

На правах рукописи

**Баннов Александр Георгиевич**

**Влияние нановолокнистого углеродного  
наполнителя на электрофизические свойства и  
термоокислительную стабильность эпоксидных  
КОМПОЗИТОВ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2012**

Работа выполнена на кафедре технологических процессов и аппаратов  
Новосибирского государственного технического университета

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Кувшинов Геннадий Георгиевич,  
Новосибирский государственный  
технический университет

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Осипчик Владимир Семенович,  
Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева

доктор технических наук, профессор  
Передерий Маргарита Алексеевна,  
Институт нефтехимического синтеза  
Российской академии наук им. А.В. Топчиева

Ведущая организация: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «20» марта 2012 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204.08 при РХТУ им. Д.И. Менделеева  
(125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном  
центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «8» февраля 2012г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.08

Разина Г.Н.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы:** В настоящее время композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров находят все большее применение в различных областях. Значительное место по количеству упоминаний в научной литературе, безусловно, занимают композиты с эпоксидной матрицей с добавлением нановолокнистых углеродных материалов (НУМ) – углеродных нановолокон (УНВ) и углеродных нанотрубок (УНТ). Одной из перспективных научных областей является разработка композитов на базе эпоксидных смол и НУМ с улучшенными электрофизическими свойствами, что предопределяет использование данных материалов в областях защиты от электростатического разряда, электромагнитного излучения и помех, а также в производстве датчиков различного назначения. Введение НУМ в состав эпоксидной матрицы позволяет не только повысить электрофизические свойства, но и значительно улучшить термоокислительную стабильность композитов.

Однако в исследованиях электрофизических свойств композитов эпоксидная смола (ЭС)/НУМ до сих пор не решено множество проблем, связанных с определением влияния различных видов обработки НУМ на свойства получаемых композитов. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению электрофизических и перколяционных характеристик композитов, выводы о том, какие из свойств углеродных наноразмерных наполнителей оказывают определяющее воздействие на их характеристики, практически отсутствуют. Кроме того, существенной проблемой является наличие противоречивых данных о влиянии того или иного метода получения композитов на их электрофизические свойства и термоокислительную стабильность. Накопление и анализ данных подобного рода, связанных с решением вышеперечисленных проблем, является актуальной задачей, решение которой необходимо для развития основ направленного получения эпоксидных композиционных материалов, содержащих НУМ с улучшенными электрофизическими свойствами и термоокислительной стабильностью.

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы является установление закономерностей изменения электрофизических свойств и термоокислительной стабильности композитов эпоксидная смола/НУМ в зависимости от структурных, поверхностных и морфологических особенностей углеродных нановолокнистых наполнителей, способов и параметров их обработки, а также методов приготовления данных композитов.

Для достижения цели сформулированы следующие задачи:

1. Установить связь между характеристиками углеродных наноструктур и электрофизическими свойствами эпоксидных композитов с добавлением НУМ.
2. Оценить влияние различных способов и параметров модификации НУМ на электрофизические свойства эпоксидных композитов. Установить параметры

модификации НУМ для обеспечения заданных свойств композитов. Выявить связь между изменением характеристик углеродных наноструктур, получаемых в процессе их модификации, и электрофизическими свойствами композитов.

3. Определить пороги перколяции и перколяционные характеристики эпоксидных композитов с добавлением широкого спектра углеродных наноструктурных наполнителей.

4. Оценить эффективность существующих уравнений, используемых для описания электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/НУМ на постоянном и переменном токе. Разработать уточненные соотношения для расчета электрофизических свойств эпоксидных композитов с добавлением углеродных нановолокон в расширенном диапазоне частот изменения напряженности электрического поля и концентраций наполнителя.

5. Установить зависимость между свойствами НУМ, формируемыми в процессе их обработки, и термоокислительной стабильностью композитов эпоксидная смола/НУМ.

6. Сформулировать рекомендации по получению эпоксидных композиционных материалов с добавлением НУМ с заданными электрофизическими свойствами и термоокислительной стабильностью.

#### **Научная новизна:**

1. Установлена зависимость электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/НУМ от фракционного состава вводимого гранулированного наноуглеродного материала.

2. Установлено влияние параметров измельчения и термической обработки НУМ на электрофизические свойства полученных эпоксидных композитов.

3. Установлены зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композитов от частоты переменного поля в диапазоне  $0,1 - 10^6$  Гц, при добавлении широкого набора углеродных нановолокнистых наполнителей отличающихся различными структурными, поверхностными и текстурными характеристиками.

4. Впервые установлены пределы применимости различных методов приготовления композитов эпоксидная смола/НУМ, позволяющих получать материалы с улучшенными электрофизическими свойствами.

5. Впервые предложены новые соотношения для расчета электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/НУМ, основанные на новой (модифицированной) формулировке обобщенного правила смесей, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, полученными в широких диапазонах концентраций НУМ и частот переменного поля.

### **Практическая значимость:**

1. Представленные в диссертационной работе результаты указывают на перспективность применения гранулированных нановолокнистых углеродных материалов, в качестве дешевых и эффективных наполнителей для эпоксидных композитов.

2. Результаты данной диссертационной работы могут быть использованы при разработке и освоении промышленных технологий обработки НУМ применительно к повышению электрофизических свойств и термоокислительной стабильности эпоксидных композитов.

3. Результаты данной диссертационной работы могут быть использованы при разработке и освоении промышленных технологий получения эпоксидных композитов, обладающих высокими электропроводностью и диэлектрической проницаемостью в сочетании с повышенной термоокислительной стабильностью, что позволяет использовать их в качестве экранов для защиты от электромагнитного излучения и помех, антиэлектростатических компаундов и покрытий.

**Апробация работы:** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих научных конференциях: Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», Новосибирск, 2008, 2009, 2010, 2011; XVI Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2010; X Юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», Ставрополь, 2010; III Международная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества», Суздаль, 2010; Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Кострово, 2009.

**Публикации:** Результаты диссертации представлены в 11 научных публикациях: 3 статьи в рецензируемых изданиях (список ВАК, международные журналы) и 8 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 182 страницах, содержит 76 рисунков, 31 таблицу. Список использованной литературы содержит 113 наименований.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, кратко рассмотрены основное содержание глав диссертации и полученные результаты.

**В главе 1** представлен литературный обзор по основным работам, связанным с созданием композиционных материалов эпоксидная смола/НУМ. Установлены основные факторы, влияющие на электрофизические свойства данных материалов.

Рассмотрены работы о влиянии углеродных наноразмерных наполнителей на электрофизические свойства полимерных композиционных материалов. На базе анализа литературных источников выбраны основные направления исследований.

**В главе 2** дано описание основных объектов и методов исследования. Композиционные материалы были получены на основе эпоксидной смолы DER 331. В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве наполнителей применялись необработанные и модифицированные НУМ различной структуры: НВУ-1 – УНВ со структурой «вложенных конусов»; НВУ-2 – УНВ со структурой «колода карт»; НВУ-3 – цепообразные нановолокна; и УНТ компании Shenzhen Nano-Tech Port Co., представляющие собой преимущественно многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) (образцы МУНТ-1020, МУНТ-4060, А-МУНТ-10, МУНТ-10) (таблица 1).

**Таблица 1**

Описание основных образцов необработанных НУМ

Обозначение	Катализатор	Способ синтеза	Происхождение
НВУ-1	90% Ni /10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Каталитическое разложение метана	Синтезированы в пилотном реакторе с виброожиженным слоем
НВУ-2	70% Ni/20% Cu/10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
НВУ-3	60% Fe/15% Ni/25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

Способ синтеза образцов МУНТ-1020, МУНТ-4060, А-МУНТ-10, МУНТ-10 и тип катализатора были неизвестны, поскольку данные материалы представляли собой коммерческий продукт.

В качестве модельных объектов исследований в работе использовались углеродные материалы НВУ-1 и МУНТ-4060. Для модификации НУМ применялись следующие методы: термическая, химическая и электрохимическая обработки, а также измельчение. НУМ подвергались термической обработке при температурах 1700-2600 °С в течение 0,5-3 часов (таблица 2). Термическая обработка проводилась в центральной заводской лаборатории ЗАО «ЭНЕРГОПРОМ-Новосибирский Электродный Завод» (поселок Линево, Новосибирская область, Россия) с использованием лабораторной печи Таммана.

**Таблица 2**

Параметры термической обработки НУМ

Обозначение образца НУМ	Температура, °С	Продолжительность, ч.
НВУ-1-1700/0,5	1700	0,5
НВУ-1-2600/0,5	2600	0,5
НВУ-1-2600/3	2600	3
НВУ-2-2600/0,5	2600	0,5
НВУ-3-2600/0,5	2600	0,5
МУНТ-4060-2600/0,5	2600	0,5

Химическая обработка УНВ производилась в растворах  $\text{HNO}_3$  различной концентрации, в концентрированной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , а также в  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Также была проведена электрохимическая обработка УНВ в проточной электролитической ячейке в 0,1 н растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (таблица 3). Вышеуказанные виды обработки производились при комнатной температуре.

**Таблица 3**

Обозначение различных способов обработки НУМ

Обозначение образца	Тип обработки	Параметры обработки
НВУ-1_И+Х	Измельчение с последующим окислением кислородом воздуха	15g, 2 мин. + 500 °С (2 ч.), 800 °С (2 ч.)
НВУ-1_ННО <sub>3</sub> _6М_120мин	Химическая обработка	6 М $\text{HNO}_3$ 120 мин. (RT)
НВУ-1_ЭХ_ $\text{H}_2\text{SO}_4$	Электрохимическая обработка	0,1 н $\text{H}_2\text{SO}_4$ 120 мин. (RT)

НУМ подвергались измельчению в центробежно-планетарной мельнице АГО–2С. Измельчение производилось в диапазоне продолжительностей 2–12,5 мин. с центростремительным ускорением 15–20g (g – ускорение свободного падения,  $g=9,81 \text{ м/с}^2$ ) (таблица 4).

**Таблица 4**

Параметры измельчения НУМ

Обозначение	Центростремительное ускорение барабанов, ·g ( $\text{м/с}^2$ )	Продолжительность, мин.	Число оборотов барабанов, об/мин
НВУ-1-15g/2	15	2	900
НВУ-1-15g/5	15	5	900
НВУ-1-15g/7,5	15	7,5	900
НВУ-1-15g/10	15	10	900
НВУ-1-15g/12,5	15	12,5	900
НВУ-1-17,5g/2	17,5	2	972
НВУ-1-20g/2	20	2	1040
НВУ-1-20g/5	20	5	1040
НВУ-1-20g/10	20	10	1040

Обозначение массовой концентрации НУМ в композите  $p$ , используемое в работе, для удобства выражалось как отношение массы наполнителя к массе чистой смолы (формула 2.1), что соответствовало содержанию наполнителя на 100 частей чистой неотвержденной смолы.

$$p = \frac{m_{\text{НУМ}}}{m_{\text{ЭС}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где  $m_{\text{НУМ}}$  – масса НУМ в композите, г;  $m_{\text{ЭС}}$  – масса ЭС в композите, г.

Приготовление образцов композиционных материалов ЭС/НУМ производилось с использованием различных методов: механического перемешивания НУМ в ЭС (ПС), механического перемешивания НУМ в ЭС с использованием растворителя (МП), ультразвукового диспергирования (УЗ-диспергирования) НУМ в ЭС и растворителе (таблица 5).

**Таблица 5**

Условное обозначение образцов композитов, приготовленных различными методами

Условное обозначение	Метод приготовления композитов ЭС/НВУ-1
ЭС/НВУ-1 ПС	Механическое перемешивание НУМ в ЭС (ПС)
ЭС/НВУ-1 МП	Механическое перемешивание НУМ в ЭС с использованием растворителя (МП)
ЭС/НВУ-1 УЗС	УЗ-диспергирование НУМ в ЭС (УЗС)
ЭС/НВУ-1 УЗР	УЗ-диспергирование НУМ в растворителе (УЗР)

Было проведено исследование влияния фракционного состава наполнителя НВУ-1 на электрофизические свойства композитов в области малых и повышенных концентраций наполнителя. НВУ-1 был разделен на фракции с помощью ситового фракционирования (таблица 6). Композиты с добавлением химически, термически обработанных, а также измельченных НУМ были получены методом ПС.

**Таблица 6**

Фракционный состав НВУ-1

Обозначение	Фракционный состав НВУ-1 и его концентрация в композите (в скобках)
НВУ-1/63-80	63-80 мкм (10 масс. %)
НВУ-1/315-500	315-500 мкм (10 масс. %)
НВУ-1/100-315+315-500	100-315 мкм (6,67 масс. %)+315-500 мкм (3,33 масс. %)
НВУ-1/80-100+100-315	80-100 мкм (3,33 масс. %)+100-315 мкм (6,67 масс. %)
НВУ-1/80-100	80-100 мкм (10 масс. %)
НВУ-1/<100	<100 мкм (10 масс. %)
НВУ-1/100-315+315-500_37,5 масс. %	100-315 мкм (25 масс. %)+315-500 мкм (12,5 масс. %)
НВУ-1/<100_37,5 масс. %	<100 мкм (37,5 масс. %)

Частотные зависимости электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композитов определялись на анализаторе диэлектрических свойств и импеданса Novocontrol Beta K в диапазоне частот 0,09 Гц–1 МГц. Измерения также дублировались на приборах Hewlett Packard HP 4284A, МНИПИ Е7-20 и Е7-25. Измерения производились по двухконтактной

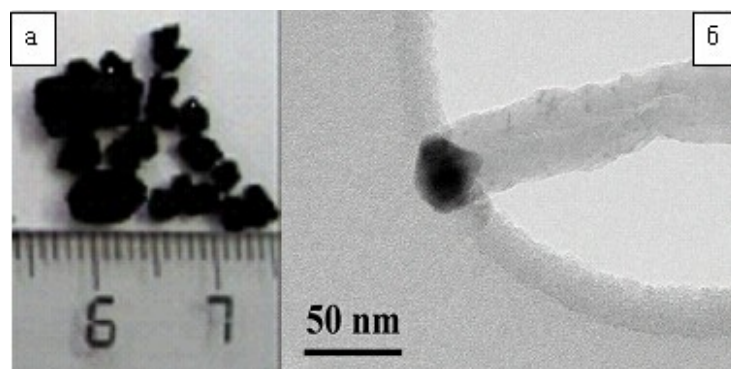


методике в микрометрической ячейке ЯД-1Т (Ангарский ОКБА НПО «Химавтоматика») с контролируемой геометрией, позволяющей точно оценивать вклад ячейки в характеристики измеряемого образца.

Термоокислительная стабильность композитов определялась с помощью термогравиметрического анализа на приборе Netzch STA 449 С по зависимостям потерь массы композита от температуры нагрева при окислении образца смесью азота (20 мл/мин) и кислорода (10 мл/мин) в диапазоне температур 40–700 °С со скоростью 10 К/мин.

В главе 2 также изложено описание основных физико-химических методов анализа, с помощью которых исследовались свойства НУМ, таких как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия), рентгеновская дифракция (РД), низкотемпературная адсорбция азота и термогравиметрический анализ (ТГ-анализ).

**В главе 3** представлены результаты исследований свойств УНВ. Материалы НВУ-1 и НВУ-2 представлены прочными гранулами размером 1-8 мм, которые состоят из переплетенных между собой углеродных нановолокон (рисунок 1). Гранулы образца НВУ-3 менее прочны и легко истираются в порошок без значительных механических усилий.



**Рис.1** – Внешний вид гранул (а) и ПЭМ-снимок нановолокна образца НВУ-1 (б)

Наибольшим уровнем дефектности и удельной поверхностью обладает образец НВУ-2, наименьшей дефектностью и удельной поверхностью – НВУ-3 (таблица 7).

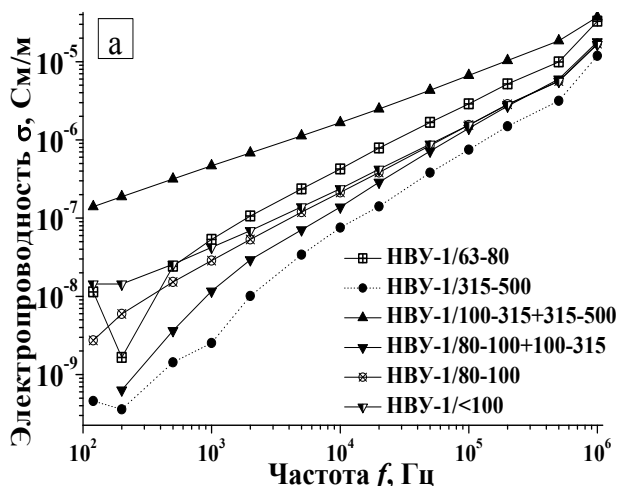
**Таблица 7**

Свойства необработанных образцов УНВ

Обозначение	I(D)/I(G)*	Диаметр нановолокон, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
НВУ-1	0,99	15-120	118,8
НВУ-2	1,20	20-80	144,3
НВУ-3	0,74	20-100	79,59

\*-отношение интенсивностей пиков D и G на КР-спектрах углеродных материалов

В данной главе приведены результаты исследований влияния фракционного состава гранулированного материала НВУ-1 на электрофизические свойства композитов ЭС/НВУ-1. Установлено, что в области малых концентраций наполнителя до перколяционного перехода ( $p < 25$  масс. %) для повышения электрофизических свойств композитов наиболее эффективно использовать смесь фракций 100-315 мкм и 315-500 мкм в соотношении 2:1 (рисунок 2). В области повышенных концентраций наполнителя ( $p > 25$  масс. %) целесообразно использование наполнителя с малым размером частиц менее 100 мкм. Введение частиц размером  $< 100$  мкм в эпоксидную матрицу вызывает повышение



**Рис. 2** – Влияние фракционного состава НВУ-1 на зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости композита ЭС/НВУ-1 от частоты ( $p=10$  масс. %)

вызывает повышение диэлектрической проницаемости на низких частотах.

На основании данных физико-химических методов анализа (ПЭМ, КР-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская дифракция) установлено влияние различных способов обработки на свойства УНВ. Установлено, что измельчение приводит к сокращению отношения длины нановолокон к диаметру и повышению степени разупорядоченности НУМ. Измельченный материал представляет собой совокупность плотных агрегатов состоящих из коротких нановолокон. В зависимости от продолжительности

измельчения удельная поверхность и степень разупорядоченности углеродных материалов может изменяться как в большую, так и в меньшую сторону относительно исходного образца (таблица 8). Этот факт указывает на то, что в процессе измельчения материал претерпевает множество структурных трансформаций.

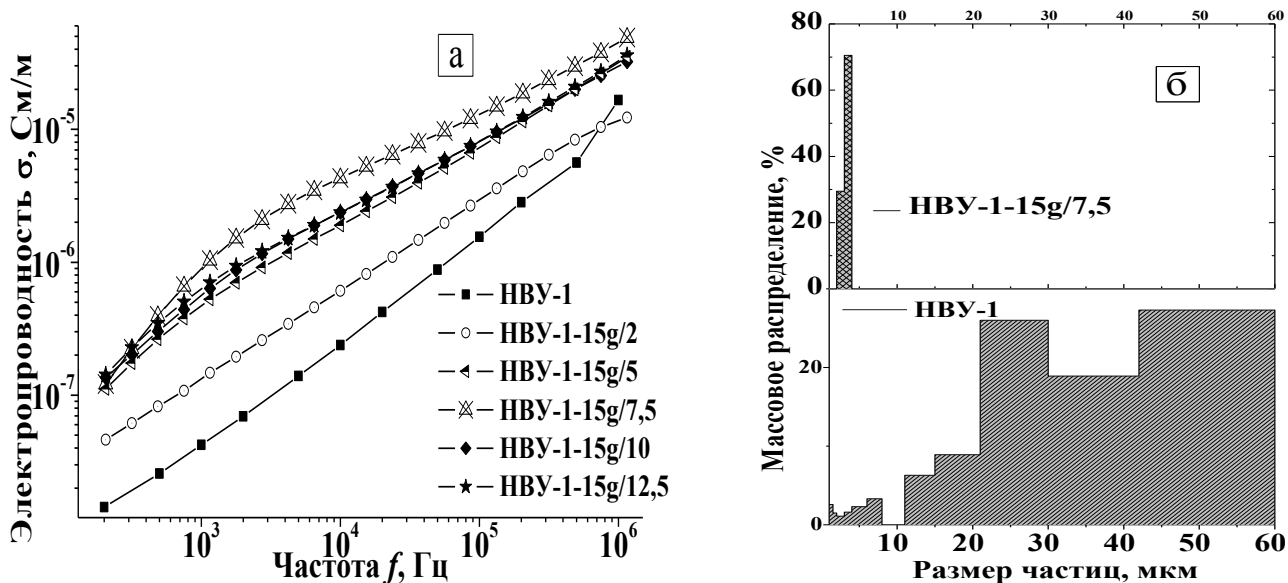
**Таблица 8**

Удельная поверхность и степень дефектности измельченного образца НВУ-1

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Поверхность мезопор, м <sup>2</sup> /г	I(D)/I(G)
НВУ-1	118,8	115,32	0,97
НВУ-1-15g/2	99,028	90,166	1,46
НВУ-1-15g/5	115,63	110,29	1,35
НВУ-1-15g/10	127,89	118,36	1,5

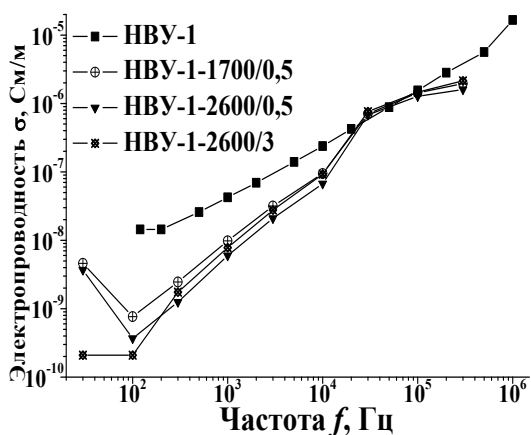
Измельчение НУМ в центробежно-планетарной мельнице позволяет повысить электрофизические свойства композитов (рисунок 3). Повышение

электропроводности  $\sigma$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  композитов при использовании в качестве наполнителя измельченных углеродных нановолокон связано с уменьшением размера частиц (рисунок 3б) и увеличением площади поверхности раздела фаз матрица-наполнитель, что выражается в повышении вклада межфазной поляризации.



**Рис. 3** – Влияние продолжительности измельчения НВУ-1 на частотные зависимости электропроводности композита ЭС/НВУ-1 (а) ( $p=10$  масс. %) и дифференциальное массовое распределение частиц измельченного НВУ-1 по размерам (б)

Установлено, что наибольшей электропроводностью обладают композиты с добавлением НВУ-1, измельченного с продолжительностью 7,5 мин. и ускорением 15g. Наибольшая высокочастотная диэлектрическая проницаемость при  $p=10$  масс. % была достигнута у композита ЭС/НВУ-1-20g/10 и составляла  $\epsilon_{\infty}=14$ .



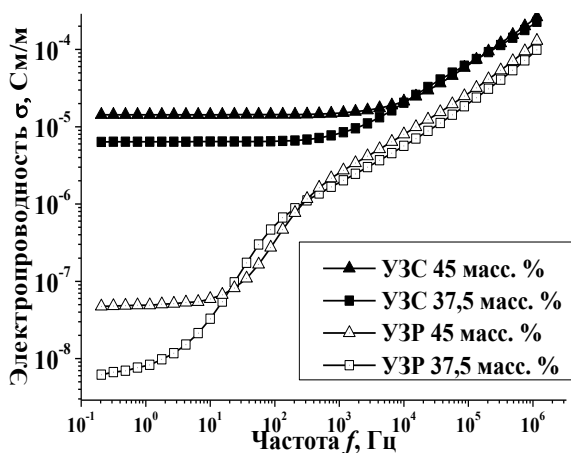
**Рис. 4** – Частотные зависимости электропроводности композитов с добавлением НВУ-1, подвергнутого термической обработке ( $p=10$  масс. %)

Установлено, что, несмотря на повышение электропроводности УНВ в результате термической обработки, электрофизические свойства композитов снижаются вне зависимости от их исходной структуры, удельной поверхности и степени разупорядоченности (рисунок 4). Диэлектрическая проницаемость данных композитов значительно ниже по сравнению с композитами ЭС/НВУ-1. Однако этот эффект можно использовать для направленного снижения величины диэлектрической проницаемости, что полезно в случае использования композитов для диссипации статического

разряда. Снижение электрофизических свойств композитов предположительно связано с изменениями в особенностях транспорта заряда между включениями УНВ и снижением вклада межфазной поляризации.

В главе 3 также были представлены зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости композитов ЭС/НВУ-1, полученных методами механического перемешивания и УЗ-диспергирования НУМ в ЭС, для широких диапазонов концентраций наполнителя  $p=0-45$  масс. % и частот переменного поля  $f=10^{-1}-10^6$  Гц.

На основании сравнения различных методов приготовления композитов ЭС/НВУ-1, было установлено, что у каждого из них есть предел применимости по концентрации наполнителя, превышение которого снижает их эффективность. УЗ-диспергирование НУМ в растворителе эффективно использовать в области малых концентраций НВУ-1 ( $p < 35$  масс. %). Композиты ЭС/НВУ-1, полученные УЗ-диспергированием НВУ-1 в ЭС, показывают наивысшие свойства по сравнению с другими методами в диапазоне высоких концентраций наполнителя  $p > 35$  масс. % (рисунок 5). Это связано с тем, что метод приготовления композита влияет не только на величину порога перколяции, но и на величину повышения свойств композита при переходе через данный порог. Наилучшие электрофизические свойства показывает композит ЭС/НВУ-1, полученный методом УЗ-диспергирования в ЭС:  $\sigma = 2 \cdot 10^{-4}$  См/м и  $\epsilon_{\infty} = 16$  (при  $f = 1$  МГц) (рисунок 5).



**Рис. 5** – Зависимость  $\sigma(f)$  для различных методов приготовления композитов ЭС/НВУ-1 и концентраций наполнителя

феноменологическим перколяционным уравнением:  $f > 1$  кГц и  $\phi < 0,161$  (для электропроводности), а также  $\phi < 0,101$  (для диэлектрической проницаемости) в том же частотном диапазоне.

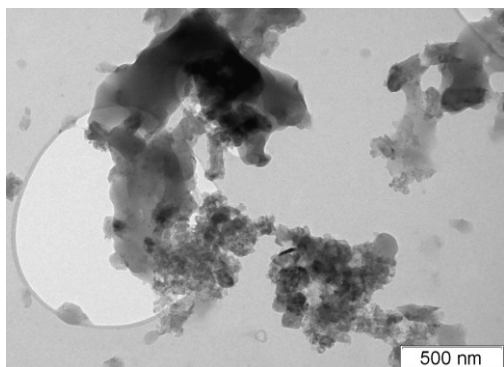
На основании анализа ПЭМ-снимков были сформулированы допущения для разработки модифицированного правила смесей с целью повышения точности описания экспериментальных зависимостей  $\sigma(\phi, f)$  и  $\epsilon(\phi, f)$  в расширенном диапазоне

Экспериментальные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости композитов ЭС/НВУ-1 УЗС от объемной доли наполнителя и частоты переменного поля  $\sigma(\phi, f)$  и  $\epsilon(\phi, f)$  были обобщены на основе уравнений теории перколяции и теории эффективной среды. Установлено, что феноменологическое перколяционное уравнение описывает экспериментальные данные в достаточно узком диапазоне:  $f > 100$  кГц и  $\phi = 0,05-0,138$ .

Обобщенное правило смесей охватывает более широкий диапазон по сравнению с

феноменологическим перколяционным уравнением:  $f > 1$  кГц и  $\phi < 0,161$  (для электропроводности), а также  $\phi < 0,101$  (для диэлектрической проницаемости) в том же частотном диапазоне.

параметров. В предположении, что УНВ представлены в матрице преимущественно плотными агрегатами глобулярной формы (рисунок 6), а также полагая, что проводимость каждого агрегата может быть представлена в виде эквивалентной схемы, в которой проводимость УНВ  $\sigma_f^*$  (идеальная RC-цепочка) и проводимость стенок агрегатов УНВ (неидеальная RC-цепочка, включающая элемент постоянной фазы  $(i \cdot A(\omega))^{\alpha_G}$ ) соединены последовательно, получено модифицированное правило



**Рис. 6** – ПЭМ-снимок композита ЭС/НВУ-1 УЗС ( $\phi=0,06$ )

смесей.

При этом соотношение, соответствующее обобщенному правилу смесей, было дополнено слагаемым, отражающим проводимость глобулярных агрегатов УНВ  $\sigma_G$  (3.2).

Полученные соотношения (3.1) и (3.2) позволяют описывать электрофизические свойства композитов в более широких диапазонах определяющих параметров:  $f > 2$  кГц и  $\phi > 0,04$  (для электропроводности),  $f > 10$  Гц и  $\phi > 0,1$  (для диэлектрической проницаемости).

$$\sigma_c^{\alpha_1 \cdot (1-\phi_A) + \alpha_2 \cdot \phi_A} = \phi_A \cdot \sigma_G^{\alpha_1 \cdot (1-\phi_A) + \alpha_2 \cdot \phi_A} + (1-\phi_A) \cdot \sigma_m^{\alpha_1 \cdot (1-\phi_A) + \alpha_2 \cdot \phi_A}, \quad (3.1)$$

$$\sigma_G = [(\sigma_f^*)^{-1} + [(i \cdot A(\omega))^{\alpha_G} + \sigma_{wall}]^{-1}]^{-1}, \quad (3.2)$$

**Глава 4** посвящена исследованию электрофизических свойств эпоксидных композитов с добавлением многостенных углеродных нанотрубок. Проанализированы характеристики различных типов МУНТ: зольность, насыпная плотность, отношение интенсивностей пиков I(D)/I(G) на КР-спектрах и другие (таблица 9).

**Таблица 9**

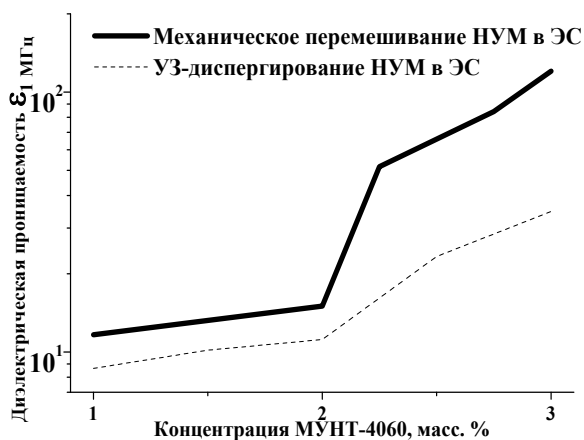
Свойства МУНТ и пороги перколяции композитов ЭС/МУНТ ПС

Тип материала	Насыпная плотность, $\cdot 10^{-3}$ г/см <sup>3</sup>	I(D)/I(G)	Зольность, %	Диаметр нанотрубок, нм	Порог перколяции, масс. %
МУНТ-1020	165	0,99	0,11	60-80	5
МУНТ-4060	65,2	0,55	8,37	40-100	2,75
А-МУНТ-10	64,5	0,84	3,67	20-40	2,5
МУНТ-10	116,2	0,14	5,04	10-20	4

Установлено, что порог перколяции композитов ЭС/МУНТ в существенной мере зависит от насыпной плотности МУНТ. Снижение насыпной плотности МУНТ в  $\sim 2-2,5$  раз вызывает снижение порога перколяции получаемых композитов на  $\sim 1,5-2,5$  масс. %. Применение УНТ с низкой насыпной плотностью позволяет получать

композиты с высокой проводимостью и диэлектрической проницаемостью при меньших содержаниях наполнителя.

В данной главе было проведено сравнение электрофизических свойств композитов

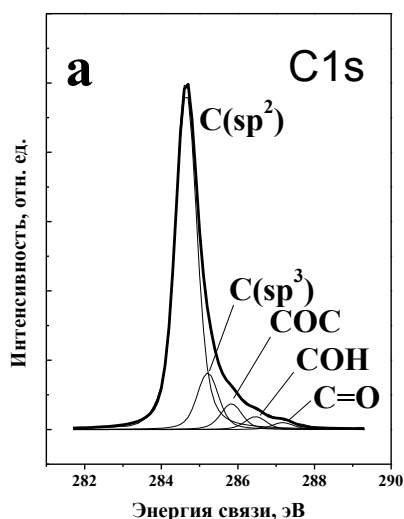


**Рис. 7** – Зависимость высокочастотной диэлектрической проницаемости композитов ЭС/МУНТ-4060 от концентрации наполнителя ( $f=1$  МГц) при использовании различных методов их получения

частоты и продолжительности механического перемешивания системы ЭС-НУМ-растворитель способствует увеличению электрофизических характеристик композитов с добавлением МУНТ.

Установлено, что, как и в случае с УНВ, термическая обработка МУНТ ухудшает электрофизические свойства композитов.

В главе 5 представлены результаты исследования влияния способа и параметров обработки УНВ на термоокислительную стабильность композитов ЭС/УНВ. Использовались различные способы обработки: измельчение с последующим



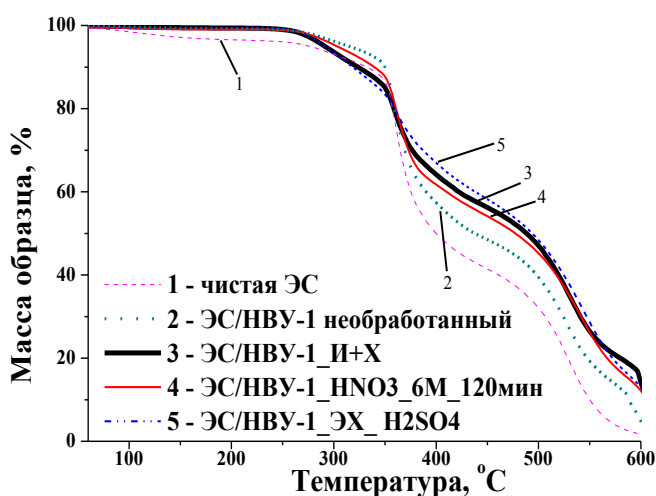
**Рис. 8** – C1s-спектр НВУ-1 (РФЭС)

окислением, химическая и электрохимическая обработка (таблица 3). Проведена оценка характеристик обработанных образцов НВУ-1 с использованием широкого спектра физико-химических методов анализа (ПЭМ, КР-спектроскопия, РФЭС, ТГ-анализ). Определено, что в результате химической обработки на поверхности УНВ образуются эфирные, спиртовые и кетонные группы (рисунок 8), но количество их незначительно.

Измельчение с последующим окислением на воздухе позволяет достичь наивысшего

соотношения [O]/[C] равного 7,8 ат. % (по данным РФЭС), но выход УНВ после модификации составляет 50 %.

Электрохимическая обработка отличается тем, что приводит к незначительному изменению степени разупорядоченности углеродного наноматериала. Вместе с тем, на поверхности УНВ образуется значительное количество кислородсодержащих функциональных групп ([O]/[C]=6,2 ат. %). При электрохимической обработке НВУ-1 в 0,1 н растворе серной кислоты помимо эфирных и спиртовых, обнаружено наличие сульфатных групп, что подтверждено методом РФЭС. Одной из положительных сторон данного вида обработки является то, что потери образца отсутствуют и его выход составляет 100 %. Использование электрохимически обработанного НВУ-1 повышает термоокислительную стабильность композитов (рисунок 9).



**Рис. 9** – Влияние различных способов обработки НВУ-1 на термоокислительную стабильность эпоксидных композитов ( $p=10$  масс. %)

В данной главе показано, что измельчение как способ модификации физико-химических свойств НУМ, также можно эффективно использовать для повышения термоокислительной стабильности эпоксидных композитов.

В главе 6 проведен анализ технологических особенностей получения композитов с добавлением НУМ. Представлена технологическая схема модификации гранулированных НУМ, включающая в себя три способа обработки: электрохимическую обработку, химическую обработку и измельчение.

В главе также сформулированы технологические рекомендации по получению эпоксидных композитов с добавлением НУМ с заданными электрофизическими свойствами и термоокислительной стабильностью:

- Для повышения электрофизических свойств композитов рекомендуется использовать измельчение НУМ в центробежно-планетарной мельнице при продолжительностях 2-12,5 мин. и центростремительном ускорении барабанов 15-20g.

- Термическую обработку НУМ рекомендуется использовать для снижения электрофизических свойств композита. Вне зависимости от морфологии НУМ и параметров термической обработки электрофизические свойства композита будут снижаться и в меньшей степени зависеть от температуры и продолжительности обработки, поэтому целесообразно использовать малые продолжительности обработки (до 30 мин.) при температурах не выше 1700-2200 °C.

- Для повышения термоокислительной стабильности композитов рекомендуется использовать электрохимическую обработку в 0,1 н растворе серной кислоты.

- Для получения эпоксидных композитов с добавлением УНВ со структурой «вложенных конусов» в области малых концентраций наполнителя ( $p < 35$  масс. %) рекомендуется использовать метод УЗ-диспергирования в растворителе. При  $p > 35$  масс. % целесообразно использовать метод УЗ-диспергирования в ЭС.

- Для достижения высоких электрофизических свойств композитов ЭС/МУНТ при малых концентрациях наполнителя рекомендуется использовать МУНТ с низкой насыпной плотностью (менее  $0,065 \text{ г/см}^3$ ).

- Для получения композитов ЭС/МУНТ с высокими электрофизическими свойствами рекомендуется использовать механическое перемешивание наполнителя в ЭС при малых частотах и продолжительностях перемешивания ( $n < 145$  об/мин).

**В приложении 1** приведены данные оценки экономической эффективности получения эпоксидных композитов с добавлением НУМ. Показано, что среди МУНТ в качестве наполнителя наиболее экономически выгодно использовать материал МУНТ-4060, однако его стоимость будет превышать стоимость ЭС в 2,67 раза в пересчете на 1 тонну смеси ЭС-МУНТ, необходимой для получения композита с заданными электрофизическими свойствами. Установлено, что стоимость НВУ-1 для получения 1 тонны смеси ЭС-УНВ составляет 7,22 % от стоимости ЭС, что указывает на значительную эффективность использования данного материала в качестве наполнителя для эпоксидных композитов.

#### **Выводы:**

1. На основании выполненного комплексного анализа влияния измельчения, химической и термической обработок углеродных нановолокон на их поверхностные, структурные и морфологические особенности сделана оценка влияния данных видов обработки на электрофизические свойства композитов ЭС/УНВ.

2. Установлено, что термическая обработка НУМ в диапазоне температур  $1700-2600 \text{ }^\circ\text{C}$  вызывает снижение электрофизических свойств композитов, связанное с изменениями в особенностях транспорта заряда между включениями УНВ и снижением вклада межфазной поляризации. Повышение электропроводности УНВ в результате термической обработки не сказывается на электрофизических свойствах композитов.

3. Установлено, что измельчение с центростремительными ускорениями  $15-20\text{g}$  и продолжительностями  $2-12,5$  мин. способствует изменению гранулометрического состава НУМ и повышению электрофизических свойств эпоксидных композитов.

4. Установлено, что при добавлении гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя в состав композитов предпочтительно использовать смесь



фракций 100-315 мкм и 315-500 мкм ( $p < 25$  масс. %). В области повышенных концентраций наполнителя ( $p > 25$  масс. %) предпочтительно использовать наполнитель с размером частиц менее 100 мкм.

5. Установлено, что метод приготовления композитов ЭС/НУМ влияет не только на значение порога перколяции, но и на величину повышения свойств композита при переходе через данный порог. Различия в электрофизических свойствах композитов в зависимости от используемого метода их получения, связаны с влиянием способа диспергирования включений наполнителя на формирование проводящих сетей и распределение НУМ в эпоксидной матрице.

6. На основе анализа особенностей распределения наполнителя в объеме матрицы разработано модифицированное правило смесей, позволяющее описывать электрофизические свойства композитов ЭС/УНВ в более широком диапазоне частот переменного поля и концентраций наполнителя.

7. Установлено, что порог перколяции композитов ЭС/МУНТ зависит от насыпной плотности наполнителя. Использование МУНТ с низкой насыпной плотностью в качестве наполнителя позволяет получать композиты с низким порогом перколяции.

8. Установлены закономерности влияния основных методов приготовления композитов ЭС/МУНТ на их электрофизические свойства. Среди исследованных методов, механическое перемешивание наполнителя в эпоксидной смоле является наиболее эффективным для получения композитов ЭС/МУНТ.

9. Установлено, что электрохимическая обработка и измельчение УНВ являются предпочтительными способами обработки для повышения термоокислительной стабильности композитов ЭС/УНВ. Использование электрохимической обработки позволяет повысить отношение  $[O]/[C]$  на поверхности УНВ со структурой «вложенных конусов» до 6,2 ат. %, при полном отсутствии потерь массы углеродного материала в результате обработки.

10. На основании установленных закономерностей даны технологические рекомендации по получению эпоксидных композиционных материалов содержащих НУМ с заданными электрофизическими свойствами и термоокислительной стабильностью.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Изучение электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композиционных материалов с добавлением углеродных нановолокон // Материаловедение. 2011. № 10. С. 47-51.

2. Баннов А.Г., Варенцов В.К., Чуканов И.С., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. №2. С. 1-9.

3. Bannov A.G., Uvarov N.F., Ukhina A.V., Chukanov I.S., Dyukova K.D., Kuvshinov G.G. Structural changes in carbon nanofibers induced by ball milling // Carbon. 2012. Vol. 3. P. 1090–1098.

4. Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Влияние добавления различных типов нановолокнистого углерода на электрические свойства эпоксидной композиции // Современные техника и технологии: сб. тр. 16 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т. Томск, 2010. Т. 3. С. 305–306.

5. Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Исследование электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композиционных материалов с добавлением углеродных нановолокон и нанотрубок // Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии X Юбилейная Международная научная конференция. Ставрополь, 2010. С. 265-267.

6. Баннов А.Г., Варенцов В.К., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Оценка различных методов окислительной обработки нановолокнистого углерода // Современные техника и технологии: сб.тр.16 междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, в 3 т. Томск, 2010. Т. 3. С. 313-314.

7. Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Электропроводность эпоксидных композиционных материалов с добавлением углеродных нановолокон // Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 4-х частях. Новосибирск, 2010. Ч. 1. С. 280-281.

8. Баннов А.Г., Козлов А.Н., Кувшинов Г.Г. Влияние измельчения и термической обработки углеродного нановолокнистого наполнителя на свойства эпоксидных композиционных материалов // Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-х частях. Новосибирск, 2009. Ч. 2. С. 290–292.

9. Баннов А.Г., Чуканов И.С., Кувшинов Г.Г. Влияние обработки углеродного нановолокнистого наполнителя на свойства эпоксидных композиционных материалов // Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты. Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты». Москва, 2009. С. 10–11.

10. Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Влияние обработки углеродного нановолокнистого наполнителя на свойства эпоксидных композиционных материалов // Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-и частях. Новосибирск, 2008. Ч. 2. С. 148–149.

11. Баннов А.Г., Дюкова К.Д., Кувшинов Г.Г. Исследование свойств углеродных нановолокон и термоокислительной стабильности эпоксидных композитов на их основе // Наука. Технологии. Инновации. Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 6-ти частях. Новосибирск, 2011. Ч. 3. С. 59–60.