



Научная статья
05.16.09 – Материаловедение (по отраслям) (технические науки)
05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов (технические науки)
УДК 678. 620.3
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.034

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «DG ANALYZER»

Алеся Андреевна Коркина¹, Петрук Евгений Викторович²,
Гулмадов Ифтихор Ибрахимович³, Ананьева Елена Сергеевна⁴

^{1, 3, 4} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

¹ alesia.markova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4887-1679>

² petruk_evgeniy@mail.ru

³ gulmadov-ii@mail.ru

⁴ eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

Аннотация. Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают интересным набором свойств, которые позволяют использовать их для широкого спектра потенциальных применений в жидких суспензиях, растворах полимеров, расплавах полимеров и полимерных композитах. Их необычные свойства включают высокие модули упругости, высокие коэффициенты упругости, отличную тепловую и электрическую проводимость, а также магнитные свойства. Важными задачами для разработки приложений для этих уникальных материалов являются: равномерная и воспроизводимая дисперсия; устойчивая ориентация этих твердых частиц в жидкой и расплавленной фазах. Процессы производства углеродных нанотрубок часто приводят к образованию смесей твердых морфологий, которые механически запутаны или которые самоассоциируются в агрегаты. Запутанные или агрегированные частицы часто необходимо диспергировать в жидкие суспензии, чтобы получить материалы, обладающие уникальными механическими характеристиками.

В данной статье рассматривается влияние измельчения, ультразвука на характер распределения углеродных нанотрубок и их взаимодействия в жидкой фазе. Предложен экспресс-метод оценки степени диспергируемости и ориентацию УНТ в вязкой среде с применением программного обеспечения для анализа изображений «DG Analyzer».

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, эпоксидные смолы, нанокompозиты, стабильность дисперсии, ориентация, анализ изображения, равномерность распределения

Для цитирования: Коркина А. А., Петрук Е. В., Гулмадов И. И., Ананьева Е. С. Анализ распределения углеродных нанотрубок в объеме полимерного связующего с применением программного комплекса «DG Analyzer» // Ползуновский вестник. 2021. № 2. С. 239–245. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.034.

Original article

CARBON NANOTUBE DISTRIBUTION ANALYSIS IN THE VOLUME OF THE POLYMER BINDER USING THE SOFTWARE PACKAGE «DG ANALYZER»

Alesya A. Korkina¹, Evgeny V. Petruk², Iftikhor I. Gulmadov³,
Elena S. Anan'eva⁴

^{1, 3, 4} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

¹ alesia.markova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4887-1679>

² petruk_evgeniy@mail.ru

³ gulmadov-ii@mail.ru

⁴ eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

Abstract. Carbon nanotubes (CNTs) have an interesting set of properties that position them for a wide variety of potential applications in liquid suspensions, polymer solutions, polymer melts, and polymer composites. Their unusual properties include high moduli of elasticity, high aspect ratios, excellent thermal and electrical conductivities, and magnetic properties. Important challenges to developing applications for these unique materials include uniform and reproducible dispersion and orientation of these solids in liquid and melt phases. Production processes for carbon nanotubes often produce mixtures of solid morphologies that are mechanically entangled or that self-associate into aggregates. Entangled or aggregated nanoparticles often need to be dispersed into fluid suspensions in order to develop materials that have unique mechanical characteristics.

This paper reviews the effects of milling, ultrasonication, on the distribution of carbon nanotubes and their interactions in the liquid phase. An express method for estimating the degree of dispersibility and orientation of CNTs in a viscous medium using the image analysis software "DG Analyzer" proposed.

Keywords: carbon nanotubes, epoxy resins, nanocomposites, dispersion stability, orientation, image analysis, uniformity of distribution

For citation: Korkina, A. A., Petruk, E. V., Gulmadov, I. I. & Anan'eva, E. S. (2021). Carbon nanotube distribution analysis in the volume of the polymer binder using the software package «DG Analyzer». *Polzunovskiy vestnik*, (2), 239-245. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.034.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают такими уникальными свойствами, как большая удельная поверхность (до 1000 м²/г), размер нанометрового диапазона, высокое аспектное соотношение (более 100) хемо- и термостабильность, высокая прочность, жесткость и электропроводность. Набор данных характеристик открывает широкие перспективы для их использования в инновационных областях науки и технологии, в том числе при производстве конструкционных композиционных материалов [1–7].

Модификация УНТ является одним из перспективных методов улучшения свойств полимерных армированных композиционных материалов [3–7]. Однако высокая удельная

поверхность УНТ обуславливает их склонность к агрегированию, при этом размер агрегатов может достигать нескольких микронов, что приводит к достижению обратных эффектов от модификации – к крупномасштабному разупорядочению структуры полимеров и, соответственно, к существенному снижению их механических характеристик, в первую очередь, модуля упругости, по сравнению с характеристиками, прогнозируемыми моделями.

Теоретически и экспериментально обосновано [9–11], что на эффективность модификации существенное влияние оказывает равномерность распределения УНТ по объему полимера и размер агрегатов УНТ (распределение агрегатов по размерам). Эти факторы

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «DG ANALYZER»

обуславливают механизм упрочнения, распределение полей напряжений, условия зарождения и развития структурной поврежденности. На рисунке 1 представлены модели возможного распределения агрегатов УНТ в объеме полимерного связующего [9].

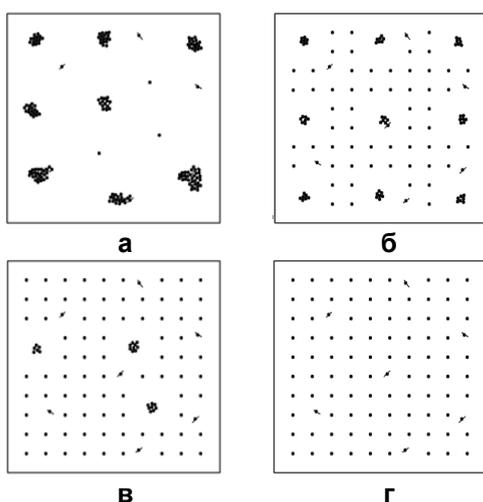


Рисунок 1 – Варианты распределения УНТ в объеме полимерного связующего: а – крупные агрегаты; б – небольшие агрегаты и «единичные» пучки; в – «единичные» пучки и агрегаты средних размеров; г – «единичные» пучки

Figure 1 - Variants of CNT distribution in the volume of a polymer binder: а - large aggregates; б - small aggregates and "single" beams; в - "single" beams and agglomerates of medium size; г - "single" beams

Одними из распространенных методов характеристики структуры и морфологии продольных и поперечных срезов, полученных композиционных материалов, являются методы сканирующей и электронной микроскопии. Данное исследование требует наличие специального оборудования – электронных сканирующих, просвечивающих и других микроскопов, для получения высококачественных электронно-микроскопических изображений нанообъектов. На рисунке 2 представлено изображение агрегатов УНТ в объеме модельной высоковязкой матрицы.

Однако на практике при разработке технологических операций по интенсификации процессов диспергирования и распределения УНТ в объеме полимеров появляется необходимость использования экспресс метода для анализа качества диспергирования и геометрии распределения частиц УНТ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были выбраны УНТ (SWCNT TUBALL™) производства компании Ocsial (г. Новосибирск) (рисунок 3), удельная площадь поверхности которых 800–1600 м²/г, первичный диаметр 1,6–2,0 нм [7].

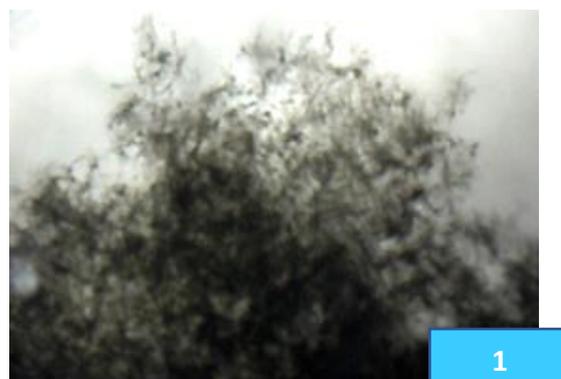


Рисунок 2 – Агломераты УНТ в модельной матрице

Figure 2 - CNT agglomerates in the model matrix

Среда, в которой производили диспергирование – эпоксидное связующее на основе смолы ЭД-22 и ангидридного отвердителя (Изо-МТГФА).

Для оценки структурных параметров распределения УНТ в объеме полимера, получения изображения с распределением частиц по размерам, оценки изменения формы УНТ и их ориентации применили «DG Analyzer» – программное обеспечение для анализа изображений.

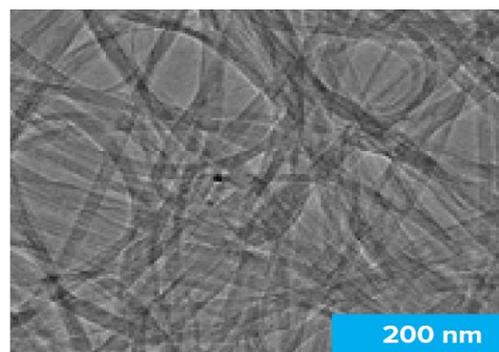


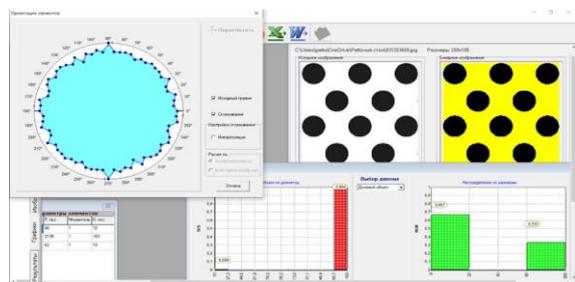
Рисунок 3 – ТЭМ изображение SWCNT TUBALL™ [7]

Figure 3 - TEM image SWCNT TUBALL™ [7]

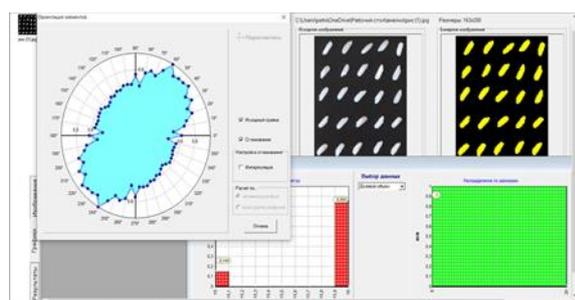
Программа бинаризирует изображение, т. е. конвертирует исходное изображение в черно-белое, выставляет четкий порог светлых и темных участков исследуемого изображения от фонового пространства и фильтрации шумов, что позволяет получить значения

относительного количества белых пикселей, периметра и площади микроструктурных элементов, средних приведенных диаметров элементов, выявить ориентированность светлых участков. Результаты обработки изображений выводятся в численном и графическом виде.

Для получения характерных распределений и ориентации наполнителей в объеме связующего использовались модели эквивалентных сфер («клубки» – агломераты волокон) и вытянутых частиц (вытянутые пучки волокон).



а



б

Рисунок 4 – Распределение наполнителей в модельных системах: а – эквивалентные сферы; б – вытянутые частицы

Figure 4 - Distribution of fillers in model systems: a - equivalent spheres; b - elongated particles

На рисунке 4 представлены варианты ориентации модельных систем. При равномерном распределении агломератов, которые мы можем вписать в радиус описываемой сферы, наблюдается равноосное распределение в объеме и максимальная площадь перекрытия среза с возрастанием степени наполнения.

При введении вытянутых частиц (ориентированных пучков волокон) появляется преимущественное направление ориентации в плоскости среза. Таким образом, можно предположить, что при диспергировании во время интенсивного перемешивания компонентов может происходить разделение комков агломератов на отдельные ориентированные пучки волокон.

Если в процессе смешения происходит диспергирование УНТ, то размер, распределение и форма агломератов УНТ становится

отличной от первоначальной. Это предопределяет произвольный характер распределения в объеме УНТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментально установлено, что в результате диспергирования изменяется объемное содержание УНТ в связующем при уменьшении размеров агломератов. На рисунке 5 представлено распределение УНТ в объеме связующего до и после механического диспергирования.

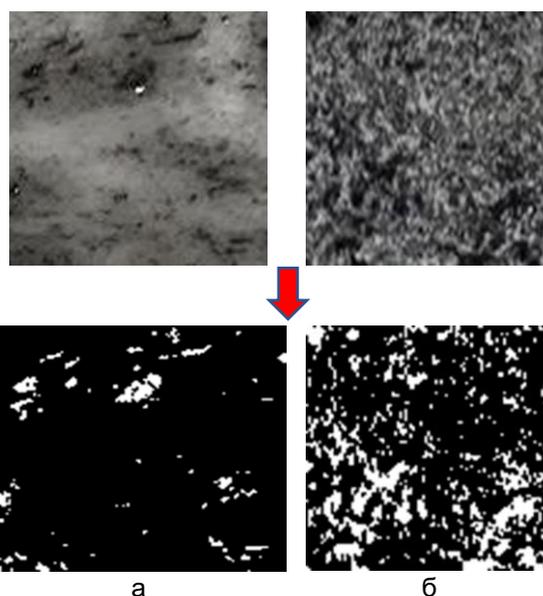


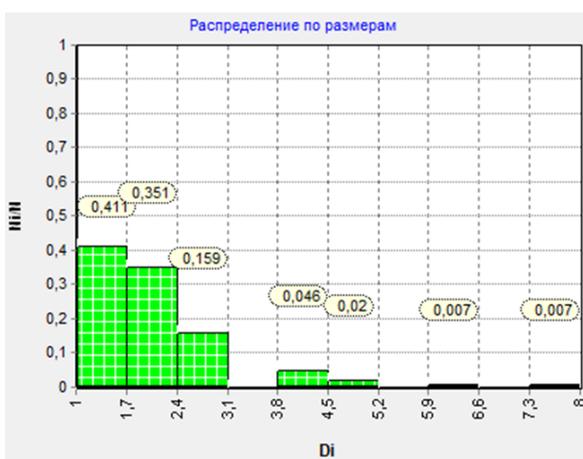
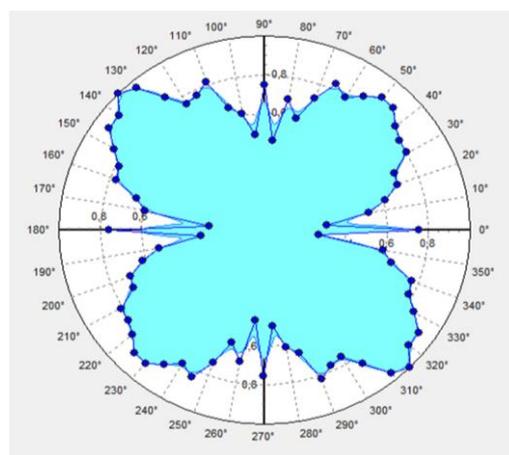
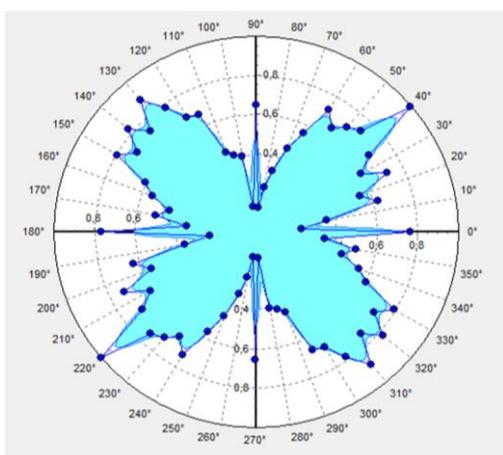
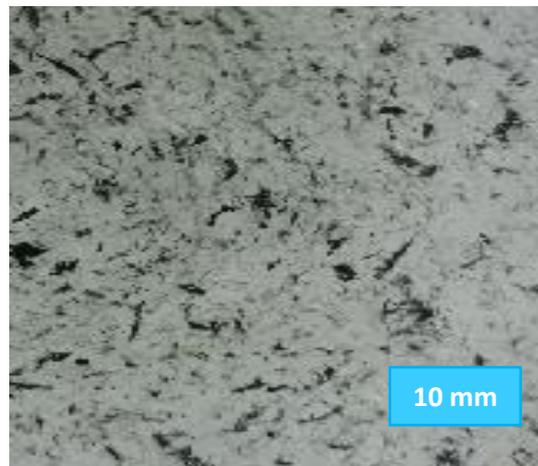
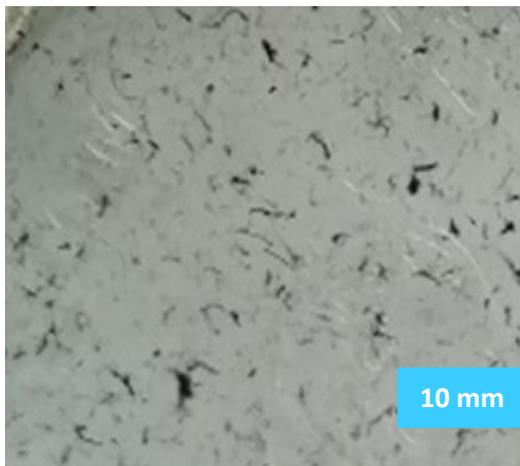
Рисунок 5 – Распределение УНТ в эпоксидном связующем: а – до диспергирования; б – после диспергирования

Figure 5 - Distribution of CNTs in the epoxy binder: a - before dispersion; b - after dispersion

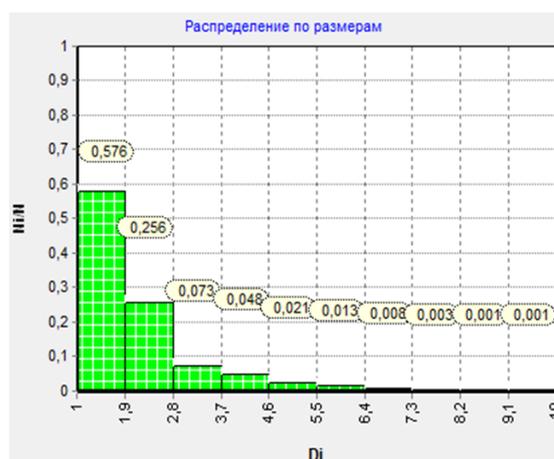
Анализ изображений «DG Analyzer» позволил получить структурные параметры наполненной системы. Так, количество «пучков» до и после диспергирования (масса навески 10 г) составило 76 и 304 соответственно, изменив долю волокон в плоскости среза с 3,8 % до 21 % и увеличив суммарную площадь (пкс²), занимаемую ими в 3 раза.

С целью апробирования методики экспресс-оценки качества распределения и диспергируемости УНТ в объеме эпоксидного связующего были проанализированы отвержденные образцы с толщиной среза до 1 мм. Были выбраны степени наполнения 0,01 и 0,05 объемных %, механическое диспергирование 250 об/мин в течение 2 минут. Выбор режима обусловлен стремлением минимизировать возможность газификации смеси и получением четких фотографий для анализа. Графические результаты, полученные с помощью «DG Analyzer», представлены на рисунке 6.

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «DG ANALYZER»



а



б

Рисунок 6 – Распределение агломератов УНТ в эпоксидном связующем по размерам и их ориентация в плоскости среза: а – 0,01 об. %; б – 0,05 об. %

Figure 6 - The size distribution of CNT agglomerates in the epoxy binder and their orientation in the cut plane a - 0.01 vol. %; b - 0.05 vol. %

Результаты оценки распределения при «идеальном» распределении и максимально возможном диспергировании в условиях эксперимента, достигнутом комбинированием механического измельчения, механического диспергирования при 800 об./минуту в связующем и ультразвуковой обработкой смеси [12] в течение 4 часов, приведены на рисунке 7.

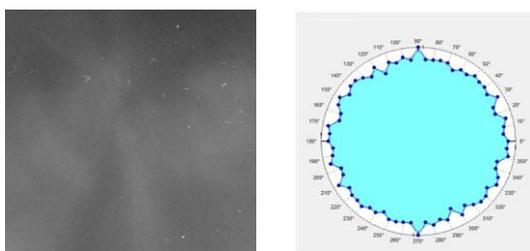


Рисунок 7 – «Идеальное» распределение и максимально возможное диспергирование

Figure 7 - "Ideal" distribution and maximum possible dispersion

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан и апробирован метод экспресс-оценки качества распределения и диспергирования агломерированного волокнистого наполнителя в вязкой среде по полученным изображениям с применением программы «DG Analyzer» в плоскостях среза до 1 мм. Стоит отметить, что для того чтобы получить полную картину распределения по высоте и ширине образца, необходимо проанализировать N плоскостей срезов, и чем тоньше плоскость среза, тем более достоверную картину распределения получим по объему материала.

Практическое применения данного экспресс-метода эффективно при отработке технологии смешения и диспергирования нанонаполнителей в вязких жидкостях как в лабораторных, так и в производственных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman J.N., Khan U. and Gun'ko Y.K., Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes, *Advanced Materials*. 18(6). 689–706 (2006).
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 8. Вып. 3–4. С. 24–42.
3. Конструкционные полимерные угленаноконкомпозиты – новое направление материаловедения / Г.М. Гуняев [и др.] // *Труды ВИАМ*. 2011. № 4. С. 4–14.

4. Беляева Е.А., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С., Ананьева Е.С., Кравченко Т.П., Шацкий С.Ш. Влияние модификаторов различной химической природы на эксплуатационные свойства эпоксидных связующих для композитов на основе волокон из СВМПЭ // *Пластические массы*. 2019. № 7–8. С. 57–61.

5. Shaffer M., Sandler J. Carbon Nanotube. Nanofibre Polymer Composites Processing and Properties of Nanocomposites / S.G. Advani ed., World Scientific, Singapore. 2006. P. 1–59.

6. Elastomer – carbon nanotube composites / Fritzsche J., Lorenz H., Kluppel M. [et al.] // *Polymer – Carbon Nanotube Composites*. 2011. P. 193–229.

7. Composites of Single-Walled Carbon Nanotubes and Styrene-Isoprene Copolymer Latices / Ha M.L.P. Grady B.P., Lolli G. [et al.] // *Macromolecular chemistry and physics*. 2007. V. 208. № 5. P. 446–456.

8. Компания OCSIAL : официальный сайт. URL : <https://ocsial.com>. (дата обращения : 24.10.2020).

9. Jenny Hilding, Eric A. Grulke, Z. George Zhang, Fran Lockwood. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids // *JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY*. – Vol. 24. – № 1. – P. 1–41, 2003.

10. Хвостов С.А., Роголев А.В., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Влияние уровней распределения ультрадисперсных частиц на структуру терморезистивных матриц // *Ползуновский альманах*. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2007. – Т. 1. – С. 5–8.

11. Smrutişikha, B. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nano-tubes in epoxy nanocomposites / B. Smrutişikha // *Bull. Mater. Sci.* – 2010. – Vol. 33. – №1. – P. 27–31.

12. Gkikas G., Barkoula N. M. and Paipetis A. S. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy, *Composites Part B: Engineering* <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.070>.

13. Lu K.L., Lago R.M., Chen Y.K. [et al.] Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. – *Carbon*, 34(6). – 814–816 (1996).

Информация об авторах

А. М. Коркина – аспирант 3 курса кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. В. Петрук – магистр 2 года обучения кафедры наноконкомпозитных материалов Новосибирского государственного университета.

И. И. Гулмадов – выпускник аспирантуры кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. С. Ананьева – кандидат технических наук, доцент кафедры современных специ-

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «DG ANALYZER»

альных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

REFERENCES

1. Coleman, J.N., Khan, U. & Gun'ko, Y.K. (2006). Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 18(6), 689-706.
2. Kablov, E.N., Kondrashov, S.V. & Yurkov, G.Yu. (2012). Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials. *Russian Nanotechnologies*, 8(3-4), 24-42. (in Russ).
3. Gunyaev, G.M., Chursova, L.V., Komarova, O.A. & others. (2011). Structural polymer carbon nanocomposites – a new direction of materials science. *Proceedings of VIAM*, (4), 4-14.
4. Belyaeva, E.A., Kosolapov, A.F., Osipchik, V.S., Anan'eva, E.S., Kravchenko, T.P. & Shatsky, S.S. (2019). Influence of modifiers of various chemical nature on the performance properties of epoxyamine binders for composites based on fibers from HMPE. *Plastic masses*, (7-8), 57-61.
5. Shaffer, M. & Sandler, J. (2006). *Carbon Nanotube. Nanofibre Polymer Composites Processing and Properties of Nanocomposites*, S.G. Advani ed. Singapore : World Scientific. P. 1-59.
6. Fritzsche, J., Lorenz, H., Kluppel, M. & et al (2011). Elastomer – carbon nanotube composites. *Polymer – Carbon Nanotube Composites*. P. 193-229.
7. Ha M.L.P., Grady B.P., Lolli G. & et al. (2007). Composites of Single-Walled Carbon Nanotubes and Styrene-Isoprene Copolymer Latices. *Macromolecular chemistry and physics*, 208(5), 446-456.
8. OCSiAl (2020). *What are graphene nanotubes?* Retrieved from <https://ocsial.com>.
9. Jenny Hilding, Eric A. Grulke, Z. George Zhang & Fran Lockwood. (2003). Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *Journal of dispersion science and technology*, 24(1), 1–41.
10. Khvostov, S.A., Rogalev, A.V., Anan'eva, E.S. & Markin, V.B. (2007). Influence of the distribution levels of ultradisperse particles on the structure of thermo-setting matrices. *Polzunovskiy Almanah*, (1), 5-8. (in Russ).
11. Smrutisikha, B. (2010). Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nano-tubes in epoxy nanocomposites. *Bull. Mater. Sci.*, 33(1), 27-31.
12. Gkikas, G., Barkoula, N.M. & Paipetis, A.S. (2012). Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy, *Composites Part B: Engineering* <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.070>.
13. Lu, K.L., Lago, R.M., Chen, Y.K. & et al. (1996). Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, 34(6), 814-816.

Information about the authors

A. M. Korkina – 3rd year postgraduate student of the Department modern special materials Polzunov Altai State Technical University.

E. V. Petruk – master 2 years of training of the Department nanocomposite materials Novosibirsk state University.

I. I. Gulidov – graduate student of the Department modern special materials Polzunov Altai State Technical University.

E. S. Ananyeva – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department modern special materials of the Polzunov Altai State Technical University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 01.05.2021; одобрена после рецензирования 22.05.2021; принята к публикации 27.05.2021.

The article was received by the editorial board on 01 May 21; approved after editing on 22 May 21; accepted for publication on 27 May 21.