4.

В случае немодифицированных трубок порог перколяции хотя прямо не установлен, но, по крайней мере, он $< 0.1\%$. Функционализация существенно увеличивает эту величину. В процессе аминирования длина трубок и, соответственно, аспектное отношение уменьшились, но не настолько, чтобы обеспечить такой сдвиг. Химическое модифицирование УНТ ($\sim 1\%$ NH_2 -групп) приводит к переходу атомов углерода из

состояния sp^2 - в состояние sp^3 -гибридизации, вследствие чего изменяются их электронные характеристики. Но основной причиной снижения электропроводности является изменение приповерхностного слоя и, следовательно, условий контактирования трубок.

По-видимому, более высокой степенью диспергирования обусловлено достижение крайне низких значений порога перколяции в эпоксидных нанокомпозитах при использовании однослойных и многослойных УНТ:⁸⁶ в первом случае 0.015 и во втором — 0.04%. При использовании в качестве наполнителя смеси одно-, двух- и многослойных трубок порог составлял 0.0225 мас.%, т.е. некоторое промежуточное значение. Однако величины электропроводности при концентрациях, превышающих пороговую, находятся в обратном соотношении (рис. 5).

Такие зависимости были объяснены с помощью модели, предложенной в работе⁸⁷. В соответствии с этой моделью предполагается, что порог перколяции достигается, если прослойка между трубками становится достаточно тонкой, но не нулевой. Критическая толщина прослойки, обеспечивающая осуществление прыжкового механизма проводимости, не зависит от диаметра трубок. В этом случае пороговая концентрация будет тем больше, чем больше диаметр. Качественно данное заключение можно проиллюстрировать следующим примером. Для заполнения площади S требуется N кругов радиусом r с примыкающим слоем толщиной h

$$N\pi(h + r)^2 = S.$$

Таблица 4. Характеристики наполнителей, использованных в работе⁸⁵.

Наполнитель	d , нм	l , мкм
Сажа	~ 30	—
Однослойные УНТ	< 2	до 10
Двуслойные УНТ	2.8	до 10
Двуслойные УНТ с привитыми аминогруппами	2.8	0.5–5
Многослойные УНТ	15	до 50
Многослойные УНТ с привитыми аминогруппами	15	0.5–10

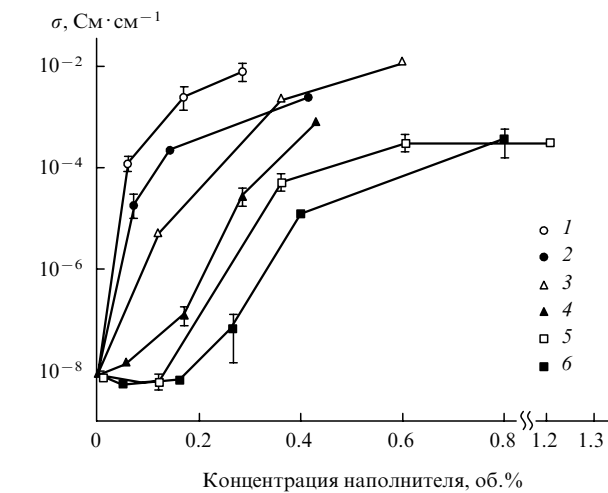


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности от объемной доли наполнителей.⁸⁵ 1 — многослойные УНТ, 2 — однослойные УНТ, 3 — двуслойные УНТ, 4 — многослойные УНТ с привитыми аминогруппами, 5 — двуслойные УНТ с привитыми аминогруппами, 6 — сажа.

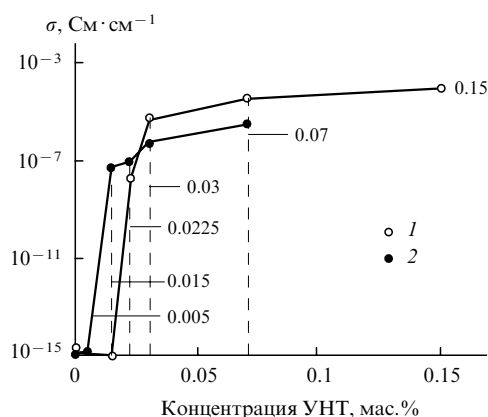


Рис. 5. Зависимости проводимости от концентрации смеси однослойных и многослойных УНТ (1) и однослойных УНТ (2).⁸⁶ Числа на кривых — значения концентрации УНТ.

Соответствующая доля (φ_r) будет увеличиваться с ростом r

$$\varphi_r = \frac{N\pi r^2}{S} = \left(\frac{h}{r} + 1\right)^{-2}.$$

При больших концентрациях УНТ проводимость композиционного материала будет определяться их электронными свойствами. Но если многослойные трубки являются проводящими, то некоторая доля однослойных — полупроводниками. Поэтому при равных концентрациях однослойные УНТ будут обладать меньшей электропроводностью, чем многослойные.

По-видимому, результаты работы⁸⁸, приведенные в табл. 5, демонстрируют неоднозначную роль модифицирующих добавок.

Известно, что эффективность диспергирования УНТ при ультразвуковом воздействии зависит от применения поверхностно-активных веществ. В работе⁸⁸ с этой целью использовали пальмитиновую кислоту ($C_{16}H_{32}O_2$). При недостаточном количестве последней (второй столбец в табл. 5) не обеспечивается необходимая степень диспергирования. Поэтому электропроводность низкая, пороговая концентрация >0.1 мас.%. Избыток кислоты (четвертый столбец), по-видимому, увеличивая толщину адсорбционного слоя, препятствует контакту между трубками и тем самым повышает пороговое значение концентрации УНТ. При оптимальном соотношении диспергирующего агента и наполнителя (третий столбец) пороговая концентрация была $<0.1\%$. Вместе с тем полученный в отсутствие пальмитиновой кислоты композит имел порог ~ 0.2 мас.%.

Таблица 5. Зависимость электропроводности ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) композита от концентраций многослойных УНТ и пальмитиновой кислоты.⁸⁸

Концентрация УНТ, мас. %	Массовое соотношение многослойных УНТ и $C_{16}H_{32}O_2$		
	2:1	1:1	1:2
0.1	$3.6 \cdot 10^{-16}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$3.0 \cdot 10^{-16}$
0.2	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$7.1 \cdot 10^{-7}$	$9.7 \cdot 10^{-8}$
0.3	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$

Таблица 6. Параметры однослойных УНТ и значения порога перколяции.⁸⁹

Параметр	Однослойные УНТ, полученные методами	
	HiPco	L
d , нм	1.1 ± 0.3	1.35 ± 0.15
l , нм	167 ± 90	516 ± 286
Порог перколяции, об. %		
без воздействия ультразвука	0.0085	0.0052
под воздействием ультразвука	0.023	0.010

Способ синтеза УНТ определяет их тип и свойства. Соответственно, от природы используемого наполнителя будут зависеть параметры композиционного материала. Так, в работе⁸⁹ сравнивали композиты, наполненные однослойными УНТ, синтезированные методами химического диспропорционирования оксида углерода на железном катализаторе (HiPco) и лазерного распыления графита с использованием железо-никелевого катализатора (L). Специальному модифицированию трубки не подвергали, поверхностно-активные добавки не использовали. Параметры трубок и значения порога перколяции приведены в табл. 6.

При введении в связующее наполнителей системы подвергали воздействию ультразвука. В процессе отверждения в одних случаях облучение прекращали, в других продолжали. Как показал опыт, значение порога перколяции тем больше, чем меньше аспектное отношение. Дополнительное сонирование увеличивает порог почти вдвое. Авторы связали этот эффект с возможностью агрегации УНТ в отсутствие ультразвукового воздействия во время отверждения. Возможно, в процессе укрупнения агломератов увеличивается в основном их длина, и именно этот фактор определяет эффективность формирования перколяционной сетки.⁹⁰

В работе⁹¹ эпоксиаминное связующее совмещали с многослойными УНТ, полученными путем каталитического разложения углеводородного газа при умеренной температуре. При этом трубки имели неискривленную форму и узкие распределения по диаметру (50 нм) и длине (17 ± 3 мкм). Для чистых трубок был установлен порог перколяции 0.0025 мас.%, что существенно ниже значений, полученных при использовании УНТ в исходном состоянии (изрядно перепутанных).

Авторы работы⁹² изучали ту же систему, но трубки имели длину 10 и 43 мкм. Значения порога перколяции составили соответственно 0.0021 и 0.0039 мас.%. Вместе с предыдущим результатом получается картина, противоречащая теоретическим предсказаниям: порог повышается с увеличением аспектного отношения. Этот эффект авторы связали со скоростью формирования перколяционной сетки. Высказываемую гипотезу они попытались подтвердить опытами с отверждением матрицы при различных температурах и скоростях сдвига при деформации вращения. Композит с содержанием УНТ 0.01%, полученный при комнатной температуре и в отсутствие сдвига, проявляет признаки изолятора: проводимость растет с частотой. При повышении температуры отверждения до 80°C на частотной зависимости проводимости появляется плато, свидетельствующее о появлении сквозной проводимости. Повышение температуры приводит к росту электропроводности. Такое же воздействие на систему оказывает скорость сдвига — соответственно 50 и 200 об·мин⁻¹. Подвижность трубок тем меньше, чем они

длиннее, поэтому скорость образования сетки понижается с увеличением длины УНТ. Отсюда «неправильная» зависимость величины пороговой концентрации от аспектного отношения.

Сравнение электропроводящих свойств эпоксидных полимеров с многослойными и однослойными УНТ в качестве наполнителей оказалось не в пользу однослойных УНТ.⁹³ Композиционные материалы готовили, как в работах^{91,92}; однослойные УНТ диспергировали по методике, опубликованной в статье⁵², частично с той же целью использовали шаровую мельницу, но при этом длина трубок уменьшалась. Для многослойных и однослойных УНТ, подвергнутых только химическому диспергированию и механической обработке, получены следующие значения порога перколяции: 0.0025, 0.05 и 0.23 мас.%. Вероятно, последнее значение обусловлено деградацией трубок. Первые два значения различаются в 20 раз, хотя однослойные УНТ по аспектному отношению не уступают многослойным трубкам, а по степени дисперсности даже превосходят их. По-видимому, в формировании сетки существенную роль играют абсолютная длина жгутов (80 мкм против нескольких микрометров), а также необходимость достижения оптимальной дисперсности.

Яркой иллюстрацией, демонстрирующей роль граничного слоя в определении величины электропроводности, служат данные работ^{94,95}. С целью повышения степени диспергирования многослойных УНТ применяли их ковалентную функционализацию 3-глицидилоксипропилтриметоксисилоном⁹⁴ и нековалентную функционализацию октилфениловым эфиром полиоксиэтиленгликоля.⁹⁵ В первом случае вплоть до концентрации УНТ 0.5 мас.% электропроводность увеличивалась незначительно, хотя в отсутствие функционализации порог перколяции был равен 0.05 мас.%. Во втором случае добавка поверхностно-активного агента на значения порога влияния не оказала (рис. 6).

Эти выводы нашли подтверждение в работе⁹⁶, авторы которой, сравнив химически эквивалентные агенты, пришли к заключению, что ковалентная функционализация, улучшающая механические свойства композиционного материала, отнюдь не повышает его электропроводящие характеристики.

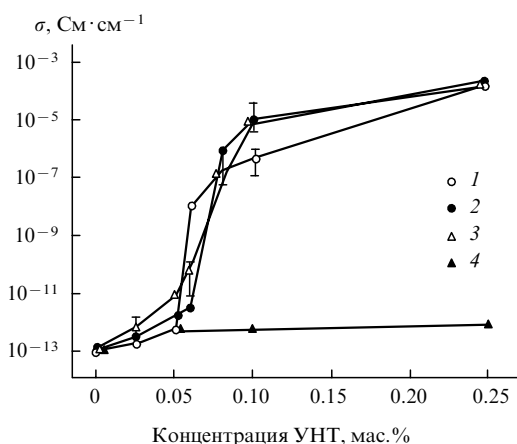


Рис. 6. Зависимости электропроводности композитов от концентрации многослойных УНТ.^{94,95}
1 — «чистые» УНТ; УНТ, обработанные 1 (2) и 10% (3) октилфенилового эфира полиоксиэтиленгликоля и силаном (4).

VI. Теплопроводность эпоксидных нанокомпозитов

В соответствии с законом Видемана — Франца, коэффициент теплопроводности (λ) металлов пропорционален удельной электрической проводимости

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T,$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона.

Однако в эпоксидных композитах, электропроводность которых обеспечивается УНТ, эта закономерность не выполняется. Как показано в работе⁸⁵, в интервале концентраций УНТ различного типа (см. табл. 4) от 0 до 0.5 мас.% при изменении электропроводности на 7 порядков теплопроводность увеличивается в лучшем случае на 3%, а в системе, включающей однослойные УНТ, даже понижается. Уменьшение теплопроводности также обнаружено в работе⁹³, в которой сравнивали многослойные и однослойные УНТ, подвергнутые различным способам диспергирования (рис. 7). Для сравнения с данными эксперимента приведена расчетная прямая 1, отражающая аддитивное правило смешения.⁹⁷ Функционализация УНТ, приводящая к повышению дисперсности, способствует увеличению коэффициента теплопроводности, как это показано на примере многослойных УНТ, модифицированных триэтилтетраамином.⁹⁸

Кардинальное отличие данных эксперимента от расчета обусловлено в первую очередь тем, что простая теория не учитывает эффекта межфазной границы.⁹⁹ Так называемое термическое сопротивление Капицы, оцениваемое для УНТ значением $\sim 8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$, практически не зависит от природы окружающей среды. Его наличие на порядки понижает расчетную величину коэффициента теплопроводности и тем сильнее, чем больше удельная поверхность наполнителя. Однослойные УНТ (в отличие от многослойных) как агенты, служащие для повышения теплопроводности полимеров, оказываются неэффективными.

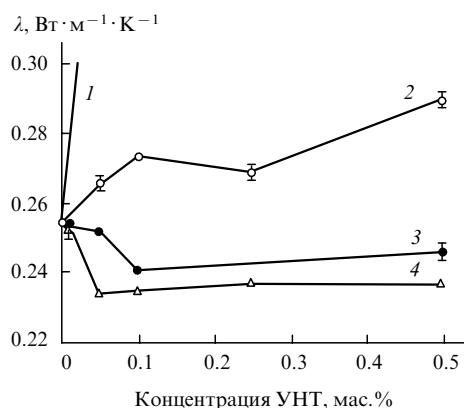


Рис. 7. Зависимости коэффициента теплопроводности от концентрации УНТ.⁹³
1 — правило смешения; 2 — многослойные УНТ; 3 — однослойные УНТ, диспергированные при помощи NaOH; 4 — механически диспергированные однослойные УНТ.

VII. Механические свойства нанокомпозитов

При использовании УНТ в качестве усилителей эпоксидных полимеров предполагается решение общих для полимерных композиционных материалов задач, а именно, диспергирование агломератов и обеспечение передачи механических напряжений от матрицы к наполнителю за счет межфазных взаимодействий. Первую проблему обычно решают путем механического воздействия на суспензии УНТ в присутствии поверхностно-активных веществ (см. выше). При решении второй задачи необходимо учитывать особенности процессов отверждения эпоксидного связующего в присутствии УНТ как наполнителя, а также химической и физической структуры сформировавшейся матрицы.

1. Немодифицированные углеродные нанотрубки

Поверхностная энергия УНТ достаточно высока, поэтому для них характерна адсорбция различных молекул.¹⁰⁰ Компоненты эпоксидных связующих в этом плане не являются исключением. Результаты моделирования методом молекулярной динамики показали,¹⁰¹ что энергия связи молекулы диглицидилового эфира дифенилметана (ДГЭДМ) с однослойными УНТ составляет ~ 6 кДж·моль⁻¹. С такой же энергией адсорбируется молекула 3,5-диэтилтолуилен-2,6-диамина (ДТА). Основной вклад в адсорбцию вносит π - π -взаимодействие между ароматическими ядрами сорбатов, с одной стороны, и трубок — с другой.

Можно было ожидать, что наличие адсорбционного взаимодействия повлияет на структуру матрицы и, в первую очередь, должно проявиться в кинетике процесса ее формирования.

В работе¹⁰² методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучали кинетику поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола А и диэтилентриамина (ДЭТА) в присутствии однослойных УНТ, которые в течение двух часов подвергали ультразвуковой обработке в эпоксидном олигомере. В неизотермическом режиме время максимального тепловыделения снижалось с ростом концентрации трубок; в изотермическом — процесс имел автокаталитический характер, причем время достижения максимальной скорости также уменьшалось с концентрацией УНТ. Наблюдаемые кинетические эффекты объяснены увеличением теплопроводности в реагирующей системе в присутствии УНТ, а не специфическим химическим взаимодействием. По-видимому, такое толкование ошибочно (см. выше о влиянии однослойных УНТ на теплопроводность).

Иной точки зрения придерживаются авторы работы¹⁰³, в которой изучали высокотемпературный процесс изотермического отверждения тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана 4,4'-диаминодифенилсульфоном в присутствии многослойных УНТ. Кинетику анализировали, используя эмпирическое уравнение Камалы¹⁰⁴

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n, \quad (7)$$

где α — глубина превращения эпоксидных групп, t — время, сумма показателей $m + n$ определяет общий порядок реакции, обычно равный двум.

Оказалось, что с увеличением концентрации УНТ константа k_1 , определяющая начальную скорость реакции, возрастает, а соответствующая энергия активации снижается. На величине автокаталитической константы k_2 нали-

чие трубок практически не сказывается. Авторы считают, что эти эффекты обусловлены каталитическим влиянием поверхностных гидроксильных групп, которые возникают в результате окисления в процессе очистки УНТ.

Начальное ускорение реакции под действием однослойных УНТ различного типа было констатировано в работе¹⁰⁵, а под влиянием многослойных УНТ — в работе¹⁰⁶ (эффект усиливался при использовании карбоксилфункционализированных многослойных трубок). В первом случае связующим служила система ДГЭДМ + ДТА, во втором — ДГЭБА + 4-метил-2-этилимидазол. Но величина эффекта оказалась незначительной. Аналогичный результат получен на жидкокристаллической системе¹⁰⁷ при отверждении диглицидилового эфира 4,4'-дигидрокси- α -метилстильбена сульфаниламидом.

Авторами всех кинетических исследований было отмечено, что в присутствии УНТ несколько снижается полнота реакции.

Нельзя также исключать специфическое взаимодействие УНТ с продуктами реакции в эпоксидной системе с образующимися гидроксильными группами. Возможно, с этим связано торможение процесса на заключительной стадии.

В работе¹⁰⁸ при поликонденсации ДГЭБА и триэтилен-тетрамина (ТЭТА) структуру матрицы варьировали, изменяя соотношение функциональных групп и время проведения реакции, т.е. глубину превращения. Соответственно менялся модуль матрицы. Характер взаимодействия матрицы с наполнителем отразился на механических свойствах композита (рис. 8).

Очевидно, что по мере разрыхления сетчатой структуры полимера и уменьшения его модуля абсолютные показатели механических свойств композита также понижаются. Характер разрушения меняется от хрупкого к пластичному. При заданном значении сдвиговой прочности межфазного слоя трубки будут играть усиливающую роль в низкомодульной матрице при напряжениях, не превышающих значений, определяемых механическими свойствами межфазной границы, а в высокомодульной матрице высокое напряжение приведет к ее разрушению и выдергиванию трубок. Но возможно, что, как полагают авторы, высокая подвижность фрагментов цепей в несовершенной сетке обеспечивает тесный контакт между наполнителем и матрицей, и за счет этого формируется достаточно прочный граничный слой, тогда как жест-

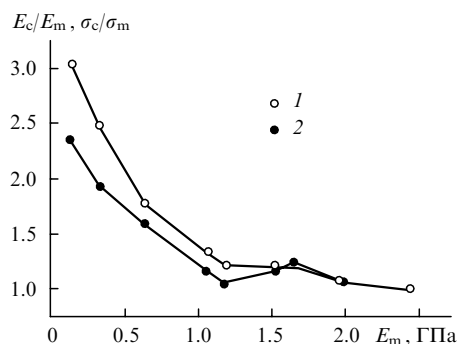


Рис. 8. Зависимости эффективности многослойных УНТ как усилителей эпоксидной матрицы от ее структуры.¹⁰⁸ 1 — модуль Юнга, 2 — разрывное напряжение при растяжении. Концентрация УНТ 0.5 мас. %.

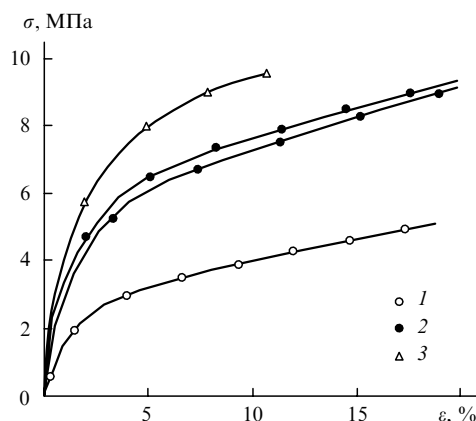


Рис. 9. Кривые растяжения эпоксидной матрицы (1) и композита с концентрацией многослойных УНТ 1 (2) и 4 мас. % (3).⁸⁴

кая матрица препятствует этому, особенно если учесть усадочные напряжения.

Результаты, приведенные ниже, согласуются с рассмотренными выше. Используя двукратное превышение по функциональности амина (ТЭТА) по отношению к эпоксиду (ДГЭБА), авторы работы⁸⁴ получили мягкую матрицу с модулем Юнга, равным 118 МПа. Кривые растяжения чистой матрицы и композитов с концентрацией многослойных УНТ 1 и 4 мас. % представлены на рис. 9. Как видно, установлен факт усиливающего действия немодифицированных многослойных УНТ: при содержании УНТ 1 мас. % модуль увеличивается вдвое (236 МПа), при содержании 4 мас. % — почти в 4 раза (465 МПа). Заметим, что в первом случае увеличивается также предельная деформация.

Заметный эффект был также обнаружен¹⁰⁹ на достаточно жесткой матрице, полученной при отверждении 3,4-эпоксидциклогексилметил-3',4'-эпоксидциклогексилкарбоксилата 4-метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии многослойных УНТ, очищенных от примесей путем последовательного промывания соляной и азотной кислотами, а затем водой до нейтральной реакции. Исследование композитов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 10) показало отсутствие агрегации трубок вплоть до их содержания 0.5 мас. %. При содержании трубок 1 % D- и G-полосы исчезают, что, по-видимому, свидетельствует об образовании агломератов УНТ. Вместе с тем сдвиг полос G и D, увеличивающийся с возрастанием концентрации трубок, указывает на их взаимодействие с эпоксидной матрицей.¹¹⁰

Данные о механических свойствах композитов приведены в табл. 7. Наибольший эффект получен при концентрации УНТ 0.05 мас. %, в дальнейшем показатели увеличиваются незначительно, хотя композит с 0.5 мас. % характеризуется наиболее высоким значением энергии разрушения. Увеличение прочности вызвано достаточно сильным межфазным взаимодействием, возможно, обусловленным наличием на поверхности УНТ групп COOH и OH, которые в условиях отверждения могут реагировать с эпоксидными группами. Снижение показателей при однопроцентном наполнении связано с агломерацией трубок. При более низких концентрациях УНТ распределены в объеме композита более или менее равномерно.

Метод спектроскопии КР позволяет не только установить факт межфазного взаимодействия, но и оценить его интен-

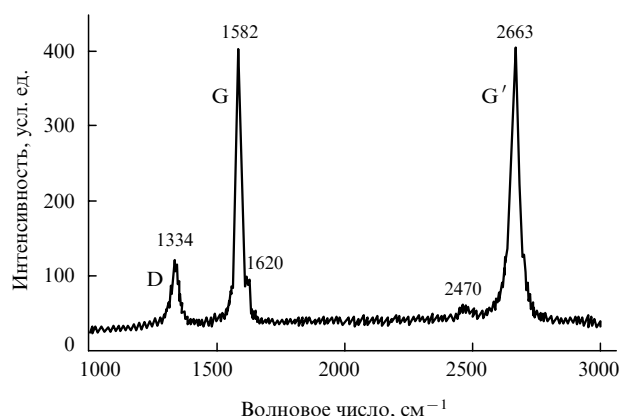


Рис. 10. Спектр комбинационного рассеяния многослойных УНТ.

G-полоса связана с упорядоченной сеткой sp²-гибридизованных атомов углерода, D-полоса обусловлена локальными дефектами и связана с неупорядоченной сеткой sp³-гибридизованных атомов, G' — полоса отражает моду колебательных движений в плоскости графена.

сивность. Так, авторы работы¹¹¹ исследовали композиционные материалы, матрицу которых получали путем низкотемпературного отверждения эпоксинаволачной смолы, а наполнителем служили два вида однослойных УНТ, полученных разными методами, и многослойные УНТ. Калибровочные опыты показали, что при растяжении трубок G'-полоса (волновые числа для разных УНТ несколько различаются) сдвигается влево тем дальше, чем больше деформация. Приложенное к образцу композита растягивающее напряжение приводило к деформации наполнителя, величину деформации определяли по сдвигу полосы. Таким методом удалось оценить кажущийся модуль Юнга трубок. В зависимости от предположения о характере их ориентационного распределения значения модуля лежали в интервале 80–230 ГПа для одного вида однослойных УНТ, 780–2340 — для другого и 200–640 — для многослойных УНТ. Если учесть, что модуль однослойных УНТ составляет единицы ТПа, а для многослойных УНТ — 500 ГПа, то в композитах в последних двух случаях передача напряжения от матрицы к наполнителю должна проходить практически идеально. В первом случае межфазный слой, по-видимому, недостаточно прочный и при растяжении композита происходит проскальзывание трубок.

В работе⁸⁶ без дополнительной очистки использовали однослойные УНТ двух типов — SW и XD, — различающиеся технологией синтеза, диаметрами ~1 и ~10 нм соответственно. Матрицу получали аминным отверждением

Таблица 7. Зависимость прочностных свойств композита от концентрации многослойных УНТ.¹⁰⁹

Концентрация многослойных УНТ, мас. %	σ , МПа	ϵ , %	Работа разрушения, Н·см
0	31.9	2.38	196.0
0.05	55.9	3.07	245.0
0.1	55.0	3.57	273.6
0.5	62.0	3.60	490.0
1.0	58.4	3.00	372.4

Таблица 8. Релаксационные свойства композитов при 30°C и частоте 1 с⁻¹ (см.⁸⁶).

Концентрация УНТ, мас. %	Однослойные УНТ типа SW			Однослойные УНТ типа XD		
	E' , ГПа	E'' , МПа	T_g , °C	E' , ГПа	E'' , МПа	T_g , °C
0	2.8 ± 0.3	91.6 ± 12.3	129 ± 0.1	—	—	—
0.015	2.5 ± 0.1	101.6 ± 22.1	141 ± 1.2	3.0 ± 0.1	173.4 ± 9.3	140 ± 7.0
0.0225	2.7 ± 0.1	110.0 ± 23.2	148 ± 2.0	2.8 ± 0.2	117.9 ± 7.0	149 ± 1.0
0.03	2.9 ± 0.1	131.5 ± 21.5	149 ± 1.6	3.3 ± 0.2	175.1 ± 65.4	133 ± 1.4

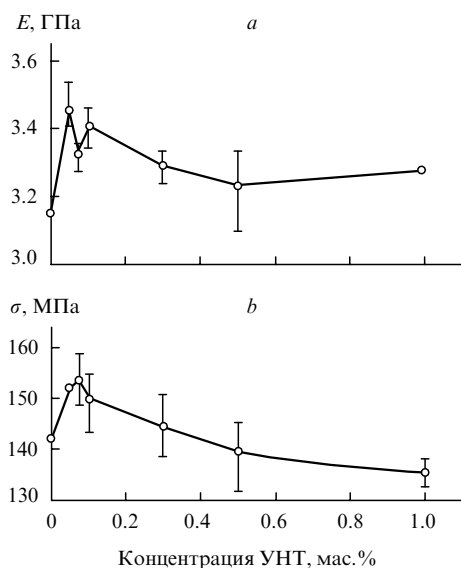
Примечание. Приняты следующие обозначения: E' — релаксационный модуль, E'' — модуль механических потерь.

ДГЭДМ. Релаксационные характеристики композитов при 30°C и частоте 1 с⁻¹ приведены в табл. 8.

Как видно, заметного усиления не наблюдается: E' приблизительно остается на уровне, присущем эпоксидной матрице. Рост модуля потерь E'' связан, по-видимому, с трением на межфазной границе УНТ/матрица и, возможно, на границе УНТ/УНТ. Повышение температуры стеклования, по мнению авторов, отражает роль наполнителя как препятствие для движения полимерных фрагментов.

Прочность волокнистых композиционных материалов на изгиб в большей степени, чем при растяжении, определяется природой межфазного слоя.²² В работе¹¹² показано, что повысить изгибную прочность композита не удастся за счет введения 2 мас. % многослойных УНТ. Разрушение композита сопровождается выдергиванием волокон из матрицы, что свидетельствует о весьма слабом межфазном взаимодействии. Такой же результат получен в работе¹¹³.

Однако изучение влияния концентрации нефункционализированных многослойных УНТ в матрице, синтезированной отверждением эпоксинаволачной смолы 4-метилгексагидрофталиевым ангидридом, показало,¹¹⁴ что небольшой эффект усиления (~10%) проявляется только до содержания трубок 0.1 мас. % (рис. 11). Аналогичный результат получен в работе¹¹⁵ при концентрации однослойных УНТ 0.05 мас. %.

**Рис. 11.** Зависимости модуля Юнга (а) и прочности (б) композита от концентрации многослойных УНТ при испытании на изгиб.¹¹⁴

Авторы публикации¹¹⁴ полагают, что при концентрации УНТ > 0.1 мас. % развиваются процессы их агрегации. Более существенного упрочнения достигли авторы работы¹¹⁶ при низкой концентрации однослойных и многослойных УНТ (табл. 9) в композитах на основе эпоксидных смол EPON (EPON815/T403) и, особенно, LY (LY564/HY560). Матрицы по свойствам примерно одинаковы (температуры стеклования равны 90 и 105°C, модули при 20°C составляют 2.8 и 2.9 ГПа), однако характер их взаимодействия с УНТ различен.

По релаксационным свойствам полимер на основе EPON и соответствующие матрицы композитов практически идентичны (рис. 12, b, d): пики совпадают по ширине, температуры стеклования повышаются незначительно (см. табл. 9). В то же время в композитах на основе LY (рис. 12, a и c) появляется низкотемпературная компонента, T_g снижается.

Возможной причиной эффекта является избирательная адсорбция полимерного отвердителя — полиэфирамина, использованного в LY-связующем. Вследствие этого нарушается гомогенное распределение реагентов по объему, а значит, и однородность структуры матрицы. Кроме того, считается,¹¹⁷ что при адсорбции макромолекул трубкой усиливается ее связь с матрицей, что, по-видимому, в данном случае проявляется в относительно высоких значениях прочности.

Попытку экспериментально измерить сдвиговую прочность межфазного слоя на границе многослойной УНТ и эпоксидной матрицы предпринял Вагнер с соавт.¹¹⁸ и получил разброс данных от 35 до 376 МПа. Методом молекулярного моделирования, учитывающего только электростатиче-

Таблица 9. Свойства композитов на основе эпоксидных смол EPON и LY.¹¹⁶

Матрица	УНТ, мас. %	E_c/E_m	σ_c/σ_m	T_g , °C
<i>Однослойные УНТ</i>				
EPON	0.01	0.98	1.15	92
	0.05	1.08	1.18	93
<i>Многослойные УНТ</i>				
EPON	0.05	1.02	1.18	93
	0.50	1.04	1.10	91
<i>Однослойные УНТ</i>				
LY	0.01	1.02	1.20	104
	0.05	1.03	1.35	103
<i>Многослойные УНТ</i>				
LY	0.05	1.07	1.50	98
	0.50	1.07	1.70	90

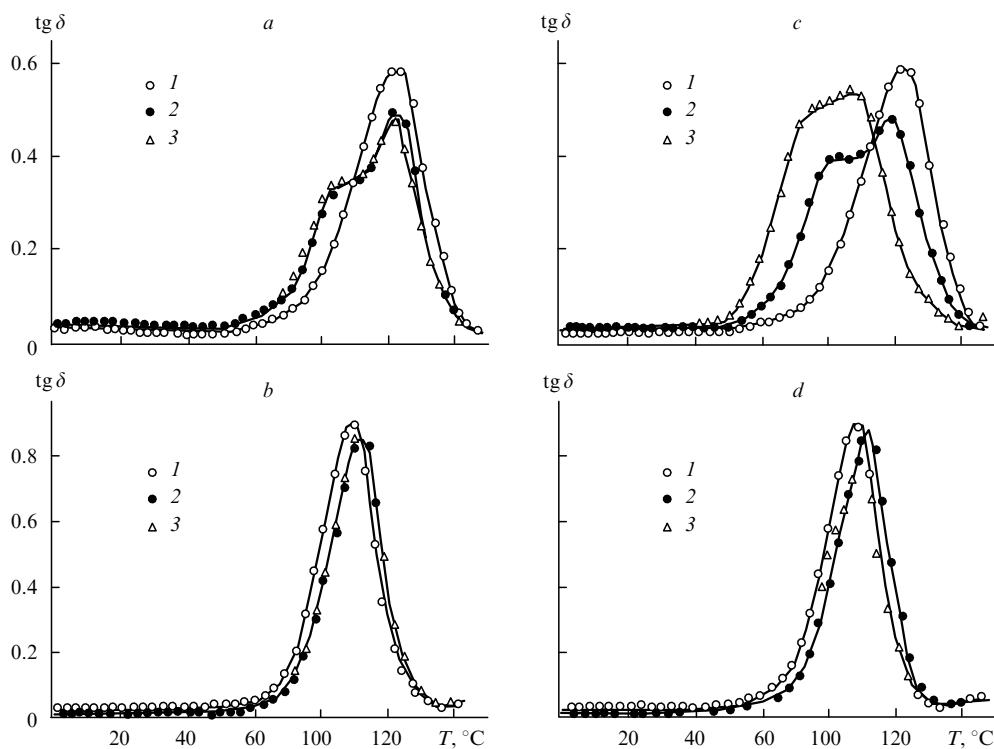


Рис. 12. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ композитов на основе эпоксидных смол LY (a, c) и EPON (b, d), содержащих 0 (1), 0.01 (2) и 0.05 мас. % (3) однослойных УНТ (a, b), а также 0 (1), 0.05 (2) и 0.5 мас. % (3) многослойных УНТ (c, d).

ское и ван-дер-ваальсовое взаимодействия, получено значение 138 МПа.¹¹⁹ Авторы работы¹²⁰, используя тот же подход, нашли, что энергия взаимодействия однослойных УНТ с эпоксидной матрицей составляет $\sim 500 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а сдвиговая прочность граничного слоя $\sim 75 \text{ МПа}$.

Адгезионная прочность углеродных, стеклянных, органических волокон на границе с различными эпоксидными полимерами колеблется в пределах от 35 до 55 МПа.²¹ Следовательно, в отношении способности к усилению полимеров можно ожидать большей эффективности от УНТ по сравнению с обычно используемыми рубленными волокнами, особенно если учесть аспектное отношение.

Однако отслоение довольно протяженных фрагментов трубок при изгибном разрушении материалов, обнаруженное в работах^{112, 113}, скорее является признаком слабости межфазной границы.

Таким образом, результаты приведенных экспериментов по применению немодифицированных УНТ не дают основания для однозначных выводов о возможности их использования как наполнителей с целью усиления эпоксидных полимеров.

2. Модифицированные углеродные нанотрубки

Для снижения степени агрегирования нанотрубок и увеличения их совместности со связующим используют нековалентное и ковалентное модифицирование (функционализацию).^{45, 96} В первом случае эффективными оказываются низкомолекулярные и полимерные ПАВ,^{46, 49, 51, 96, 121} во втором применяют широкий спектр химических реакций, в основном радикального типа.^{45, 122} Данные подходы различаются по эффективности диспергирования, а главное — по влиянию на свойства композитов. В работе⁹⁶ показано, что

полиэтиленмин, примененный как ПАВ или привитый к поверхности многослойных УНТ, по-разному влияет на электропроводность и механические характеристики композита. Электропроводность в обеих системах понижена по сравнению с электропроводностью композита на основе немодифицированных УНТ, причем более значительно в случае прививки. В то же время в последнем случае модуль Юнга повышается, тогда как нековалентное модифицирование себя не проявило. Последний композит обладает повышенным коэффициентом термического расширения в высокоэластическом состоянии, что, по-видимому, свидетельствует об ослаблении межфазного взаимодействия.

Ковалентное модифицирование создает предпосылки к образованию ковалентных связей между УНТ и матрицей. Это, как показано методом молекулярно-динамического моделирования,¹²³ даже при низкой концентрации связей (одна связь на 100 атомов углерода) более чем на порядок увеличивает прочность на сдвиг и понижает критическую длину трубки.

В то же время следует иметь в виду, что в отличие от нековалентного ковалентное модифицирование вносит в структуру УНТ дефекты и тем самым снижает его механические характеристики. Например, окисление групп $-\text{COOH}$ приводит к искривлению трубки (рис. 13).¹²⁴

Прививка к УНТ молекул, несущих функциональные группы, которые способны реагировать с компонентами связующего, в первую очередь должна сказаться на кинетике процесса отверждения. Действительно, авторы работ^{125, 126}, используя уравнение Камала (7), анализировали поликонденсацию ДГЭБА с 4,4'-диаминодифенилметаном и нашли, что в результате функционализации многослойных УНТ 4-аминобензойной кислотой значение k_1 возрастает более чем в 1.5 раза при практически неизменном значении энергии

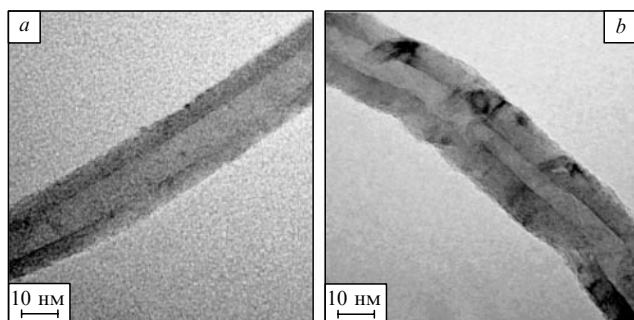


Рис. 13. Микрофотографии «чистой» (a) и окисленной (b) многослойной УНТ, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа.¹²⁴

активации. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что температуры, соответствующие максимальной скорости реакции отверждения, для связующего, УНТ и NH_2 -УНТ соответственно имеют значения 171, 171, 158°C при концентрации трубок 3% (см.¹²⁵) и 170, 162, 156°C при концентрации 1 мас.%. (см.¹²⁶).

Таким образом, реакция ускоряется как под воздействием аминированных, так и «чистых», нефункционализированных, трубок (в количестве 1 мас.%).

В большинстве исследований, посвященных разработке методов усиления эпоксидных полимеров с использованием УНТ, целью ковалентного модифицирования последних является введение аминогрупп как активных реагентов с эпоксидными группами связующего.

Авторы работы¹²⁷ обрабатывали однослойные УНТ пероксидом дикарбоновой кислоты, затем бис(*n*-гексаметиленамино)метаном. Матрицу получали отверждением ДГЭБА ароматическим диамином EPON W. Данные о прочности на растяжение синтезированных композитов приведены в табл. 10.

Как видно, введение 1 мас.% нефункционализированных трубок несколько повышает модуль Юнга композита по сравнению с чистой матрицей, но прочность и удлинение при этом понижаются. Аминированные УНТ в той же концентрации увеличивают и модуль, и прочность, и удлинение. Однако дальнейшее увеличение концентрации до 4 мас.% ведет к охрупчиванию материала. В качестве возможной причины снижения предельной деформации в последнем случае авторы допустили накопление дефектов (микропор) из-за возросшей вязкости исходной системы.

Таблица 10. Свойства композитов на основе немодифицированных и модифицированных однослойных УНТ.¹²⁷

УНТ	Концентрация УНТ, мас.%	E , ГПа	σ , МПа	ε , %
<i>Матрица</i>				
—	—	2.026	83.0	6.5
<i>Однослойные УНТ</i>				
Немодифицированные	1	2.123	79.8	5.8
Аминированные	1	2.650	104	8.5
	4	3.400	102	5.5

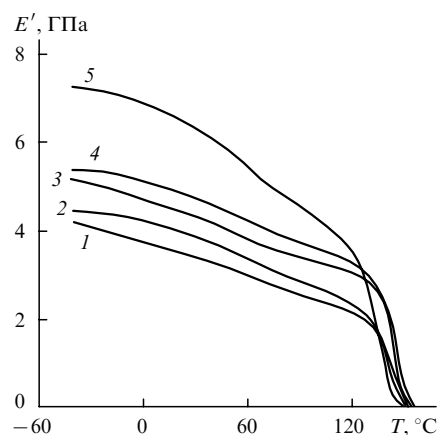
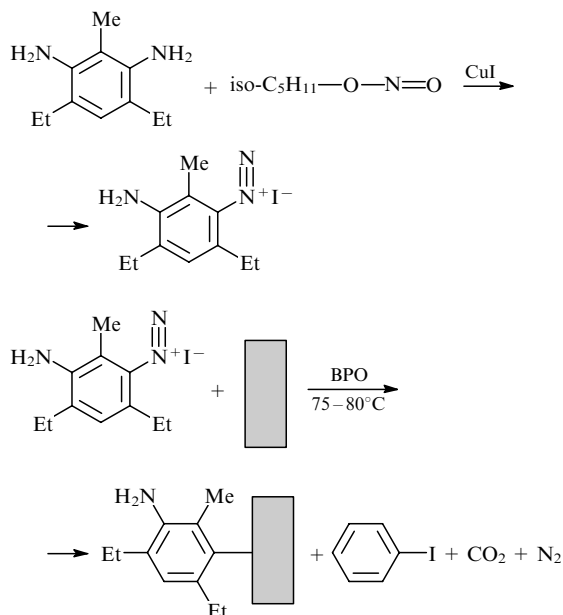


Рис. 14. Температурные зависимости релаксационного модуля эпоксидных полимеров.¹²⁷

1 — матрица; 2, 3 — чистые однослойные УНТ в количестве 1 и 4 мас.% соответственно; 4, 5 — аминированные однослойные УНТ в количестве 1 и 4 мас.% соответственно.

Убедительную картину усиливающего эффекта УНТ дает динамический механический анализ (частота 1 с^{-1}). На рис. 14 представлены температурные зависимости действительной части динамического модуля. Наблюдается его существенный рост, особенно в случае ковалентного модифицирования, во всей области стеклообразного состояния. Изменение температуры стеклования в случае максимальной концентрации функционализированных трубок (кривая 5) авторы связали с нарушением эквивалентности за счет аминогрупп наполнителя.

Авторы работы¹²⁸ прививали фрагменты, содержащие аминогруппу (например, 3,5-диэтилтолуилен-2,6-диамин), используя реакцию диазотирования.



ВРО — перекись бензоила.

Механические свойства матрицы, полученной поликонденсацией ДГЭДМ и ТДА, и композитов, содержащих

Таблица 11. Механические свойства композитов, содержащих 0.5 мас.% однослойных УНТ.¹²⁸

Система	E , ГПа	σ , МПа
Матрица	2.0 ± 0.1	72.6 ± 2.3
Немодифицированные УНТ	2.3 ± 0.21	71.5 ± 2.1
Модифицированные УНТ	2.5 ± 0.18	88.5 ± 3.5

0.5 мас.% необработанных и функционализированных однослойных УНТ, приведены в табл. 11.

Как и в предыдущем случае, при небольших концентрациях «чистых» УНТ повышается модуль Юнга, но понижается прочность при растяжении за счет уменьшения предельной деформации. Функционализация обеспечивает прирост всех показателей.

Оценочное значение напряжения сдвига межфазной границы, равное 306 МПа, получено¹²⁸ в предположении, что трубки не образуют кластеров, а прививка приводит к образованию в среднем одной связи на 25 атомов углерода.

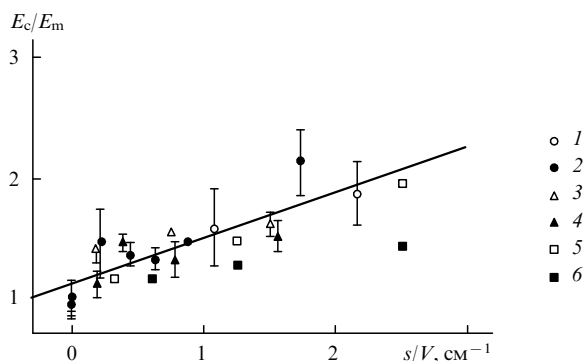
Таким образом, не будет большой ошибки, если допустить, что ковалентные связи повышают прочность слоя на межфазной границе однослойных УНТ – эпоксидная матрица в 2–5 раз.

Авторы работы¹²⁹ обратили внимание на роль удельной площади поверхности (s) УНТ, которая обратно пропорциональна диаметру (d) трубки,

$$s = \frac{4}{\rho d},$$

ρ — плотность УНТ. Чем больше значение s , тем сильнее взаимодействие трубок с матрицей, поэтому следует ожидать их более высокой эффективности как усилителей полимера. Действительно, в статье¹³⁰ показана прямая связь между модулем Юнга композита и площадью поверхности нанотрубок, которую рассчитывали, исходя из их диаметра и концентрации (рис. 15).

Как видно, во всех случаях достаточно хорошо выполняется линейный закон. Исключение составляют результаты, относящиеся к позиции 6. При расчетном диаметре трубки ~1 нм измерения дали среднее значение 9 нм (т.е. трубки агломерированы). Но и с учетом этого данные по модулю оказались занижены.

**Рис. 15.** Зависимость модуля Юнга композиционного материала на основе поливинилового спирта от площади поверхности УНТ.¹³⁰
 d , нм: 1 — 2.8, 2 — 14, 3 — 16, 4 — 15, 5 — 24, 6 — 9.

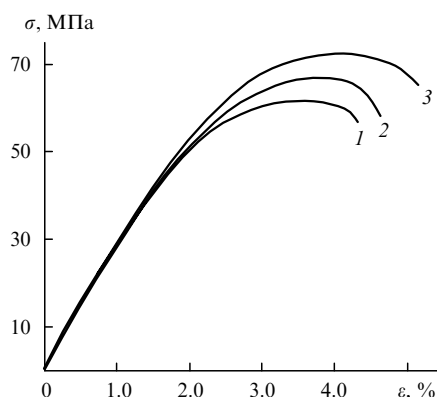
Вместе с тем следует иметь в виду, что модуль Юнга индивидуальных УНТ обратно пропорционален их диаметру.⁶ Поэтому представленная закономерность может быть обусловлена именно этим обстоятельством. Модуль Юнга пучка однослойных УНТ занижен, поскольку ковалентно не связанные между собой трубки под нагрузкой могут проскальзывать друг относительно друга: значение модуля сдвига снижается с увеличением размера агрегата от единиц до долей гигапаскаля.¹³¹

Очевидно, что однослойные трубки собираются в еще более крупные пучки с большим диаметром. Следовательно, большая исходная поверхность может затруднять диспергирование. Кроме того, как показал Вильямс с соавт.,¹³² процесс отверждения матрицы сопровождается дополнительной агрегацией УНТ, своего рода локальным фазовым распадом, стимулированным реакцией.

Именно с этим явлением столкнулись авторы работы¹²⁹, которые сравнивали одно-, двух- и многослойные УНТ с удельной поверхностью 1300, 700 и 200 м²·г⁻¹ соответственно. Наиболее гомогенная система образовалась во втором случае. Двухслойные УНТ показали наибольшую эффективность в упрочнении эпоксидного полимера. Повышение механических свойств композитов происходило при использовании трубок, функционализированных путем помола в шаровой мельнице в атмосфере аммиака (рис. 16). Заметного влияния на модуль Юнга трубки не оказывали, но прочность и удлинение заметно возрастали, при этом была отчетливо выражена вынужденная эластичность.

Авторы работы¹³³ обрабатывали очищенные многослойные УНТ смесью азотной и серной кислот, после чего путем радикального присоединения прививали пропионовую кислоту. В последующем в реакции с гексаметилендиаминном они превращались в amino-функционализированные трубки. Как видно из концентрационных зависимостей прочности и ударной вязкости, представленных на рис. 17, композиты, содержащие amino-функционализированные УНТ, при всех концентрациях значительно превосходят композиты с немодифицированными трубками. Очевидно, привитые аминогруппы, реагируя с эпоксидными группами связующего, ковалентно соединяют УНТ с матрицей.

В работе¹³⁴ очищенные многослойные УНТ также обрабатывали смесью азотной и серной кислот, затем кипятили в смеси SOCl₂ и диметилформамида. Отмытые от избытка

**Рис. 16.** Кривые растяжения эпоксидной матрицы (1) и композитов, содержащих по 0.3 мас.% «чистых» (2) и функционализированных (3) двуслойных УНТ.¹²⁹

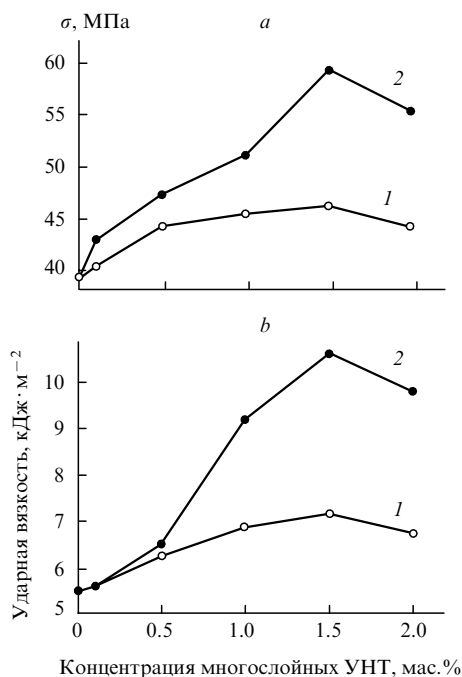


Рис. 17. Концентрационные зависимости прочности на растяжение (а) и ударной вязкости (б) эпоксидных композитов от концентрации очищенных (1) и амино-функционализированных УНТ (2).¹³³

реагентов УНТ обрабатывали триэтаноламином. Таким образом, в принципе, трубки были такими же, что и в предыдущем случае, однако матрица отличалась кардинально. В экспериментах¹³³ отверждение осуществляли за счет поликонденсации, а в исследовании¹³⁴ ДГЭБА полимеризовали, используя триэтаноламин как катализатор. Композиты, содержащие 0.05 мас.% очищенных, обработанных смесью кислот и триэтаноламином УНТ, охарактеризованы соответственно следующими значениями ударной вязкости: 15.3, 15.7 и 23.1 кДж·м⁻². По сравнению с исходным полимером с ударной вязкостью 11.7 кДж·м⁻² в композитах этот параметр увеличивался при всех типах наполнителей. Однако СООН-модифицированные трубки по своей эффективности мало отличаются от нефункционализированных. В то же время аминирование УНТ позволяет существенно повысить прочность композиционного материала.

Авторы статьи¹²⁵ обрабатывали многослойные УНТ смесью аминобензойной и полифосфорной кислот. Эпоксидная матрица (ДГЭБА + 4,4'-метилendiанилин) и композиты, содержащие по 3 мас.% необработанных и функционализированных УНТ, имели следующие прочностные характеристики: модули композитов увеличились на 32 и 53%, прочность на изгиб — на 17 и 28%, T_g матрицы и композитов составила соответственно 189, 190 и 199°C.

В работе¹³² одно- и многослойные УНТ обрабатывали смесью азотной и серной кислот, в результате на поверхности появлялись карбоксильные группы. Последние были превращены в сложноэфирные группы реакцией с фенилглицидоловым эфиром. Матрицу получали отверждением ДГЭБА полиэфиртриамином. При частоте 10^{-1} рад·с⁻¹ релаксационные модули композитов, содержащих 1 мас.% немодифицированных и несущих карбоксильные и сложноэфирные группы однослойных УНТ, относились как 1:3.3:6.3, и

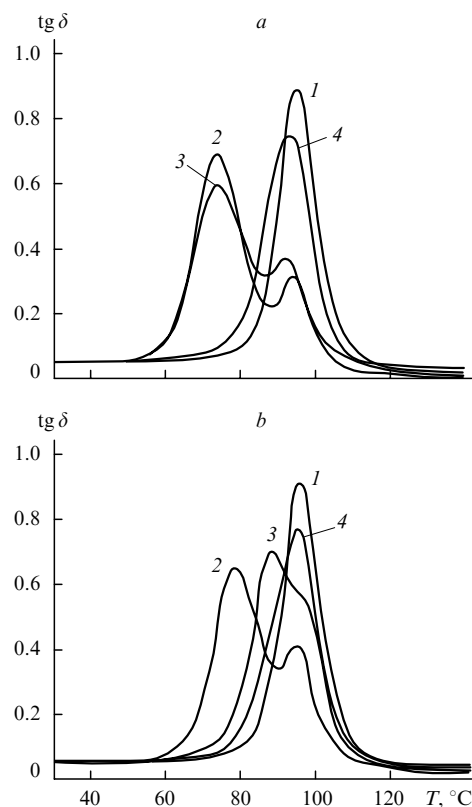


Рис. 18. Температурные зависимости $\tan \delta$ эпоксидных матриц и композитов, содержащих 1 мас.% однослойных (а) и многослойных (б) УНТ.¹³²

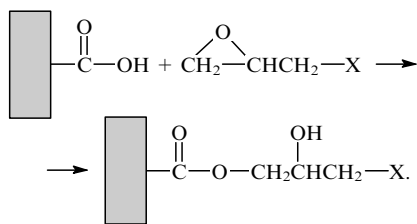
1 — эпоксидная матрица, 2 — немодифицированные УНТ, 3 — СООН-модифицированные трубки, 4 — трубки с привитыми сложноэфирными фрагментами.

члены пропорции несколько увеличивались с частотой. Различие в обработке отражается на структуре граничного слоя, что проявилось в релаксационных спектрах (рис. 18).

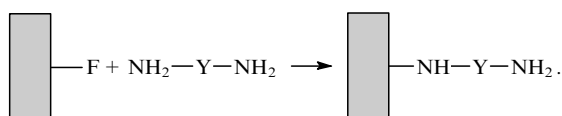
Для композитов на основе как однослойных, так и многослойных УНТ характерен высокотемпературный переход, присущий матрице. Но в случае немодифицированных и СООН-модифицированных УНТ обнаруживается дополнительный переход при более низкой температуре. Это указывает на наличие структуры, более дефектной, чем у матрицы, по-видимому, локализованной в межфазном слое. Авторы предположили, что наблюдаемый эффект обусловлен избирательной адсорбцией на трубках эпоксидного олигомера, которая исключена при наличии на поверхности сложноэфирных фрагментов. Отметим, что в случае однослойных УНТ эффект выражен сильнее, чем в случае многослойных, очевидно, вследствие того, что однослойные трубки были модифицированы в большей степени (8.6 против 4.9% по карбоксильным группам и 21.1 против 13.7% по эфирным фрагментам).

Аминогруппа — наиболее естественный реагент для формирования ковалентных связей между УНТ и эпоксидной матрицей. Но возможны и иные варианты. Как было показано выше, достаточно часто УНТ обрабатывают так, чтобы возникли привитые карбоксильные группы. В частности, для очистки трубок применяют смесь серной и азотной кислот — сильный окислитель, приводящий к образованию СООН-

групп. Полагают,^{115, 135} что последние реагируют с эпоксидными группами по схеме



Обработка УНТ газообразным фтором при высокой температуре ведет к образованию связей C—F. Считают,¹³⁵ что атом фтора реагирует с аминогруппой отвердителя



Авторы работы¹³⁵ показали, что при использовании F-модифицированных однослойных УНТ модуль и прочность на разрыв композита (матрица ДГЭБА + 3,5-диэтилтолуилен-2,5-диамин) повышалась в большей степени, чем при использовании нефункционализированных трубок.

VIII. К вопросу о механизме упрочнения полимеров углеродными нанотрубками

При описании механических свойств композиционных материалов с низкой концентрацией наполнителя считается^{22, 24} справедливым правило смешения типа (3). Модуль композита E_c в этом случае выразится так

$$E_c = \eta E_t \varphi_t = E_m(1 - \varphi_t), \quad (8)$$

где коэффициент η учитывает характер распределения трубок в пространстве, E_t и E_m — модули Юнга УНТ и матрицы, φ_t — объемная доля наполнителя. При ориентационном хаосе $\eta = 0.2$.²⁵

Отсюда следует, что относительное приращение модуля пропорционально объемной доле УНТ

$$\frac{E_c - E_m}{E_m} = \frac{\eta E_t - E_m}{E_m} \varphi_t. \quad (8a)$$

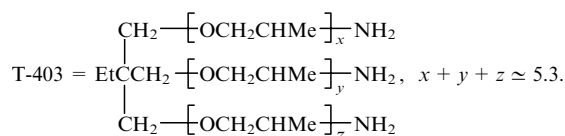
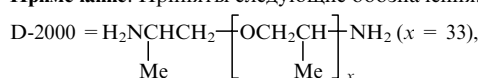
Формула (8a) показывает, что эффективность усиления тем выше, чем больше разность $\eta E_t - E_m$. Другими словами, чем жестче матрица, тем ниже эффективность, что согласуется с данными работ^{108, 136} (см. рис. 8). Однако это согласие сугубо качественное. Действительно, если $E_m = 2.5$ ГПа, как в работе¹⁰⁸, то при E_t порядка 1 ТПа и $\eta \approx 0.2$ разность далека от нуля, хотя при этом усиление отсутствует (см. рис. 8). Более того, если попытаться вычислить, пользуясь формулой (8) и данными работы¹³⁶, модуль Юнга однослойных УНТ (1 мас. %), то получим в низко модульной матрице значения E_t , по крайней мере, на три порядка ниже, чем можно было ожидать (табл. 12). В то же время для высоко модульного композита получен разумный результат (456 ГПа).

Вместе с тем для обеих систем наблюдается качественное соответствие: значение модуля у нефункционализированных трубок значительно меньше, чем у функционализированных,

Таблица 12. Расчетные значения модулей УНТ по данным работы¹³⁶.

Система	E_m , МПа	E_t , ГПа
<i>Матрица — ДГЭБА/D-2000</i>		
Матрица	1.89	—
Чистые УНТ	1.97	0.042
Функционализированные УНТ	2.41	0.262
<i>Матрица — ДГЭБА/T-403</i>		
Матрица	2161	—
Чистые УНТ	2166	5
Функционализированные УНТ	2250	456

Примечание. Приняты следующие обозначения:



что свидетельствует о худшей передаче напряжения от матрицы к УНТ.

В работе¹³⁶ использовали многослойные УНТ диаметром от 30 до 50 нм и длиной от 1 до 5 мкм, так что критическая концентрация, определенная по формуле (6), должна быть много выше 1% — значения, приведенного в рассматриваемой публикации. Следовательно, можно было ожидать, что в данных системах трубки не агрегированы. Результаты работы¹³⁷ показали, что критерий (6) не является достаточным. Действительно, при длине 1.2 мкм и диаметре 16.6 нм агломерация многослойных УНТ должна происходить при их объемной доле > 0.11 . Однако линейный рост модуля ограничен концентрацией ~ 0.001 мас. %. С увеличением концентрации эта закономерность нарушается. Принято считать, что в линейной области действуют индивидуальные трубки, в нелинейной — их агрегаты. По видимому, ограниченность критерия (6) обусловлена тем, что теория Флори⁸⁰ учитывает фактор исключенного объема, но пренебрегает взаимным энергетическим притяжением стержней (трубок).

Таким образом, корректность правила смешения можно проверить только при самых низких концентрациях УНТ ($< 0.1\%$). К сожалению, в литературе таких данных для эпоксидных композитов практически нет. Поэтому рассмотрим результаты, полученные в исследовании¹²⁹ (табл. 13).

Расчетные значения модуля E_t убывают с повышением концентрации УНТ. Формула (8a), по которой вычисляли E_t , не учитывает возможности агломерации трубок. В противном случае, если базироваться на представлении о том, что модуль композита пропорционален поверхности наполнителя, а не его объемной доле, уменьшение E_t с концентрацией можно приписать росту эффективного диаметра агрегатов, следовательно, уменьшению поверхности. В случае однослойных УНТ агломерация наиболее сильная: энергия связывания трубок между собой тем больше, чем меньше их диаметр.¹³⁸ Функционализация, с одной стороны, способствует диспергированию, с другой — обеспечивает эффектив-

Таблица 13. Расчетные значения модуля E_t (по данным работы ¹²⁹).

УНТ	Концентрация, мас. %	E_c , ГПа	E_t , ГПа
Однослойные УНТ ^a	0.5	2.3	300
Однослойные функционализированные УНТ ^a	0.5	2.5	500
Однослойные УНТ	0.05	2.68	833
	0.1	2.69	473
	0.3	2.81	368
Двуслойные УНТ	0.1	2.785	945
	0.3	2.885	490
	0.5	2.79	204
Двуслойные amino-функционализированные УНТ	0.1	2.61	68
	0.3	2.94	588
	0.5	2.98	392
Многослойные УНТ	0.1	2.78	918
	0.3	2.765	290
	0.5	2.61	23
Многослойные amino-функционализированные УНТ	0.1	2.88	1439
	0.3	2.82	380
	0.5	2.82	221

^a По данным работы ¹²⁸.

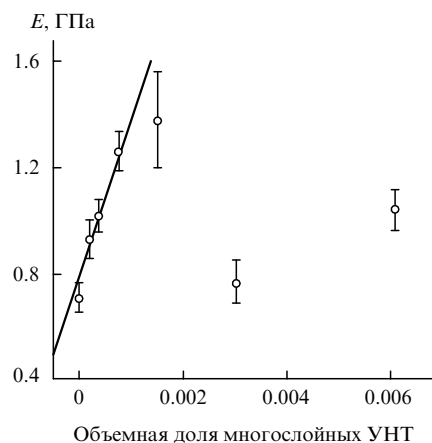
ность передачи напряжения от матрицы к наполнителю. Поэтому соответствующие значения E_t возрастают.

Процесс формирования матрицы неминуемо сопровождается фазовым распадом, стимулированным химической реакцией.^{139, 140} Действительно, анализ спектров КР однослойных УНТ показал,¹³² что степень их дисперсности в композите уменьшается в ряду: модифицированные группами COOH > немодифицированные > модифицированные эфирами. В исходном связующем наибольшей дисперсностью обладают последние УНТ. Следовательно, процесс отверждения сопровождается ростом степени агрегирования УНТ, по существу, локальным фазовым распадом.

Вместе с тем обращают на себя внимание большие значения E_t , полученные для двух- и многослойных трубок при их концентрации 0.1 мас. %: в свободном виде такие трубки характеризуются модулем Юнга порядка 20–600 ГПа. По-видимому, впервые этот факт отметил Баи.¹⁴¹ Согласно его расчетам, величина E_t составляла 2.21 и 1.21 ТПа при объемной доле многослойных УНТ 0.0025 и 0.005 соответственно в матрице, полученной путем отверждения ДГЭБА триэтилентетраминном.

Аналогичные факты отмечены и для ряда других полимерных композитов. Например, на основании приведенных на рис. 19 данных расчет по формуле (8a) дает $E_t \approx 3$ ТПа — для многослойных УНТ слишком большое значение. Отсюда следует, что даже в той области концентраций, где с большой вероятностью УНТ индивидуализированы (разделены), простое правило смешения не работает.

Трудностями, с которыми сталкиваются исследователи при интерпретации эффекта упрочнения полимеров с применением УНТ в рамках классических представлений,^{6, 22} обусловлено появление термина «псевдоусиление» (pseudo-reinforcement).²⁵ Его смысл заключается в том, что физически трубки не столько армируют, сколько модифицируют матрицу. Выше мы обсуждали проблему влияния УНТ на процесс отверждения матрицы. Несомненным свидетельством зависимости структуры эпоксидной сетки от наполнителя

**Рис. 19.** Зависимость модуля Юнга композита с полиэтиленовой матрицей от концентрации многослойных УНТ.¹³⁷

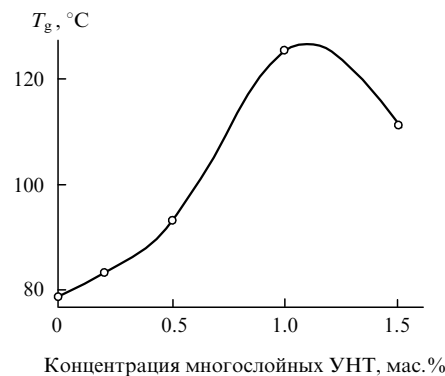
служат данные работы ¹³⁴, представленные на рис. 20: в интервале концентраций от 0 до ~0.75 мас. % многослойных УНТ, функционализированных амином, температура стеклования композита растет более чем на 20°.

В случае композитов на основе полукристаллических полимеров трубки выступают в качестве центров кристаллизации, изменяя скорость и предельную степень последней.⁵ Колеман с соавт.¹⁴² показал, что степень кристалличности (n) поливинилового спирта увеличивается с ростом концентрации многослойных УНТ в соответствии с уравнением

$$n = \varphi_t \left(\frac{b^2}{r^2} + 2 \frac{b}{r} \right) + n_0,$$

где φ_t и r — объемная доля и радиус УНТ, b — толщина кристаллического слоя матрицы, примыкающего к трубке, n_0 — исходная степень кристалличности полимера. При сравнении с данными эксперимента получено $b/r \approx 2.77$, т.е. при диаметре многослойной УНТ 15 нм параметр b составляет 21 нм. Такое большое значение свидетельствует о существенном дальнем действии трубок как центров кристаллизации.

Из зависимости модуля Юнга композита от концентрации многослойных УНТ авторы статьи ¹⁴², пользуясь прави-

**Рис. 20.** Зависимость температуры стеклования эпоксидного композита от концентрации многослойных УНТ.¹³⁴

лом смещения, получили $\eta E_t \approx 2$ ТПа. Отметим, что при более низкомолекулярной матрице (например, из хлорированного полипропилена) $\eta E_t \approx 0.19$ ТПа. В таком случае «обволакивающий» трубку слой толщиной 16 нм был образован путем прививки хлорированного полипропилена на УНТ, функционализированные литием.

С учетом этих фактов был сделан вывод,¹⁴² что классические теории, развитые для волокнистых композиционных материалов, не применимы при использовании УНТ в качестве усиливающих наполнителей. Вместе с тем авторами предпринята попытка использовать стандартный подход для описания полученных результатов по прочности на растяжение.

Если исходить из уравнения[§]

$$\sigma_c = \left(\frac{l\tau}{d} - \sigma_t \right) \varphi_t + \sigma_m,$$

где σ_c , σ_t и σ_m — прочности соответственно композита, трубки и матрицы; τ — напряжение сдвига граничного слоя между трубкой и матрицей, причем

$$\sigma_t = \frac{2l_{cr}\tau}{d},$$

то получается слишком большое значение для τ , а именно 350 МПа. Прямые эксперименты показали, что разрушение происходит не по границе трубка–матрица, а УНТ «выдираются» из композита, окруженные слоем, толщина которого примерно равна b . С учетом этого расчетное значение τ понижается до ~ 180 МПа; для ковалентно не связанных систем такое значение великовато. Очевидно, что физически адекватная модель усиления полимеров углеродными нанотрубками должна учитывать структуру, свойства и, в конце концов, роль приповерхностного слоя матрицы.

* * *

Как и в общем случае полимерных композиционных материалов, для получения максимального эффекта упрочнения эпоксидных полимеров с использованием УНТ требуется выполнять следующие условия:

- добиться максимально возможной степени диспергирования УНТ, сочетая химические и механические приемы;
- использовать трубки с максимально высоким аспектным отношением, причем за счет диаметра, а не длины, ибо чем длиннее трубки, тем труднее их диспергировать; вместе с тем при выборе диаметра и длины УНТ необходимо основываться на значении критической длины разрыва волокон при разрушении композита: необходимо, чтобы $l_t \gg l_{cr}$;
- следует отдавать предпочтение УНТ с минимальной искривленностью;
- функционализировать УНТ с целью максимально возможного упрочнения межфазного слоя; при этом

§ Данное уравнение относится к композитам с однонаправленными сплошными волокнами. Для трубок Вагнером¹⁴³ введено уточнение:

$$\sigma_t = \frac{2l_{cr}\tau}{D} \left(1 - \frac{d^2}{D^2} \right)^{-1},$$

где d и D — соответственно внутренний и внешний диаметры трубки.

необходимо учитывать особенности процесса отверждения матрицы.

При выборе концентрации УНТ следует руководствоваться условиями оптимизации таких величин как модуль Юнга, прочность и удлинение. Как было показано выше, наилучшие показатели получают при достаточно низких наполнениях. Следует заметить, что данных по концентрациям УНТ < 0.1 мас.% для эпоксидных композитов крайне мало, так что об оптимуме в этом случае говорить не приходится.

Литература

1. P.M.Ajayan, L.S.Schadler, C.Giannaris, A.Rubio. *Adv. Mater.*, **12**, 750 (2000)
2. O.Breuer, U.Sundararaj. *Polym. Compos.*, **25**, 630 (2004)
3. J.N.Coleman, U.Khan, Y.K.Gun'ko. *Adv. Mater.*, **18**, 689 (2006)
4. B.Fiedler, F.H.Gojny, M.H.G.Wichmann, M.C.M.Nolte, K.Schulte. *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 3115 (2006)
5. J.Njuguna, K.Pielichowski, S.Desai. *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 947 (2008)
6. J.-R.Xiao, J.W.Gillespie Jr. *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 1051 (2006)
7. Z.Spitalsky, D.Tasis, K.Papagelis, C.Galiotis. *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 357 (2010)
8. Э.Р.Бадамшина, М.П.Гафуров, Я.И.Эстрин. *Успехи химии*, **79**, 1027 (2010) [*Russ. Chem. Rev.*, **79**, 945 (2010)]
9. E.T.Thostenson, Z.Ren, T.-W.Chou. *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899 (2001)
10. M.Moniruzzaman, K.I.Winey. *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006)
11. N.G.Sahoo, S.Rana, J.W.Cho, L.Li, S.H.Chan. *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837 (2010)
12. S.Rana, R.Alagirusamy, M.Joshi. *J. Reinforc. Plast. Compos.*, **8**, 461 (2009)
13. А.М.Пакен. *Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы*. Госхимиздат, Ленинград, 1962
14. Х.Ли, К.Невилл. *Справочное руководство по эпоксидным смолам*. Энергия, Москва, 1973
15. В.Г.Хозин. *Усиление эпоксидных полимеров*. Дом печати, Казань, 2004
16. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1979
17. Б.А.Розенберг, Э.Ф.Олейник. *Успехи химии*, **53**, 273 (1984) [*Russ. Chem. Rev.*, **53**, 164 (1984)]
18. P.Cullen, G.Zaffaroni. *Farb. Lack*, **109**, 20 (2003)
19. *Epoxy Resins and Composites IV. Advances in Polymer Sciences. Vol. 80.* (Ed. K.Dušek). Springer-Verlag, Berlin, 1986
20. К.Е.Перепелкин. *Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты*. Научные основы и технологии, Москва, 2009
21. Э.С.Зеленский, А.М.Куперман, Ю.А.Горбаткина, В.Г.Иванова-Мумжиева, А.А.Берлин. *Рос. хим. журн.*, **45** (2), 56 (2001)
22. Р.Кристенсен. *Введение в механику композитов*. Мир, Москва, 1982
23. H.Miyagawa, L.T.Drzal. *Polymer*, **45**, 5163 (2004)
24. C.Y.Hui, D.Shia. *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 774 (1998)
25. H.Krenchel. *Fibre Reinforcement*. Akademisk Forlag, Copenhagen, 1964
26. *Углеродные волокна*. Мир, Москва, 1987
27. A.Celzard, E.McRae, C.Deleuze, M.Dufort, G.Furdin, J.F.Maréché. *Phys. Rev. B*, **53**, 6209 (1996)
28. А.М.Нестеренко, Н.Ф.Колесник, Ю.С.Ахматов, В.И.Сухомлин, О.В.Пилюцкий. *Изв. АН СССР. Металлы*, (3), 12 (1982)
29. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)

30. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000) [*Russ. Chem. Rev.*, **69**, 35 (2000)]
31. П.Н.Дьячков. *Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения*. Бином, Москва, 2006
32. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
33. Р.М.Аяван. *Chem. Rev.*, **99**, 1787 (1999)
34. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 827 (2001)]
35. R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, W.A.de Heer. *Science*, **297**, 787 (2002)
36. C.Thomsen, S.Reich, J.Maultzsch. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **362**, 2337 (2004)
37. A.P.Ramirez. *Bell Labs Technic. J.*, **10**, 171 (2005)
38. В.В.Покропивный, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **77**, 899 (2008) [*Russ. Chem. Rev.*, **77**, 837 (2008)]
39. J.Bernholc, C.Brabec, M.Buongiorno Nardelli, A.Maiti, C.Roland, B.I.Yakobson. *Appl. Phys. A*, **67**, 39 (1998)
40. J.E.Fischer, H.Dai, A.Thess, R.Lee, N.M.Hanjani, D.L.Dehaas, R.E.Smalley. *Phys. Rev. B*, **55**, R4921 (1997)
41. J.Hone, M.C.Llaguno, M.J.Biercuk, A.T.Johnson, B.Batlogg, Z.Benes, J.E.Fischer. *Appl. Phys. A*, **74**, 339 (2002)
42. D.Tasis, N.Tagmatarchis, A.Bianco, M.Prato. *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006)
43. M.Panhuis, A.Maiti, A.B.Dalton, A.van den Noort, J.N.Coleman, B.McCarthy, W.J.Blau. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 478 (2003)
44. J.Zhang, J.K.Lee, Y.Wu, R.W.Murray. *Nano Lett.*, **3**, 403 (2003)
45. A.Hirsch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1853 (2002)
46. B.P.Grady. *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 247 (2010)
47. D.W.Schaefer, J.Zhao, J.M.Brown, D.P.Anderson, D.W.Tomlin. *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 369 (2003)
48. B.Lin, U.Sundararaj, P.Pötschke. *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 227 (2006)
49. Y.-L.Zhao, J.F.Stoddart. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1161 (2009)
50. Z.X.Jin, K.P.Pramoda, G.Q.Xu, H.G.Suat. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 271 (2002)
51. P.Liu. *Eur. Polym. J.*, **41**, 2693 (2005)
52. Q.Li, I.A.Kinloch, A.H.Windle. *Chem. Commun.*, 3283 (2005)
53. I.Cotiuga, F.Pichioni, U.S.Agarwal, D.Wouters, J.Loos, P.J.Lemstra. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1073 (2006)
54. R.Andrews, D.Jacques, M.Minot, T.Rantell. *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 395 (2002)
55. M.S.P.Shaffer, A.H.Windle. *Macromolecules*, **32**, 6864 (1999)
56. G.Hu, C.Zhao, S.Zhang, M.Yang, Z.Wang. *Polymer*, **47**, 480 (2006).
57. F.Du, R.C.Scogna, W.Zhou, S.Brand, J.E.Fischer, K.I.Winey. *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004)
58. P.Pötschke, M.Abdel-Goad, I.Alig, S.Dudkin, D.Lellinger. *Polymer*, **45**, 8863 (2004)
59. P.Pötschke, T.D.Fornes, D.R.Paul. *Polymer*, **43**, 3247 (2002)
60. D.S.Bangarusampanth, H.Ruckdäschel, V.Altstädt, J.K.W.Sandler, D.Garray, M.S.P.Shaffer. *Polymer*, **50**, 5803 (2009)
61. D.Wu, L.Wu, Y.Sun, M.Zhang. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 3137 (2007)
62. M.L.P.Ha, B.P.Grady, G.Lolli, D.E.Resasco, W.T.Ford. *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 446 (2007)
63. Z.Zhou, S.Wang, L.Lu, Y.Zhang, Y.Zhang. *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1861 (2007)
64. C.Liua, J.Zhanga, J.Hea, G.Hub. *Polymer*, **44**, 7529 (2003)
65. F.Chambon, H.H.Winter. *Polym. Bull.*, **13**, 499 (1985)
66. В.И.Иржак. *Успехи химии*, **74**, 1025 (2005) [*Russ. Chem. Rev.*, **74**, 937 (2005)]
67. I.A.Kinloch, S.A.Roberts, A.H.Windle. *Polymer*, **43**, 7483 (2002)
68. Ю.Г.Фролов. *Курс коллоидной химии*. Химия, Москва, 1989
69. C.-C.Teng, C.-C.M.Ma, Y.-W.Huang, S.-M.Yuen, C.-C.Weng, C.-H.Chen, S.-F.Su. *Composites, Part A*, **39**, 1869 (2008)
70. E.K.Hobbie, D.J.Fry. *J. Chem. Phys.*, **126**, 124907 (2007)
71. S.Abbasi, P.J.Carreau, A.Derdouri. *Polymer*, **51**, 922 (2010)
72. L.A.Hough, M.F.Islam, P.A.Janmey, A.G.Yodh. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 168102 (2004)
73. F.Du, J.E.Fischer, K.I.Winey. *Phys. Rev. B*, **72**, 121404 (2005)
74. H.Deng, R.Zhang, C.T.Reynolds, E.Bilotti, T.Peijs. *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, 749 (2009)
75. J.Li, P.C.Ma, W.S.Chow, C.K.To, B.Z.Tang, J.-K.Kim. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3207 (2007)
76. V.A.Davis, L.M.Ericson, A.N.G.Parra-Vasquez, H.Fan, Y.Wang, V.Prieto, J.A.Longoria, S.Ramesh, R.K.Saini, C.Kittrell, W.E.Billups, W.W.Adams, R.H.Hauge, R.E.Smalley, M.Pasquali. *Macromolecules*, **37**, 154 (2004)
77. A.Somoza, C.Sagui, C.Roland. *Phys. Rev. B*, **63**, 081403 (2001)
78. M.C.García-Gutiérrez, A.Nogales, D.R.Rueda, C.Domingo, J.V.García-Ramos, G.Broza, Z.Roslaniec, K.Schulte, R.J.Davies, T.A.Ezquerro. *Polymer*, **47**, 341 (2006)
79. P.J.Flory. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **234**, 60 (1956)
80. P.J.Flory. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **234**, 73 (1956)
81. W.Song, I.A.Kinloch, A.H.Windle. *Science*, **302**, 1363 (2003)
82. S.Barrau, P.Demont, A.Peigney, C.Laurent, C.Lacabanne. *Macromolecules*, **36**, 5187 (2003)
83. G.Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, London, 1985
84. A.Allaoui, S.Baia, H.M.Cheng, J.B.Bai. *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1993 (2002)
85. F.H.Gojny, M.H.G.Wichmann, B.Fiedler, I.A.Kinloch, W.Bauhofer, A.H.Windle, K.Schulte. *Polymer*, **47**, 2036 (2006)
86. P.R.Thakre, Y.Bisrat, D.C.Lagoudas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 191 (2010)
87. G.D.Seidel, D.C.Lagoudas. *J. Compos. Mater.*, **43**, 917 (2009)
88. S.Barrau, P.Demont, E.Perez, A.Peigney, C.Laurent, C.Lacabanne. *Macromolecules*, **36**, 9678 (2003)
89. M.B.Bryning, M.F.Islam, J.M.Kikkawa, A.G.Yodh. *Adv. Mater.*, **17**, 1186 (2005)
90. J.B.Bai, A.Allaoui. *Composites, Part A*, **34**, 689 (2003)
91. J.K.W.Sandler, J.E.Kirk, I.A.Kinloch, M.S.P.Shaffer, A.H.Windle. *Polymer*, **44**, 5893 (2003)
92. C.A.Martin, J.K.W.Sandler, M.S.P.Shaffer, M.-K.Schwarz, W.Bauhofer, K.Schulte, A.H.Windle. *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2309 (2004)
93. A.Moisala, Q.Li, I.A.Kinloch, A.H.Windle. *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1285 (2006)
94. P.C.Ma, J.-K.Kim, B.Z.Tang. *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2965 (2007)
95. Y.Geng, M.Y.Liu, J.Li, X.M.Shi, J.K.Kim. *Composites, Part A*, **39**, 1876 (2008)
96. L.Liu, K.C.Etika, K.-S.Liao, L.A.Hess, D.E.Bergbreiter, J.C.Grunlan. *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 627 (2009)
97. C.W.Nan, Z.Shi, Y.Lin. *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 666 (2003)
98. K.Yang, M.Gu, Y.Guo, X.Pan, G.Mu. *Carbon*, **47**, 1723 (2009)
99. C.-W.Nan, G.Liu, Y.Lin, M.Li. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3549 (2004)
100. D.A.Britz, A.N.Khlobystov. *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 637 (2006)
101. Z.Liang, J.Gou, C.Zhang, B.Wang, L.Kramer. *Mater. Sci. Eng., A*, **365**, 228 (2004)
102. D.Puglia, L.Valentini, J.M.Kenny. *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 452 (2003)
103. H.Xie, B.Liu, Z.Yuan, J.Shen, R.Cheng. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3701 (2004)
104. S.Sourour, M.R.Kamal. *Thermochim. Acta*, **14**, 41 (1976)
105. K.Tao, S.Yang, J.C.Grunlan, Y.-S.Kim, B.Dang, Y.Deng, R.L.Thomas, B.L.Wilson, X.Wei. *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5248 (2006)
106. T.Zhou, X.Wang, T.Wang. *Polym. Int.*, **58**, 445 (2009)
107. J.Bae, J.Jang, S.-H.Yoon. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2196 (2002)
108. L.Ci, J.B.Bai. *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 599 (2006)
109. X.-H.Zhang, Z.-H.Zhang, W.-J.Xu, F.-C.Chen, J.-R.Deng, X.Deng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1351 (2008)

110. Q.Zhao, H.D.Wagner. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **362**, 2407 (2004)
111. C.A.Cooper, R.J.Young, M.Halsall. *Composites, Part A*, **32**, 401 (2001)
112. K.-T.Lau, D.Hui. *Carbon*, **40**, 1605 (2002)
113. K.-T.Lau, S.-Q.Shi. *Carbon*, **40**, 2965 (2002)
114. G.S.Zhuang, G.X.Sui, Z.S.Sun, R.Yang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3664 (2006)
115. M.Moniruzzaman, F.Du, N.Romero, K.I.Winey. *Polymer*, **47**, 293 (2006)
116. J.D.Fidelus, E.Wiesel, F.H.Gojny, K.Schulte, H.D.Wagner. *Composites, Part A*, **36**, 1555 (2005)
117. X.Xu, M.M.Thwe, C.Sheerwood, K.Liao. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2833 (2002)
118. C.A.Cooper, S.R.Cohen, A.H.Barber, H.D.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3873 (2002)
119. M.Wong, M.Paramsothy, X.J.Xu, Y.Ren, S.Li, K.Liao. *Polymer*, **44**, 7757 (2003)
120. J.Gou, B.Minaie, B.Wang, Z.Liang, C.Zhang. *Compos. Mater. Sci.*, **31**, 225 (2004)
121. Z.Špitalský, L.Matějka, M.Šlouf, E.N.Konyushenko, J.Kovářová, J.Zemek, J.Kotek. *Polym. Compos.*, **30**, 1378 (2009)
122. B.I.Kharisov, O.V.Kharissova, H.L.Gutierrez, U.O.Méndez. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 572 (2009)
123. S.J.V.Frankland, A.Caglar, D.W.Brenner, M.Griebel. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3046 (2002)
124. N.G.Sahoo, H.K.F.Cheng, L.Li, S.H.Chan, Z.Judeh, J.Zhao. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3962 (2009)
125. W.J.Choi, R.L.Powell, D.S.Kim. *Polym. Compos.*, **30**, 415 (2009)
126. J.Byun, D.S.Kim. *Polym. Compos.*, **31**, 1449 (2010)
127. J.Zhu, H.Peng, F.Rodriguez-Macias, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku, A.M.Imam, K.Lazano, E.V.Barrera. *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 643 (2004)
128. S.Wang, R.Liang, B.Wang, C.Zhang. *Polym. Compos.*, **30**, 1050 (2009)
129. F.H.Gojny, M.H.G.Wichmann, B.Fiedler, K.Schulte. *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2300 (2005)
130. M.Cadek, J.N.Coleman, K.P.Ryan, V.Nicolosi, G.Bister, A.Fonseca, J.B.Nagy, K.Szostak, F.Béguin, W.J.Blau. *Nano Lett.*, **4**, 353 (2004)
131. J.-P.Salvetat, G.A.D.Briggs, J.-M.Bonard, R.R.Bacsa, A.J.Kulik, T.Stöckli, N.A.Burnham, L.Forró. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 944 (1999)
132. M.L.Auad, M.A.Mosiewicki, C.Uzunpinar, R.J.J.Williams. *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 183 (2010)
133. T.Feng, X.Chen, J.Chen, F.Xue. *Mater. Sci. Eng. A*, **492**, 236 (2008)
134. J.Wang, Z.Fang, A.Gu, L.Xu, F.Liu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 97 (2006)
135. J.Zhu, J.D.Kim, H.Peng, J.L.Margrave, V.N.Khabashesku, E.V.Barrera. *Nano Lett.*, **3**, 1107 (2003)
136. L.Liu, H.D.Wagner. *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1861 (2005)
137. D.Blond, V.Barron, M.Ruether, K.P.Ryan, V.Nicolosi, W.J.Blau, J.N.Coleman. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1608 (2006)
138. J.Wang, Z.Jin, J.Cheng, Y.Li. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8132 (2009)
139. *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization and Properties*. (Eds B.A.Rozenberg, G.M.Sigalov). Taylor and Francis, London; New York, 2002
140. С.М.Межиковский, В.И.Иржак. *Химическая физика отверждения олигомеров*. Наука, Москва, 2008
141. J.B.Bai. *Carbon*, **41**, 1309 (2003)
142. J.N.Coleman, M.Cadek, R.Blake, V.Nicolosi, K.P.Ryan, C.Belton, A.Fonseca, J.B.Nagy, Y.K.Gun'ko, W.J.Blau. *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 791 (2004)
143. H.D.Wagner. *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 57 (2002)

EPOXIDE COMPOSITE MATERIALS WITH CARBON NANOTUBES

V.I.Irzhak

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation,

Fax +7(496)515-3244

Formation methods and physical properties of the epoxide composite materials reinforced by carbon nanotubes are considered. An analogy is drawn between the relaxation properties of these nanotubes and macromolecules. The concentration dependences of the electrical conductivity of the epoxide polymers filled by single-walled and multi-walled carbon nanotubes are discussed. The modern views on the mechanism of reinforcement of polymers by nanotubes are outlined.

Bibliography — 143 references.

Received 16th November 2010

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.

Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 04.08.11. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.

Усл. п. л. 13.0. Уч.-изд. л. 13.5. Тираж 330 экз. Заказ 3484.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»

121099 Москва, Шубинский пер., 6.