

## Исследование наномодифицированных полимерных композиционных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния

**77-30569/282012**

# 12, декабрь 2011

Миронов Ю. М., Храповицкая Ю. В., Макеев М. О., Нелюб В. А.,  
Бородулин А. С.

УДК. 539.21

МГТУ им. Н.Э. Баумана

[yury.mironov@gmail.com](mailto:yury.mironov@gmail.com)

[lcrom@mail.ru](mailto:lcrom@mail.ru)

[mstislavik@mail.ru](mailto:mstislavik@mail.ru)

[mail@emtc.ru](mailto:mail@emtc.ru)

[asb@emtc.ru](mailto:asb@emtc.ru)

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время прогресс ракетно-космической и авиационной техники и силовых конструкций связывают главным образом с разработкой и широким применением новых полимерных композиционных материалов (ПКМ). Улучшение эксплуатационных свойств ПКМ при механических и температурных нагрузках возможно за счет введения наноразмерных модификаторов. Данный эффект достигается за счет взаимодействия наночастиц (фуллеренов, астраленов и т.д.) с полимерной матрицей.

Для прогнозирования прочностных характеристик ПКМ необходимо выявление зависимостей физико-механических характеристик наномодифицированных ПКМ от параметров их микроструктуры и содержания наномодификаторов. При этом необходимо использование методов, которые позволяют проводить описанные выше исследования ПКМ при механических и температурных нагрузках и, кроме того, являются неразрушающими.

Одним из методов, который позволяет решить данные вопросы, является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), поскольку она позволяет получать информацию о колебательных свойствах и структуре ближнего порядка углеродных материалов [1-5] и является неразрушающим методом исследования. Исходя

из этого, возможно использование данного метода для изучения структуры и физико-химических свойств ПКМ с наноразмерными модификаторами.

В данной работе были проведены исследования химических связей полимерной матрицы с наномодификаторами (астралены) и параметров плотности упаковки макромолекул методом КРС. Также проведен анализ применимости метода КРС для оценки степени деформации ПКМ в процессе эксплуатации под воздействием механических нагрузок.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемыми образцами являлись наномодифицированные ПКМ (рисунок 1), состоящие из стеклотекстолитов на основе эпоксидного связующего (полимерная матрица) с введенными наночастицами – астраленами (многослойные полиэдральные структуры из атомов углерода размером от 80 до 150 нм, являющиеся фуллероидными соединениями). Образцы 1-4 содержали 0,25 %, 0,50 %, 1,00 % и 2,00 % массовой доли астраленов соответственно.

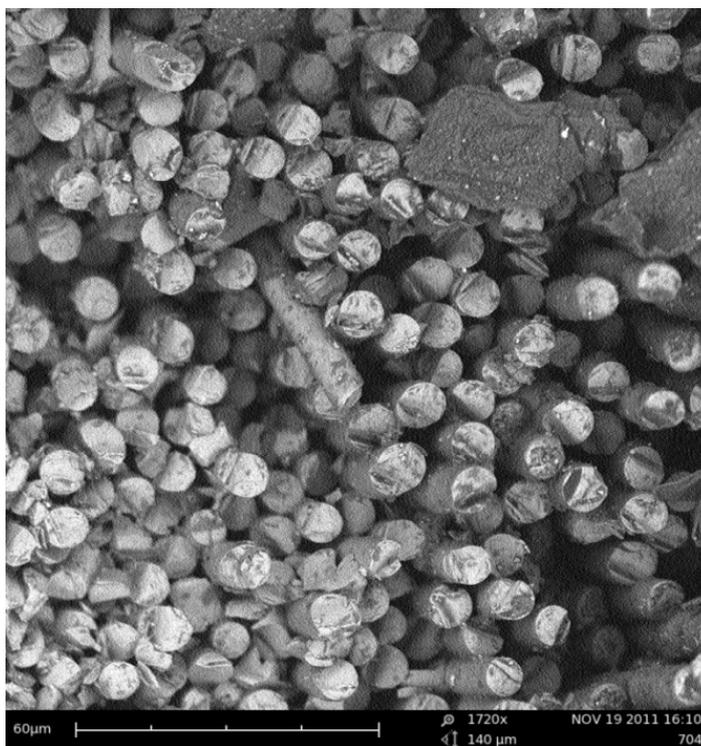


Рисунок 1 – Изображение образцов, полученное на растровом электронном микроскопе FEI PHENOM

Спектроскопия КР, или Рамановская спектроскопия – спектроскопический метод изучения колебательных, вращательных и иных низкочастотных мод исследуемого вещества в интервале приблизительно от 2 до 4000 см<sup>-1</sup>, основанный на явлении неупругого (комбинационного, Рамановского) рассеяния монохроматического света в видимом, ближнем УФ или ближнем ИК диапазонах. Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением его частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

Преимущества метода КР:

- неразрушающий характер метода;
- бесконтактный метод;
- не требует специальной подготовки образцов;
- позволяет проводить анализ твердых материалов и жидкостей, в определенных случаях также газов;
- достаточно быстрый анализ (от секунд до минут);
- возможность картирования образцов с высоким латеральным разрешением до 1,5 мкм (как правило, в этом случае КР спектрометр совмещается с оптическим микроскопом).

КРС является одним из наиболее информативных методов диагностики различных форм углерода. Алмаз, графит, углеродные нанотрубки, фуллерены могут быть идентифицированы с помощью данного метода.

Исследования были проведены на спектрометре комбинационного рассеяния (КР) с высокоскоростной системой регистрации быстропротекающих процессов с частотой от 500 до 50000 кадров в секунду. Спектрометр КР, входящий в состав уникального стенда, сочетающего механо- и термоактивационное воздействие и методы нанодиагностики физико-химических свойств с высокоскоростной системой регистрации быстропротекающих процессов, включает в себя:

- монохроматический лазерный источник с длиной волны 488 нм;
- детектор - ПЗС камера AndoriDusDV401-BV для регистрации спектра КР со спектральным разрешением равным 1 см<sup>-1</sup>.

Исследования методом КРС проводились при следующих параметрах:

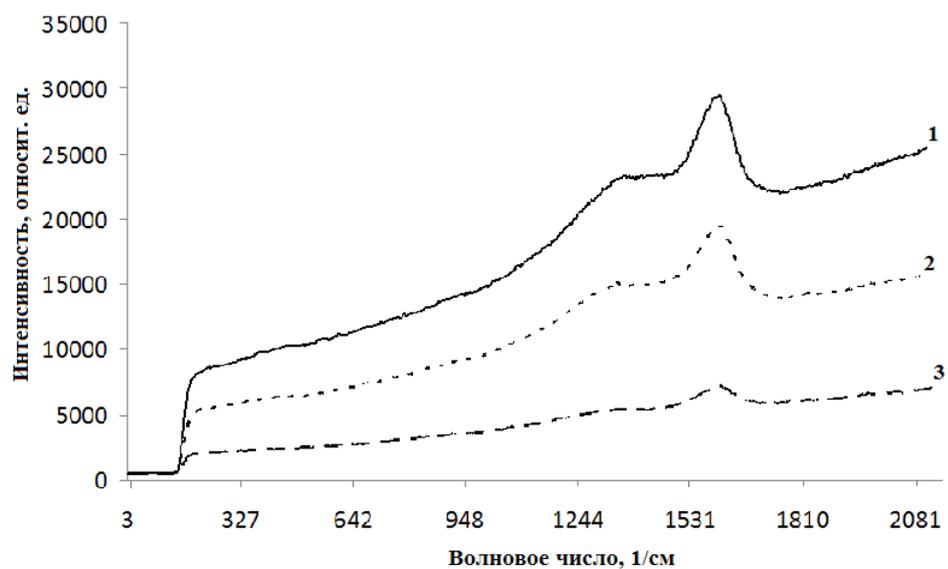
- спектральный диапазон: от 0 до 2000 см<sup>-1</sup>;
- область облучения: 1 мкм;
- длина волны лазера: 488 нм;
- спектральное разрешение: 2 см<sup>-1</sup>;
- время задержки: 30 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования были проведены измерения образцов наномодифицированных ПКМ, основой которых является стеклотекстолит с введенными в полимерную матрицу на основе эпоксидного связующего наночастицами – астраленами. Стеклотекстолит – это листовой композиционный слоистый пластик на основе стеклянной ткани и полимерного связующего. В исследуемых образцах полимерным связующим являлась эпоксидная смола.

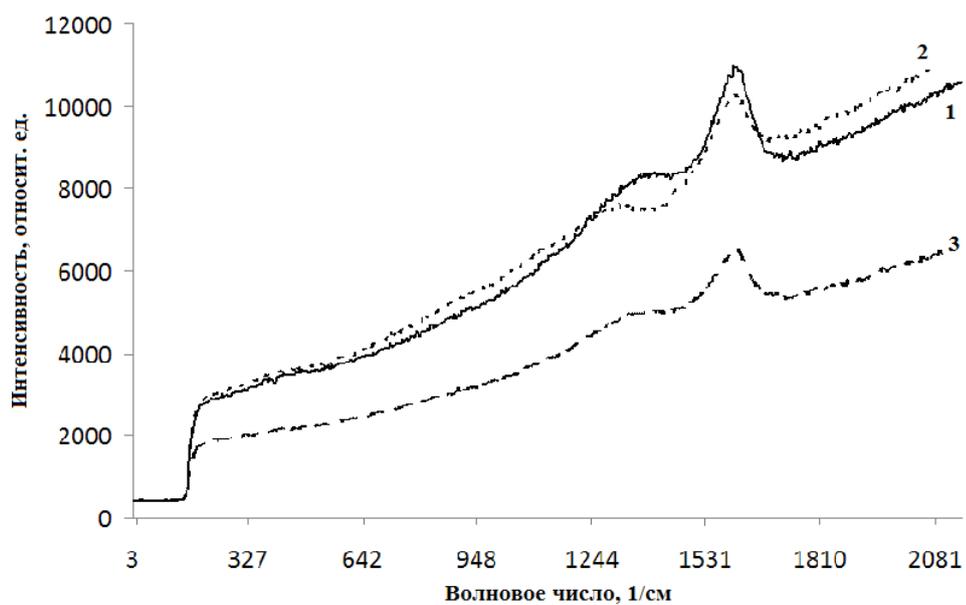
В качестве модификаторов полимерной матрицы были использованы углеродные наноструктуры фуллероидного типа, тороидальные наночастицы – астралены. Структура частиц астралена составлена большими плоскими бездефектными графитовыми поверхностями, соединёнными краевыми дефектными областями преимущественно пятиугольной структуры.

Полученные спектры КР приведены на рисунках 2-5; они характеризуются шумовой полосой, возникающей в результате флуоресценции, поскольку лазер с излучением на 488 нм вызывает существенную флуоресценцию полимерной матрицы [6]. Следовательно, по величине флуоресцентной шумовой полосы можно проводить оценку количества полимерной матрицы в той или иной точке измерения.



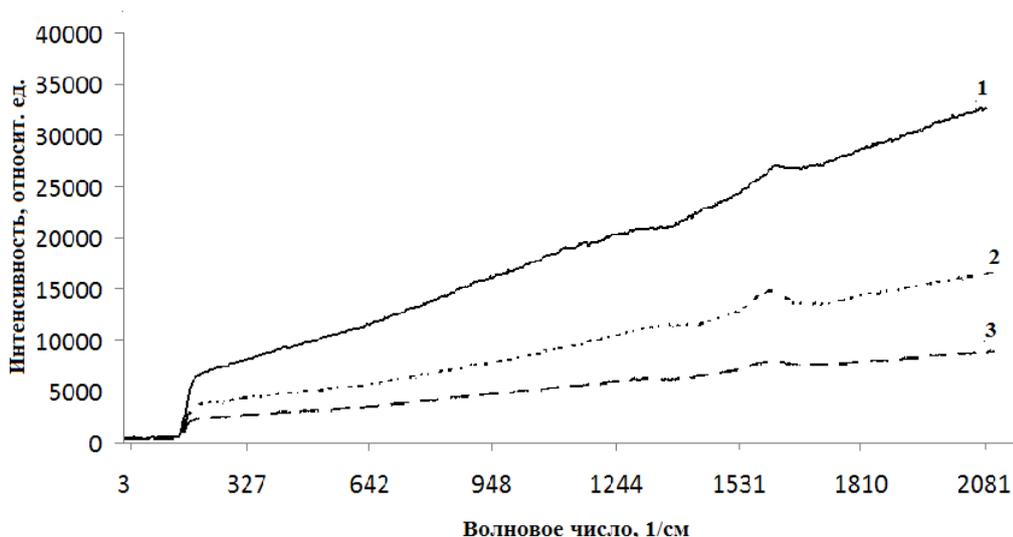
1-до; 2-во время; 3- после механо- и термоактивационного воздействия

Рисунок 2 – КР-спектры образца №1 (0,25 % астраленов)



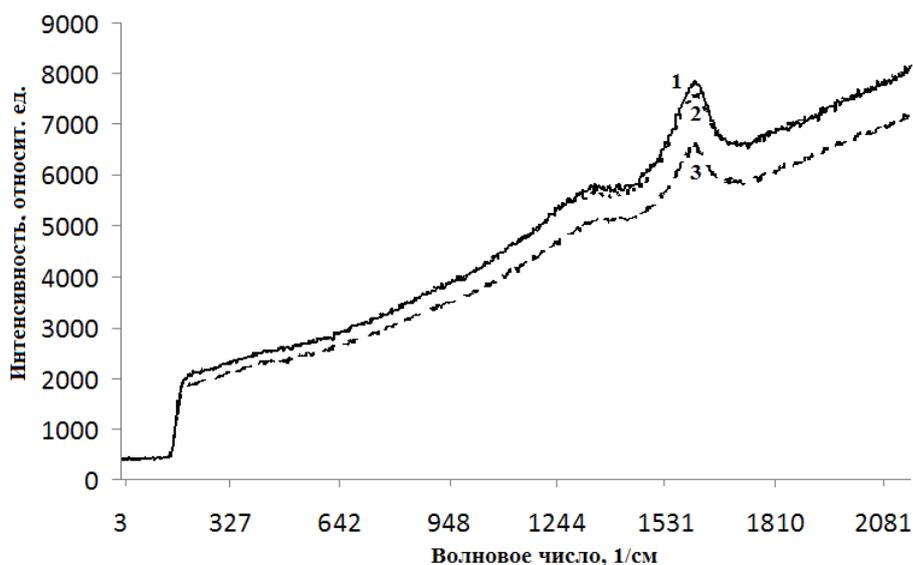
1-до; 2-во время; 3- после механо- и термоактивационного воздействия

Рисунок 3 – КР-спектры образца №2 (0,5 % астраленов)



1-до; 2-во время; 3- после механо- и термоактивационного воздействия

Рисунок 4 – КР-спектры образца №3 (1 % астраленов)



1-до; 2-во время; 3- после механо- и термоактивационного воздействия

Рисунок 5 – КР-спектры образца №4 (2 % астраленов)

В результате появления шумовой полосы на полученных спектрах можно увидеть только две полосы комбинационного рассеяния: при  $1350$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ , причем обе полосы характерны как для спектра эпоксидной смолы (полимерной матрицы), так и для спектра астраленов.

Для полимерной матрицы полоса в окрестности  $1600\text{ см}^{-1}$  отвечает за валентные  $\text{C}=\text{C}$  колебания ароматического кольца, а полоса в окрестности  $1380\text{ см}^{-1}$  – за

деформационные колебания С-Н групп. Для астраленов полоса в окрестности  $1585\text{ см}^{-1}$  соответствует решеточным колебаниям симметрии  $E_{2g}$  в плоскостях графеновых слоев с  $sp^2$ -гибридизированными валентными связями (полоса G) [5-10]. В зависимости от структурного совершенства эта полоса может отличаться по частоте и форме. Полоса при  $1355\text{ см}^{-1}$  соответствует D-полосе, которая обычно связывается с малыми размерами областей упорядочения и наличием выраженных границ кристаллитов, вызывающих нарушение правил отбора по волновому вектору при КР, к тому же она присутствует в спектрах всех углеродных материалов и служит характеристикой степени дефектности материала [11-14].

Данные на рисунках 2-5 показывают, что происходит уменьшение количества полимерной матрицы (поскольку уменьшается шумовой фон) при увеличении степени деформации образцов. Причем уменьшение фона минимально для образца № 4 (наибольшая концентрация астраленов – 2 %).

Кроме того заметно, что всех образцов происходит уменьшение высоты пиков в процессе их деформации, за исключением образца № 4, который характеризуется наибольшим количеством астраленов (2 %) и для которого высота пиков практически не меняется. В совокупности с достаточно малым уменьшением количества полимерной матрицы для данного образца это может говорить об увеличении ее адгезионных свойств, либо об увеличении ее пластичности при введении 2 % астраленов.

Также для всех образцов наблюдается увеличение ширины пиков в процессе деформации, что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности полимерной матрицы, а значит об уменьшении плотности упаковки макромолекул полимерной матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом вышеизложенного можно сделать вывод о применимости метода КРС для оценки степени деформации ПКМ в процессе эксплуатации под воздействием механических нагрузок.

В ходе работы были проведены исследования химических связей полимерной матрицы с наномодификаторами (астралены) и параметров плотности упаковки макромолекул. Анализ полученных спектров позволяет сделать вывод о том, что в результате деформационных воздействий происходит уменьшение количества полимерной матрицы, также уменьшается степени ее кристалличности, а значит и плотность упаковки макромолекул полимерной матрицы.

Проведенные исследования в совокупности с механическими испытаниями позволят в дальнейшем выявить оптимальную концентрацию наночастиц в ПКМ с целью максимального увеличения прочностных характеристик конструктивных элементов.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.518.11.7081 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

### Список литературы

- 1 Nemanich R.J., Solin S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // *Phys. Rev.*, V. 20, I. 2, 1979, pp. 392-401.
- 2 Knight D.S., White W.B. // *J. Mater. Res.* 4, 1989, pp. 385-393.
- 3 Chieu T.C., Dresselhaus M.S., Endo M. // *Phys. Rev.* V. 26, 1982, pp. 5867-5877.
- 4 Комбинационное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана / Данишевский А.М. [и др.] // *Физика твердого тела*, том 43, вып. 1, 2001.
- 5 Condition assessment of Kevlar composite materials using Raman spectroscopy by Brooks, Thomas Michael Brinton, II, // M.S., University of Missouri - Columbia, 2007, 78 p.
- 6 Smrutisikha B. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 33, No. 1, February 2010, pp. 27–31.
- 7 Miyake T., Yamakawa T., Ohno N. Measurement of stress relaxation in broken fibers embedded in epoxy using Raman spectroscopy // *Journal of Materials Science*, Volume 33, Number 21, 1998, 5177-5183.
- 8 Ivanov E., Kotsilkova R., Krusteva E. Effect of processing on rheological properties and structure development of EPOXY/MWCNT nanocomposites // *J Nanopart Res*, 2011, 13:3393–3403.
- 9 Vašková H., Křesálek V. Quasi real-time monitoring of epoxy resin crosslinking via Raman microscopy // *International journal of mathematical models and methods in applied sciences*, Issue 7, Volume 5, 2011, pp. 1197–1204.
- 10 Condition assessment of carbon fiber composites using raman spectroscopy by Blum, Frank D. // M.S. University of Missouri - Columbia 2009.

- 11 Тимофеев О.С., Чеченин Н.Г. Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами // Научно-исследовательский университет ядерной физики МГУ, 2009.
- 12 Shames A.I., Katz E.A., Panich A.M. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, No. 1, 2008, p. 507.
- 13 Tuinstra, F. Raman Spectrum of Graphite // *Journal of Chemical Physics*, The, 1970. 53(3): p. 1126.
- 14 High-strength composite fibers: realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings / Ma W. [и др.] // *Nano Lett.*, 2009, 9 (8), pp 2855–2861.

## **Raman spectroscopy of nanomodified polymer composite materials exposed to mechanical load**

**77-30569/282012**

**# 12, December 2011**

**Mironov Yu.M., Hrapovickaya Yu.V., Makeev M.O., Nelyub V.A.,  
Borodulin A.S.**

Bauman Moscow State Technical University

[yury.mironov@gmail.com](mailto:yury.mironov@gmail.com)

[lcrom@mail.ru](mailto:lcrom@mail.ru)

[mstislavik@mail.ru](mailto:mstislavik@mail.ru)

[mail@emtc.ru](mailto:mail@emtc.ru)

[asb@emtc.ru](mailto:asb@emtc.ru)

In this article the authors present a research of physicochemical properties of constructional polymer composite materials (PCM) with addition of nanomodifications – astralene by method of Raman spectroscopy (RS). The authors conducted a research of polymer matrix chemical bonds with nanomodificators and parameters of packing characteristic of macromolecule. The authors made a conclusion of applicability of Raman spectroscopy method for estimation of on-stream PCM deformation degree when PCM are exposed to mechanical load.

---

Publications with keywords: [polymeric composite materials](#), [raman spectroscopy](#), [nanomodificator](#)

Publications with words: [polymeric composite materials](#), [raman spectroscopy](#), [nanomodificator](#)

---

### Reference

1. Nemanich R.J., Solin S.A., First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, Phys. Rev. 20 (2) (1979) 392-401.
2. Knight D.S., White W.B., J. Mater. Res. 4 (1989) 385-393.
3. Chieu T.C., Dresselhaus M.S., Endo M., Phys. Rev. 26 (1982) 5867-5877.
4. Danishevskii A.M., et al., Fizika tverdogo tela 43 (1) (2001).
5. Thomas Michael Brinton, Condition assessment of Kevlar composite materials using Raman spectroscopy by Brooks, M.S., University of Missouri, Columbia, 2007, 78 p.

6. Smrutisikha B., Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites, *Bull. Mater. Sci.* 33 (1, February) (2010) 27–31.
7. Miyake T., Yamakawa T., Ohno N., Measurement of stress relaxation in broken fibers embedded in epoxy using Raman spectroscopy, *Journal of Materials Science* 33 (21) (1998) 5177-5183.
8. Ivanov E., Kotsilkova R., Krusteva E., Effect of processing on rheological properties and structure development of EPOXY/MWCNT nanocomposites, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 3393–3403.
9. Vašková H., Křesálek V., Quasi real-time monitoring of epoxy resin crosslinking via Raman microscopy, *International journal of mathematical models and methods in applied sciences* 5 (7) (2011) 1197–1204.
10. Frank D., Condition assessment of carbon fiber composites using raman spectroscopy by Blum, M.S. University of Missouri, Columbia, 2009.
11. Timofeev O.S., Chechenin N.G., Nauchno-issledovatel'skii universitet iadernoi fiziki MGU, MSU, 2009.
12. Shames A.I., Katz E.A., Panich A.M., Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles, *Diamond and Related Materials* 18 (1) (2008) 507.
13. Tuinstra F., Raman Spectrum of Graphite, *Journal of Chemical Physics* 53(3) (1970) 1126.
14. Ma W., et al., High-strength composite fibers: realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings, *Nano Lett.* 9 (8) (2009) 2855–2861.