

# МОДИФИКАЦИЯ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Р.Р. Хакимов, В.П. Бервено, Т.В. Толмачева

*Исследовали влияние добавки углеродных нанотрубок (УНТ) на вязкость низкотемпературных, среднетемпературных и высокотемпературных каменноугольных пеков. Модификация пека УНТ уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не повышает вязкость, не уменьшает температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углерод-углеродных композитах.*

*Ключевые слова: углеродные нанотрубки, каменноугольный пек, вязкость, энергия активации вязкого течения.*

Наночастицы, в том числе углеродные нанотрубки, имеют огромный потенциал для улучшения свойства композитов. При допировании ими связующих композитов улучшаются физико-механические характеристики, электро- и теплопроводность, термическая стабильность изделий [1-6].

Наночастицы имеют склонность к образованию агломератов, которые могут уменьшить прочность композита. Значительное межмолекулярное взаимодействие затрудняет разделение нанотрубок на отдельные частицы во время смешивания со связующим. Неполное диспергирование и распределение в матрице углеродных наночастиц сопровождается снижением прочности композитов. П. М. Ааян (Ажауан, 1994) сообщал о полимерных композитах с углеродными нанотрубками. Каменноугольный пек также армировали углеродными нанотрубками [7].

Цель работы – анализ изменения вязкости каменноугольного пека - связующего углерод-углеродных композитов при допировании его углеродными нанотрубками.

Допировали пек углеродными нанотрубками "Таунит М".

Каменноугольный пек представляет собой смесь широкого спектра ароматических углеводородов, содержащих незначительную часть линейных алифатических боковых цепочек [8].

Пек при нагревании выше температуры размягчения (ТР) ведет себя как термопластичной материал, который размягчается и течет. Вязкость, текучесть расплава определяют формование и вытяжку пекового волокна [9, 10], а также способность пропитывать армирующие наполнители в композиционных материалах.

Влияние допирования пека Таунитом изучали по температурным зависимостям вязкости низкотемпературных каменноуголь-

ных пеков - чистых и модифицированных нанотрубками. Пек связующее получали из каменноугольного пека путём растворения исходного пека в поглотительном масле с последующим отделением твёрдых частиц фугованием и фильтрацией. Лёгкие фракции пека и растворитель отгоняли в вакуумном тонкоплёночном испарителе. Завершение процесса отгонки контролировали по значению Тр микрообразцов пека, отобранных из тонкоплёночного испарителя.

Характеристики пеков представлены в Таблице 1.

Реологические свойства пеков изучали вискозиметром «РЕОТЕСТ-2» на конусопластинчатом измерительном устройстве. Элементный состав определяли по данным энергодисперсионной спектрометрической системы (EDS) JED 2300 - приставки к сканирующему электронному микроскопу JEOL JSM 6390 LA. Температуру размягчения определяли с использованием метода «Кольцо-стержень» по ГОСТ-9950-83.

Каменноугольный пек может находиться в различных структурно-реологических состояниях в зависимости от температуры. На рисунке 1 видно, как изменяется динамическая вязкость различных каменноугольных пеков при увеличении температуры.

Во всех случаях снижение вязкости обусловлено размягчением пека. В процессе перехода пеков из исходного стеклообразного состояния в жидко-текучее, при увеличении температуры, происходят структурные изменения, связанные с ослаблением межмолекулярных связей надмолекулярных структур. Увеличение вязкости при температуре выше 440 - 520°C обусловлено процессами термополиконденсации с увеличением средней молекулярной массы, в том числе с образованием мезофазы.

Таблица 1

Характеристики каменноугольных пеков

Пек	Температура размягчения, °С	$\alpha_1$ -фракция, %	Выход летучих веществ, %	Коксовый остаток, %
ПС-1	66	0,1	63,63	50,22
ПС-1М	69	0,2	62,70	51,46
ПС-2-1	133	0,8	49,73	64,10
ПС-2М-1	137	1,4	-	62,46
ПС-3	197	2,0	39,72	70,71
ПС-3М	200	4,4	-	71,63

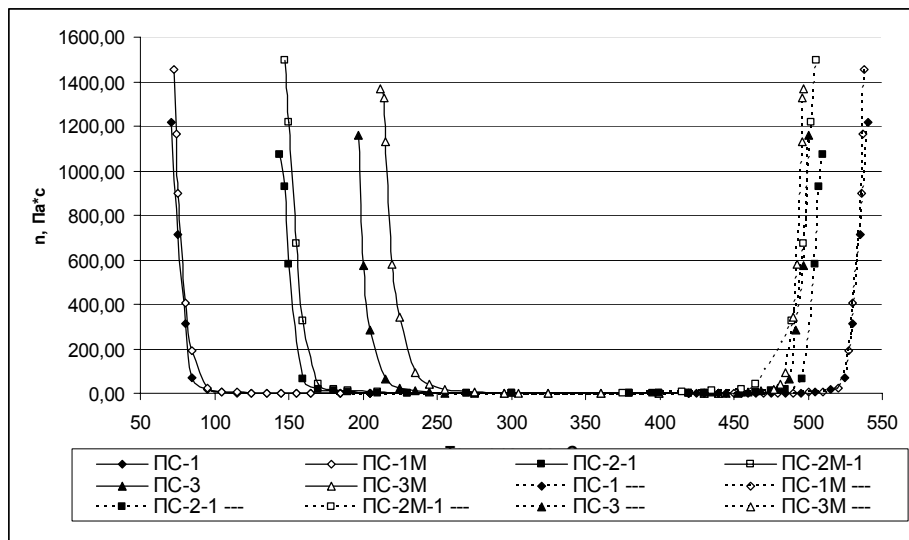


Рисунок 1. Динамическая вязкость различных каменноугольных пеков в зависимости температуры.

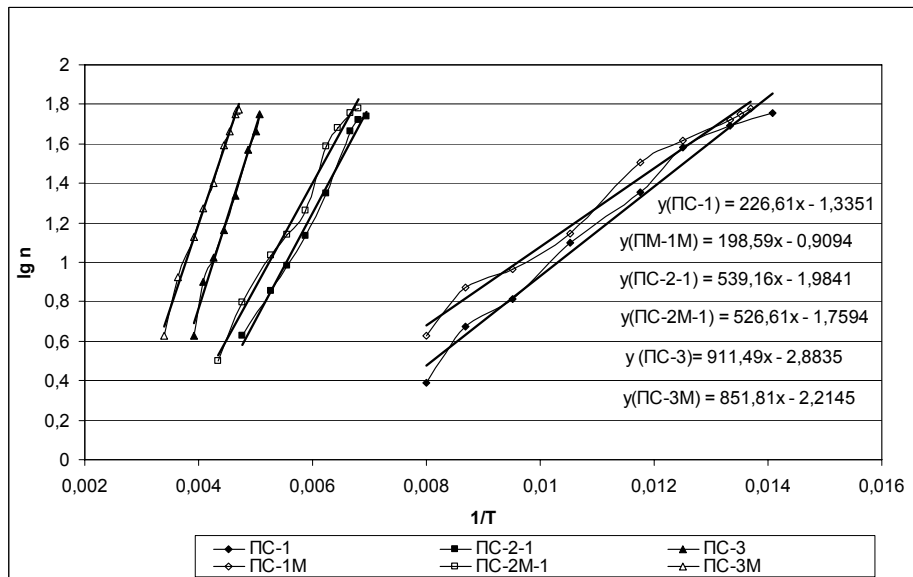


Рисунок 2. Зависимость логарифма вязкости пеков от обратной температуры на начальном участке.

Как видно из рисунка 2, зависимость логарифма вязкости от обратной температуры линейна. Расчётные значения эффективной энергии активации вязкого течения для каждого исследуемого пека приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энергии активации вязкого течения на начальном участке ( $E_a$ )

Пек	Температура размягчения, °С	$E_a$ , кДж/моль
ПС-1	66	49,73
ПС-1М	69	43,58
ПС-2-1	133	118,32
ПС-2М-1	137	115,57
ПС-3	193	200,04
ПС-3М	200	186,94

Энергия активации вязкого течения у модифицированных пеков ниже, чем у немодифицированных, несмотря на то, что их температура размягчения несколько выше. Это объясняется изменением условной вязкого течения связующего при повышении температуры в связи с участием в нем образующихся структурных составляющих пека и углеродных нанотрубок.

### ВЫВОДЫ

Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующего материала

уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не повышает вязкость, не уменьшает температурный диапазон вязкотекучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углерод-углеродных композитах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hepburn C. Polyurethane Elastomer, Applied Science Publishers, London, 1982.
2. Calvert P. // Nature, 1999, 399, 210.
3. M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, Adv. Mater., 1999, 11, 937.
4. H. Xia, Q. Wang and G. Qiu, Chem. Mater., 2003, 15, 3879.
5. T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Awad, W. Harris and J. Douglas, Macromol. Rapid Commun., 2002, 23, 761.
6. S.H. Qin, D.Q. Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera // J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 170.
7. Andrews, R., Jacques, D., Rao, M., Rantell, T., Derbyshire, F., Chen, Y., Chen, J., & Haddon, R. (2003). Nanotube Nanocomposites Carbon Fibers. Applied Physics Letters, 75, 9, 1329-1331.
8. Lewis 1C (1984) Journal de Chimie Physique 81:751
9. Каменноугольный пек/ В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. –М.: Металлургия. 1981. - 210с.
10. Fitzer E., Manocha L.M. (1998) - Carbon reinforcements and carbon/carbon composites / Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. p.29.