

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Южно-Уральский государственный университет»  
(Национальный исследовательский университет)  
Факультет «Химический»  
Кафедра «Химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

*Дыскина* Б.Ш. Дыскина  
24.06 2016 г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В УГЛЕРОД-  
УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–18.03.01.2016.359.09.00 ПЗ ВКР

Руководитель проекта, к.х.н.

*Т.В. Варламова* Т.В. Варламова  
23.06 2016 г.

Автор проекта,  
студент группы Хим-443

*А.Н. Неудачина* А.Н. Неудачина  
23.06 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,  
к.х.н.

*К.Р. Смолякова* К.Р. Смолякова  
23 июня 2016 г.

Челябинск 2016



4 Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов):

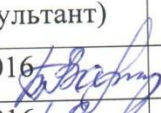
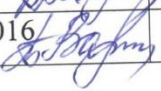
1) обзор литературных данных о применении, составе и структуре композиционных материалов, и, в частности, полимерных и углерод-углеродных композитов, а также о строении и свойствах углеродных нанотрубок; цели и задачи исследования с учётом обзора литературных данных;

2) основная часть: объект, предмет и методы исследования; экспериментальная часть; анализ и обсуждение полученных результатов; выводы; заключение.

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов): презентация бакалаврской работы в Power Point, включающая в себя титульный слайд; актуальность, цели и задачи выпускной квалификационной работы; объекты и методы исследования, основные результаты исследования, выводы, заключение.

Всего 15-20 листов

6 Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Литературный обзор	Варламова Т.В.	16.04.2016	
Основная часть	Варламова Т.В.	20.05.2016	

7 Дата выдачи задания 16.04.2016

Руководитель  /Т.В. Варламова/

Задание принял к исполнению  /А.Н. Неудачина/

## КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении руководителя
Литературный обзор	02.06.2016	<i>Т.В. Варламова</i>
Основная часть	20.06.2016	<i>Т.В. Варламова</i>

Заведующий кафедрой *Анели* /Б.Ш.Дыскина/

Руководитель работы *Т.В. Варламова* /Т.В. Варламова/

Студент *А.Н. Неудачина* /А.Н. Неудачина/

## АННОТАЦИЯ

Неудачина А.Н. Использование углеродных нанотрубок в углерод-углеродных композитах. – Челябинск: ЮУрГУ, Хим – 443, 2016. – 81 с., 17 ил., 5 табл., библиогр. список – 60наим.

Ключевые слова: композиционные материалы, углеродные нанотрубки, функционализация, графит, фенолформальдегидная смола, растровая электронная микроскопия, механическая прочность.

Объект исследования: композит, полученный на основе компонентов – высокоплотный графит, фенолформальдегидная смола, добавки (УНТ и ФУНТ).

Цель работы: изучить влияние углеродных нанотрубок на структуру и свойства углерод-углеродных композиционных материалов.

Задачи: выполнить обзор литературных данных о применении, составе и структуре композиционных материалов, и, в частности, полимерных и углерод-углеродных композитов; выполнить обзор данных о строении и свойствах углеродных нанотрубок; провести синтез углеродных нанотрубок; провести функционализацию синтезированных нанотрубок; получить полимерные композиты с добавлением синтезированных углеродных нанотрубок и с добавлением функционализированных нанотрубок; выполнить электронномикроскопические, ИК-спектроскопические исследования, провести испытания на разрушающее напряжение при сжатии полученных образцов, провести испытания на определение удельного электрического сопротивления

В результате проведенных исследований сделано заключение об использовании углеродных нанотрубок в качестве модифицирующей добавки к углерод–углеродным композиционным материалам.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	8
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	11
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ .....	12
1.1 Композиционные материалы. Классификация, матрица, наполнители .....	12
1.1.1 Матрица композиционных материалов.....	13
1.1.2 Наполнители и армирующие элементы в композиционных материалах .	14
1.2 Полимерные композиционные материалы .....	16
1.2.1 Терморезистивные полимеры .....	16
1.2.2 Термопластичные полимеры .....	19
1.2.3 Достоинства и недостатки композитов с полимерной матрицей .....	19
1.2.4 Применение полимерных композиционных материалов .....	20
1.3 Углерод – углеродные композиционные материалы .....	21
1.3.1 Применение углерод–углеродных композиционных материалов.....	22
1.4 Строение и структура углеродных нанотрубок.....	22
1.5 Свойства углеродных нанотрубок .....	25
1.6 Синтез УНТ .....	26
1.6.1 Термическое распыление.....	26
1.6.2 Лазерное распыление .....	27
1.6.3 Крекинг углеводородов.....	28
1.6.4 Электрохимический метод .....	28
1.7 Области применения углеродных нанотрубок .....	29
1.8 Углеродные нанотрубки как модифицирующая добавка к композиционным материалам .....	30
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	41
2.1 Объекты исследования.....	41
2.2 Методы получения образцов для исследования.....	42
2.2.1 Метод получения углеродных нанотрубок пиролизом ацетилена.....	42
2.2.2 Метод получения функционализированных углеродных нанотрубок .....	44

2.2.3	Метод получения полимер – углеродных композитов.....	45
2.2.4	Метод получения образцов «смола – УНТ» и «смола – функционализированные УНТ».....	45
2.3	Методы исследования приготовленных образцов .....	46
2.3.1	Метод электронной микроскопии.....	46
2.3.2	Метод ИК-спектрометрии .....	49
2.3.4	Методика определения удельного электрического сопротивления (УЭС) ....	52
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ.ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ .....	55
3.1	Результаты исследований, проведенных на растровом электронном микроскопе.....	55
3.2	Результаты ИК-спектроскопии .....	60
3.3	Результаты испытаний на разрушающее напряжение при сжатии.....	61
3.4	Результаты исследования по определению удельного электрического сопротивления .....	65
3.5	Обсуждение результатов и выводы .....	66
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	73
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	74
	ПРИЛОЖЕНИЯ	
	ПРИЛОЖЕНИЕА.....	80

## ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач химии – разработка и создание новых материалов для различных областей техники.

Условно материалы можно разделить на функциональные и конструкционные. Существенными условиями, определяющими высокие показатели функциональных материалов и изделий на их основе, являются достижение необходимого химического, фазового и морфологического состава синтезированных продуктов. Под термином "функциональные материалы" понимают широкий класс веществ, которые используются в самых разнообразных областях современной жизни: от микроэлектроники до космических исследований и обладают вполне определенными физическими и химическими свойствами. К таким материалам, в частности, могут быть отнесены композиты, сплавы, полимерные соединения.

Конструкционные материалы – это материалы, из которых изготавливаются детали конструкций (машин и сооружений), воспринимающих силовую нагрузку. К основным критериям качества таких материалов относятся параметры сопротивления внешним нагрузкам: прочность, вязкость, надежность.

Длительный период в своём развитии человеческое общество использовало для своих нужд ограниченный круг материалов. Промышленный переворот XVIII века и дальнейшее развитие техники, особенно создание паровых машин и появление двигателей внутреннего сгорания, электрических машин и автомобилей, усложнили и дифференцировали требования к материалам их деталей, которые стали работать при больших нагрузках, повышенных температурах.

Основой конструкционных материалов стали металлические сплавы на основе железа (чугуны и стали), меди, латуни, свинца и олова. Развитие авиационной техники потребовало создания новых жаропрочных сплавов на никелевой и кобальтовой основах, титановых, алюминиевых, магниевых сплавов, пригодных для длительной работы при высоких температурах. Совершенствование техники на каждом этапе развития предъявляло новые, непрерывно усложнявшиеся



требования к конструкционным материалам (температурная стойкость, износостойкость, электрическая проводимость и др.). Развитие атомной энергетики связано с применением материалов, обладающих не только достаточной прочностью и высокой коррозионной стойкостью в различных теплоносителях, но и удовлетворяющих новому требованию – малому поперечному сечению захвата нейтронов.

Перспективы повышения свойств конструкционных материалов связаны с синтезированием материалов из элементов, имеющих предельные значения свойств, например, предельно прочных, предельно тугоплавких, термостабильных. Такие материалы составляют новый класс композиционных конструкционных материалов. В них используются высокопрочные элементы (волокна, нити, проволока, нитевидные кристаллы, гранулы, дисперсные высокотвёрдые и тугоплавкие соединения), связуемые матрицей из пластичного и прочного материала (металлических сплавов или неметаллических, преимущественно полимерных, материалов) [1].

В настоящее время ведутся работы, направленные не только на синтез таких композиционных материалов, но и на введение в синтезированные или уже существующие материалы различных добавок, обеспечивающих повышение качества продукции и придание ей уникальных свойств. В частности, активно исследуется введение углеродных нанотрубок, обладающих высокими показателями по физико-механическим свойствам, в различные композиционные материалы. Поэтому актуальной представляется задача исследования влияния УНТ на механические и электрофизические свойства углеродсодержащих композиционных материалов, например материалов на основе графитовых наполнителей и связующих смол.

Исходя из этого сформулирована следующая цель выпускной квалификационной работы – изучить влияние углеродных нанотрубок на структуру и свойства углерод-углеродных композиционных материалов.

В рамках заявленной цели поставлены следующие задачи:

1 Выполнить обзор литературных данных о применении, свойствах, методах получения и структуре композиционных материалах, и, в частности, полимерных и углерод-углеродных композитах.

2 Выполнить обзор данных о строении и свойствах углеродных нанотрубок.

3 Провести синтез углеродных нанотрубок методом пиролиза ацетилена в трубчатой печи, контактирующего со слоем никелевого катализатора на поверхности подложки.

4 Провести функционализацию синтезированных нанотрубок кипячением к смеси кислот.

5 Получить полимерные композиты с добавлением синтезированных углеродных нанотрубок и с добавлением функционализированных нанотрубок.

6 Выполнить структурно–морфологические исследования компонентов и образцов композитов.

7 Провести исследование физико-механических свойств полученных композитов.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ИК – инфракрасное (излучение)

КМ – композиционный материал

РЭМ – растровый электронный микроскоп

УНТ – углеродные нанотрубки

УУКМ – углерод–углеродный композиционный материал

УЭС – удельное электрическое сопротивление

ФУНТ – функционализированные углеродные нанотрубки

ФФС – фенолформальдегидная смола

CVD – Chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

### 1.1 Композиционные материалы. Классификация, матрица, наполнители

Композиционные материалы – это материалы, которые представляют собой гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента. Между компонентами существует граница раздела и они различаются по свойствам. Свойства композиционных материалов определяются свойствами компонентов, входящих в состав, уровнем их взаимодействия, механизмом деформации [2].

Один из компонентов, обладающий непрерывностью по всему объему, является матрицей. Матрица ответственна за сохранение конфигурации изделия, передачу эксплуатационных нагрузок на арматуру, сопротивление действию других внешних факторов.

Компонент, разделенный в объеме композиции, считается усиливающим, или армирующим. Усиливающими или армирующими компонентами чаще всего являются тонкодисперсные порошкообразные частицы или волокнистые материалы различной природы.

Общепринятой классификации композиционных материалов на данный момент нет. Это связано с тем, что композиты – довольно широкий класс материалов, который включает в себя металлы, полимеры, керамику. Поэтому чаще всего используется классификация, в основу которой положено деление по материаловедческому признаку.

Наиболее важным признаком классификации композиционных материалов является материал матрицы [3]. Различают композиционные материалы с:

- 1) металлической матрицей (алюминий и сплавы, магниевые сплавы, титан и его сплавы, медь, сплавы никеля и кобальта);
- 2) полимерной матрицей (термопласты, реактопласты, эластомеры);
- 3) керамической матрицей (обычная керамика, техническая керамика).

Классификация по геометрии армирующих элементов (порошки или гранулы, волокна, пластины):

- 1) Порошковые – дисперсно-упрочненные композиционные материалы;
- 2) Волокнистые (армированные непрерывными и дискретными волокнами);
- 3) Пластинчатые – слоистые, состоящие из чередующихся непрерывных и дискретных пластин.

Классификация КМ по структуре и расположению компонентов

В соответствии с классификацией по структуре и расположению компонентов композиционные материалы делятся на группы с матричной, слоистой, каркасной и комбинированной структурой.

### 1.1.1 Матрица композиционных материалов

Матрица является основой, придает изделию форму и делает материал монолитным, принимает участие в создании несущей способности композиции, обеспечивая передачу силы на волокна. При нагружении за счет пластичности матрицы, силы от разрушенных или дискретных (коротких) волокон передаются соседним волокнам. Передача нагрузки зависит, прежде всего, от качества соединений, т. е. от хорошей адгезии между компонентами КМ.

К материалам матриц предъявляют эксплуатационные и технологические требования.

К эксплуатационным относят:

- высокую прочность и пластичность материалматрицы (возможность выдерживать сдвиги нагрузки, циклические и т. д.);
- высокий уровень диапазона рабочих температур;
- сохранение адгезии (взаимодействие матрицы и волокна) во всем диапазоне рабочих температур;
- устойчивость материалов матрицы к воздействию внешней среды (влажность, давление, температура), солнечной радиации, химическая стойкость;
- сохранение своих физических свойств (цвет, плотность, структура, теплофизические свойства, электрические) с течением времени.

Технологические требования:

- обеспечение равномерного (без касания между собой) распределения волокон в матрице при заданном объемном содержании;
- хорошая смачиваемость волокна материалом матрицы и сохранение его во время получения композита;
- хорошая адгезия между материалом матрицы и материалом волокна и качественное соединение слоев композита в процессе формования;
- возможность предварительного изготовления полуфабрикатов (препрегов) с последующим изготовлением из них изделия;
- невысокие значения параметров формообразования (например, температуры, давления) [4].

#### 1.1.2 Наполнители и армирующие элементы в композиционных материалах

Важнейшим элементом структуры КМ являются наполнители. Функции наполнителей очень разнообразны: от формирования комплекса механических свойств до придания материалу разнообразных специфических свойств (фрикционных, электрических, магнитных и т.п.). Поэтому в качестве наполнителей выступают самые разные вещества и материалы, содержание которых может меняться в широких пределах.

Можно условно разделить наполнители на две группы в связи с их основными функциями.

Первая группа: собственно наполнители в виде частиц ограниченных размеров. Их введение определяет общий комплекс свойств КМ, способствует снижению усадки, остаточных напряжений и склонности к растрескиванию.

Вторая группа: наполнители, оказывающие решающее влияние на прочностные характеристики КМ – армирующие элементы. К ним относят: волокнистые материалы больших линейных размеров, которые воспринимают основную нагрузку, действующую на материал.

По своей природе наполнители могут подразделяться на органические и неорганические; по агрегатному состоянию – на твердые, жидкие, газообразные; по их роли в КМ – на усиливающие дисперсные и армирующие; по форме частиц – на дисперсные, волокнистые, слоистые изернистые.

#### А) Дисперсные наполнители

Наиболее распространенный вид наполнителей. В качестве дисперсных наполнителей выступают порошкообразные вещества с разным размером частиц – от 2 – 10 до 200 – 300 мкм. Содержание дисперсных наполнителей меняется в широких пределах – от нескольких процентов до 70–80%.

К числу важнейших требований относятся способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, низкая влажность.

В качестве примера дисперсных наполнителей рассмотрим *графит*.

Графит представляет собой минерал, имеющий слоистую структуру. Может быть получен искусственным путем из антрацита при нагревании без доступа воздуха. Обладает хорошей тепло- и электропроводностью. В качестве наполнителя используется аморфный графит в тонкоизмельченном виде (коллоидный графит). Основное преимущество – снижение коэффициента трения благодаря слоистой структуре.

#### Б) Волокнистые наполнители

На первых порах в качестве волокнистых наполнителей использовались природные волокна растительного (хлопок, лен, конопля) и минерального (асбест) происхождения. Но с середины 20-го века стали активно использовать стекловолокно.

Упрочнение волокнами имеет много преимуществ – большая прочность, стойкость к разрушению, высокотемпературная прочность, температурная устойчивость, дешевизна, химическая пассивность материалов.

#### В) Слоистые наполнители

В производстве плоских и крупногабаритных изделий из КМ находят применение разнообразные листовые и слоистые наполнители – ткани, бумаги, маты, холсты, сетки, пленки, ленты, фольга и другие.

#### Г) Зернистые наполнители



В качестве наполнителей находят применение сферические или пластинчатые частицы из различных материалов. Наибольшее распространение из них получили монолитные или полые сферические частицы из стекла и полимеров – микросферы. Микросферы способствуют повышению прочности при сжатии, уменьшению абразивного износа оборудования, а применение полых микросфер позволяет снизить плотность материала[5].

## 1.2 Полимерные композиционные материалы

Полимерную матрицу для композиционных материалов выбирают, учитывая условия эксплуатации изделий. От материала матрицы значительно зависят свойства композита: прочность, тепло- и влагостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, метод получения изделия. Полимеры в качестве матрицы используют либо в чистом виде (порошки, гранулы, листы, пленки), либо в виде связующих.

Связующее представляет собой двух- или многокомпонентную систему из синтетического полимера и отвердителей, инициаторов или катализаторов, ускорителей отверждения. В связующее с целью придания необходимых технологических и эксплуатационных свойств могут быть добавлены растворители, красители, пластификаторы, стабилизаторы и другие компоненты.

При производстве армированных пластиков наиболее часто применяют термореактивные связующие, непрерывно расширяется использование термопластичных полимеров и эластомеров. Ниже дана краткая характеристика основных типов полимеров, нашедших применение при изготовлении полимерных композиционных материалов.

### 1.2.1 Термореактивные полимеры

Термореактивные полимеры под действием тепла и химически активных добавок могут приобретать пространственную структуру, что сопровождается потерей текучести.

Термореактивные полимеры сравнительно редко применяются в чистом виде, когда они содержат только структурирующие добавки. Обычно в них вводят совместимые и несовместимые добавки, такие, как наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, и благодаря этому получают сложные многокомпонентные материалы – реактопласты. Полимерную основу реактопласта – называют при этом «смола» или «связующее».

В зависимости от типа связующего реактопласты подразделяются на фенопласты, аминопласты, полиэфирные, эпоксидные, кремнийорганические и другие пластики.

*Феноло-альдегидные смолы* – олигомерные продукты поликонденсации фенола, его гомологов (крезолов, ксиленолов) и многоатомных фенолов (например, резорцина) с альдегидами (формальдегидом и фурфуролом). Наибольшее практическое значение имеют феноло-формальдегидные смолы (ФФС), получаемые из фенолов и формальдегида.

В зависимости от соотношения реагирующих веществ и природы катализатора образуются термопластичные (новолаки) или термореактивные (резолы). Так, в присутствии кислых катализаторов (обычно соляной или щавелевой кислоты) при избытке фенола получают новолачные смолы; в присутствии основных катализаторов, например NaOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, при избытке формальдегида – резольные смолы.

Новолаки и резолы (молярная масса 600...1300 и 400...1000 соответственно) хорошо растворяются в спиртах и ацетоне, окрашены в зависимости от типа использованного катализатора в различные цвета – от светло-жёлтого до красноватого[8].

Продукты отверждения смол – резиты. Это хрупкие материалы с некристаллической структурой, обладающие высокими прочностными, электроизоляционными, антикоррозионными свойствами. Резиты устойчивы к действию большинства кислот. Температура деструкции фенолформальдегидных смол выше 300 °С.

Отверждённые смолы характеризуются высокими тепло-, водо- и кислотостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, а в сочетании с наполнителями – и высокой механической прочностью. Отверждённые новоллаки уступают резинам по тепло-, водо-, химстойкости и диэлектрическим свойствам.

*Аминосмолы* – связующие, получаемые путем конденсации карбамида (меламин, анилин) с формальдегидом.

*Ненасыщенные полиэфирные смолы*– это термореактивные олигомеры и полимеры, содержащие сложноэфирные группы и кратные углерод–углеродные связи.

*Эпоксидные смолы*– мономерные, олигомерные или полимерные растворимые соединения, в состав молекул которых входит не менее двух эпоксидных или глицидилловых групп.

*Кремнийорганические полимеры*представляют собой термостойкие высокомолекулярные элементоорганические соединения, содержащие в составе элементарного звена макромолекулы атомы кремния и углерода.

Таким образом, термореактивные связующие представляют собой сравнительно низковязкие жидкости (при температуре переработки), которые после пропитки армирующего материала за счет химических реакций превращаются в неплавкую твердую полимерную матрицу.

Термореактивные связующие обладают хорошими технологическими свойствами (низкой вязкостью и температурой отверждения); хорошо смачивают и пропитывают армирующий материал; имеют хорошую адгезию к большинству волокон, повышенную теплостойкость, стойкость в различных средах; их свойства можно регулировать в широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения.

Недостатками этих связующих является хрупкость, низкая вязкость разрушения и ударная прочность, невозможность вторичной переработки, ограниченное время жизни препрега, значительная химическая усадка в большинстве случаев.

### 1.2.2 Термопластичные полимеры

Термопластичные полимеры (термопласты) – это полимеры, которые размягчаются при нагревании и затвердевают при охлаждении. При обычной температуре термопласты находятся в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии. При повышении температуры они переходят в высокоэластическое и далее – в вязкотекучее состояние, что обеспечивает возможность формования их различными методами. Эти переходы обратимы и могут повторяться многократно, что делает возможной, в частности, переработку бытовых и производственных отходов в изделия. Выбор термопласта определяется очень многими факторами: условиями эксплуатации изделия, технологическими свойствами полимера, стоимостью пластмассы, ее доступностью, способностью окрашиваться.

Основные представители: полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид.

Таким образом, для большинства термопластов характерна более высокая производительность и более интенсивные методы переработки; формование деталей менее энергоемко; возможно формование крупных, сложной конфигурации деталей; возможна вторичная переработка; пониженная горючесть, дымовыделение при горении и токсичность продуктов горения; высокая стойкость к излучению; сочетание высокой прочности и теплостойкости с высокой ударной прочностью и трещиностойкостью [3].

### 1.2.3 Достоинства и недостатки композитов с полимерной матрицей

Достоинства композитов с полимерной матрицей: высокие удельные прочностные и упругие характеристики; стойкость к химически агрессивным средам; низкие тепло- и электропроводность; радиопрозрачность стеклопластиков.

К недостаткам пластиков относятся их низкие прочность и жесткость при сжатии и сдвиге, низкие тепловая и радиационная стойкость, гигроскопичность, подверженность изменению физико-механических характеристик при старении и под воздействием климатических факторов. Низкая тепловая стойкость, а также

некоторые другие недостатки полимерных композитов, в основном, определяются полимерной матрицей. Качественно новый уровень свойств материала позволяет получить карбонизация полимерной матрицы, реализуемая при образовании углерод-углеродных композиционных материалов, представляющая собой систему углеродное волокно – углеродная матрица. Углеродная матрица, подобная по физико-механическим свойствам углеродным волокнам, позволяет наиболее полно реализовать в композите уникальные свойства углеродного волокна [5].

#### 1.2.4 Применение полимерных композиционных материалов

В настоящее время полимерные композиционные материалы применяются в различных областях промышленности – в строительстве, в авиации, в автомобилестроении, металлургии, медицине, в радиоэлектронике, химическом машиностроении, производстве спортивного инвентаря и многих других областях.

Некоторые примеры областей применения ПКМ на основе термопластичных и термореактивных связующих приведены в таблице 1 [56].

Таблица 1 – Области применения полимерных композиционных материалов

Материал	Области применения
Фторопласт	Уплотнительные кольца, сальники, подшипники
Поликарбонат	Детали светотехнических приборов, конденсаторная пленка, детали экстерьера
Полипропилен	Ручки, гайки и корпуса аппаратуры, канаты, корпуса аккумуляторов
Полиамиды	Антифрикционные и электроизоляционные изделия, муфты, шестеренки, подшипники
Фенопласты	Изделия с повышенными диэлектрическими свойствами, работающие в условиях повышенной влажности, циклических температур и вибраций
Аминопласты	Дуго- и крекингостойкие детали, применяемые в узлах зажигания автомобилей
Стеклопластики	Корпусные детали

### 1.3 Углерод – углеродные композиционные материалы

Углерод–углеродные композиционные материалы (УУКМ) содержат углеродный армирующий элемент в виде дискретных волокон, непрерывных нитей или жгутов, войлоков, лент, тканей с плоским и объемным плетением, объемных каркасных структур. Волокна располагаются хаотически, одно-, двух- и трехнаправленно.

Углеродная матрица объединяет в одно целое армирующие элементы в композите, что позволяет наилучшим образом воспринимать различные внешние нагрузки.

В качестве матрицы используют пироуглерод, коксовые остатки термореактивных смол, каменноугольного или нефтяного пека, в качестве волокон-наполнителей – высокопрочные углеродные волокна.

*Пиролитический углерод* представляет собой поликристаллический однородный материал, обладающий высокой температурной и химической стойкостью. Такой вид отложения углерода имеет структуру кристаллов графита с различной степенью совершенства кристаллической структуры: от турбостратной неупорядоченной (собственно пироуглерод) до упорядоченной (пирографит). Образование пироуглерода происходит в широком диапазоне температур – от 400 до 3000 °С.

*Стекловидный углерод* – продукт термической переработки сетчатых полимеров, претерпевающих необратимое отверждение при нагревании. Обладает уникальными свойствами – изотропность, газонепроницаемость, твердость, прочность, химическая стойкость.

В качестве исходного сырья для получения стеклоуглерода могут быть использованы целлюлоза и синтетические смолы, способные образовывать при отверждении сетчатые полимеры и имеющие высокое коксовое число. К ним относятся фенолформальдегидные и фурановые смолы.

*Нефтяные и каменноугольные пеки* представляют собой концентрат веществ, который включает: неактивные (природные) смолы и асфальтены, присутствующие в исходном сырье; вторичные смолисто-асфальтеновые вещества, образующиеся в ходе переработки; продукты термических, окислительных и каталитических превращений указанных веществ.

*Углеродные волокна* относятся к наиболее перспективным волокнам. По своим механическим характеристикам углеродные волокна превосходят все известные жаростойкие волокна.

К основным видам сырья для производства углеродных волокон относятся: полиакрилонитрильные, гидратцеллюлозные и пековые волокна. Получение волокна основано на термической деструкции органических волокон, проводимой в строго контролируемых условиях [9].

### 1.3.1 Применение углерод–углеродных композиционных материалов

К числу специальных свойств УУКМ относится низкая пористость, низкий коэффициент термического расширения, сохранение стабильной структуры и свойств, а также размеров изделий при нагревах до 2000 °С и охлаждении, высокие механические свойства, а также хорошая электропроводность.

Перечисленные преимущества УУКМ позволили успешно их применять в качестве тормозных дисков в авиационных тормозах, соплах ракетных двигателей, в защитных накладках крыльев космических челноков, пресс-формах, тиглях, роторов турбин, труб высокого давления, для подшипников скольжения, уплотнений и т.д. Особо надо отметить повышающийся интерес на использование УУКМ в электротехнике [12].

### 1.4Строение и структура углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (турбулены) – это разновидность углеродных наноструктур, представляющие собой протяженные цилиндрические структуры, диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

«Правильная» нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость моноатомной толщины, то есть бесшовную поверхность,



выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. На рисунке 1 показана такая нанотрубка [13].

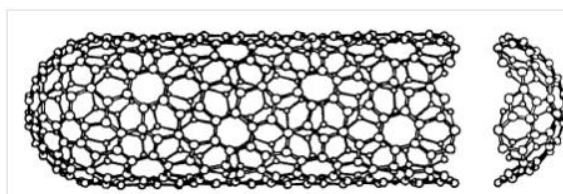


Рисунок 1 – Идеализированная модель углеродной нанотрубки

Тип строения и структура нанотрубки влияет на ее химические, электронные и механические свойства.

Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами  $(n, m)$ , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Имеется много вариантов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки.

Наибольшее распространение получили углеродные нанотрубки следующей хиральности:

– ахиральные нанотрубки типа «кресло» (armchair-нанотрубки), у которых две противоположные стороны каждого шестиугольника расположены к оси с под углом  $90^\circ$  (ориентированы перпендикулярно к оси нанотрубки);

– ахиральные нанотрубки типа «зигзаг» (zigzag-нанотрубки), у которых две противоположные стороны каждого шестиугольника расположены к оси с под углом  $0^\circ$  (ориентированы параллельно оси нанотрубки);

– хиральные, или спиральные нанотрубки, у которых каждая пара противоположных сторон шестиугольников расположена к оси с под углом, отличным от 0 и 90°.

На рисунке 2 представлены углеродные нанотрубки различной хиральностью.

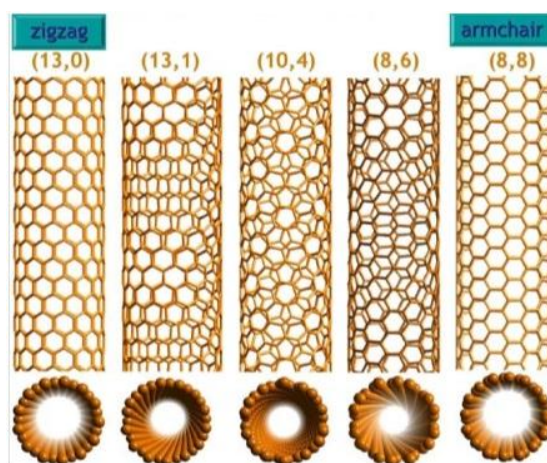


Рисунок 2 – Углеродные нанотрубки с различной хиральностью

Углеродные нанотрубки могут быть однослойными (одностенными) и многослойными (многостенными).

Однослойные нанотрубки состоят из шестиугольных ячеек на боковой поверхности цилиндра и пяти- и шестиугольных ячеек на торцевых полусферах. Полусферические колпачки представляют собой как бы части («половинки») фуллеренов  $C_{60}$ . Наличие комбинации из пяти- и шестиугольников на концах нанотрубок позволяет рассматривать их как частный случай фуллеренов  $C_{60}$ , длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций.

В многослойных нанотрубках число слоев обычно не превышает нескольких десятков, а расстояния между соседними слоями близки к межслоевому расстоянию в графите (0,34 нм), так что минимальный диаметр нанотрубок составляет около 0,7 нм. Диаметр второго и последующих концентрических атомных слоев определяется диаметром первого внутреннего слоя [14].

Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рисунке 3.

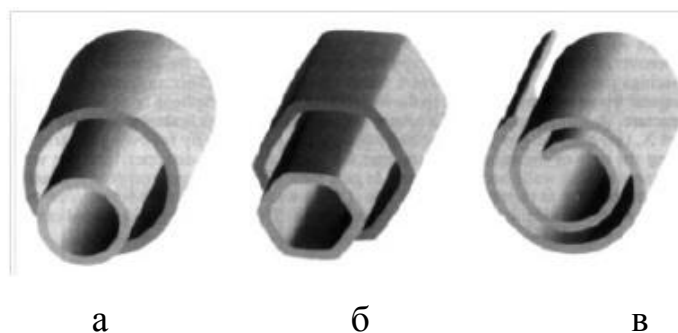


Рисунок 3 – Различные структуры многослойных нанотрубок:  
а – «русская матрешка», б – шестигранная призма, в – свиток

### 1.5 Свойства углеродных нанотрубок

Нанотрубки представляют промежуточное состояние. Однослойные трубки приближены к молекулам, многослойные – к углеродным волокнам.

УНТ обладают уникальными физическими свойствами: механические, оптические, термические, электрические. Так предел прочности на разрыв на порядок выше чем у высокопрочной стали (30...100 ГПа, у стали – 1...2); теплопроводность в 2 раза выше чем у алмаза (6600 Вт/м·К); электрическая проводимость сопоставима с проводимостью меди ( $1,7 \cdot 10^{-6}$  Ом см); максимальная плотность тока  $10^9$  А/см<sup>2</sup>.

Удельная поверхность нанотрубки составляет 500...1500 м<sup>2</sup>/г, коэффициент теплопроводности вдоль оси – 500...5500 Вт/м·К (у кремния – 150 Вт/м·К, у меди – 400 Вт/м·К);

#### А) Механические и электромеханические свойства УНТ

При плотности в шесть раз меньшей, чем у стали углеродные нанотрубки в 50...100 раз прочнее ее. Модуль Юнга нанотрубок вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. УНТ не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению жесткие резиновые трубки. Под действием механических

напряжений, превышающих критические, нанотрубки не «рвутся», не «ломаются», а перестраиваются [15].

#### Б) Электрические свойства УНТ

В зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости (хиральности) нанотрубки могут быть как проводниками, так и полупроводниками электричества.

УНТ пропускают электрический ток, лучше чем медь. Уникальность электрических свойств заключается в том, что ток протекает по нанотрубкам практически без выделения тепла и достигает огромных значений –  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>.

### 1.6 Синтез УНТ

Методы синтеза углеродных нанотрубок принято разделять на группы в зависимости от способа испарения углерода. В соответствии с такой классификацией выделяют методы термического распыления в дуговом разряде (с катализатором или без него), лазерное распыление, каталитический крекинг углеводородов и электролитический синтез. В пределах каждой группы возможно значительное изменение условий синтеза, в частности температуры и давления, типа катализатора и др., что позволяет оптимизировать выход нанотрубок и в широких пределах изменять структуру конечного продукта.

#### 1.6.1 Термическое распыление

К этой группе относят дуговое испарение графита в инертной атмосфере, впервые использованное С. Ииджимой.

Метод получения нанотрубок использует небольшой (несколько миллиметров) зазор между электродами. При подаче напряжения углерод испаряется с анода и частично конденсируется на более холодном катоде, образуя как аморфную сажу, так и углеродные нанотрубки. Формирование трубок происходит лишь в небольшой (центральной) части катода, тогда как богатая фуллеренами сажа на внутренних стенках камеры не содержит нанотрубок. Поэтому одним из основных

параметров, определяющих выход нанотрубок, является диаметр катодного стержня: при его увеличении выход продукта возрастает.

Основной проблемой электродугового синтеза является стабильность дуги, которую можно обеспечить, решив чисто инженерные задачи, такие, как эффективный отвод тепла от электродов и сохранение постоянного зазора между ними.

В зависимости от давления газа в камере и тока дугового разряда, этот метод позволяет получать как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки.

В отсутствие катализатора дуговой разряд ведет к преимущественному образованию многостенных трубок длиной порядка 10 мкм и достаточно широким распределением по диаметру от 5 до 30 нм.

Использование катализаторов на основе наночастиц металлов (Co, Ni, Y и т.д.) позволяет использовать метод термического распыления в дуговом разряде для синтеза одностенных углеродных нанотрубок. В настоящее время дуговая технология получила широкое распространение для полупромышленного синтеза ОСНТ.

#### 1.6.2 Лазерное распыление

Для испарения графита можно использовать импульсное излучение лазера. Как и в случае газоразрядного испарения, лазер позволяет сконцентрировать энергию, достаточную для перевода графита в парообразное состояние. Обычно получаемые образцы представляют собой многостенные (4...24 слоя) нанотрубки длиной до 0,3 мкм, причем в отсутствие катализатора, как и в случае дугового испарения, однослойных нанотрубок не обнаруживают.

Катализатор вводят в качестве примеси в графит. Наибольшей каталитической активностью среди чистых металлов обладает никель, за которым следуют кобальт и платина. В отличие от дугового испарения лазерное распыление позволяет получать более качественные нанотрубки без наростов на внешней поверхности трубок.

### 1.6.3 Крекинг углеводородов

В качестве источника углерода используют не только графит, но и легколетучие углеродсодержащие прекурсоры.

Метод получения углеродных материалов основан на крекинге углеводородов в присутствии катализатора, причем конечным продуктом распада является атомарный углерод или малые углеродные кластеры, способные, как и в случае испаренного графита, организовываться в высокоупорядоченные наноструктуры.

В высокотемпературной трубчатой печи, разогретой до 600 – 1000 °С, размещают катализатор; в реактор из низкотемпературной печи подается газообразный углеводород, разлагающийся при этих температурах. Осаждение углерода и рост нанотрубок происходит на поверхности катализатора. Основными параметрами, влияющими на структуру и выход нанотрубок, являются состав углеводородного газа, катализатор и температурный режим. В качестве источника углерода обычно используют этилен или ацетилен, а катализатором служат переходные металлы (железо, кобальт, никель), нанесенные на стандартные носители (например, оксид алюминия). Температура роста нанотрубок обычно составляет более 600 °С.

Существенным недостатком метода каталитического крекинга углеводородов является достаточно высокая (относительно метода дугового разряда) плотность дефектов в получаемых нанотрубках. В первую очередь это связано с низкими температурами роста, и, соответственно, недостатком энергии для полной рекристаллизации структуры.

### 1.6.4 Электрохимический метод

Образование нанотрубок может происходить и без участия приповерхностной низкотемпературной плазмы или разложения газообразного прекурсора на поверхности катализатора. Например, многостенные углеродные нанотрубки удалось синтезировать электрохимическим методом. Для этого в полый графитовый электрод, заполненный электролитом (LiCl), помещали графитовый стержень (катод) и полученную систему нагревали до 600 °С для увеличения

электропроводности и пропускали ток 3...5 А в течение нескольких минут. Выход углеродных нанотрубок, получаемых этим методом, составляет 20...30 %. Увеличение или уменьшение плотности тока ведет к образованию аморфного углерода. Одностенные нанотрубки пока не удалось синтезировать электрохимическим методом.

### 1.7 Области применения углеродных нанотрубок

Уникальные механические свойства нанотрубок можно использовать для создания искусственных мускулов, которые при одинаковом объеме могут быть в десять раз сильнее биологических, не боятся высоких температур, вакуума и многих химических реагентов. Из нанотрубок можно создавать сверхлегкие и сверхпрочные композиционные материалы, чтобы шить из них одежду, не стесняющую движений, для пожарников и космонавтов; создавать безопасные автомобили и здания; пуленепробиваемые жилеты.

Необычные электрические свойства УНТ делают перспективным их применение в нанoeлектронике. На основе углеродных нанотрубок изготавливают новые элементы для компьютеров. Эти элементы (транзисторы) обеспечивают уменьшение устройств на несколько порядков по сравнению с кремниевыми.

Углеродные нанотрубки – идеальный материал для безопасного хранения газов во внутренних полостях. В первую очередь это относится к водороду, который давно бы стали использовать как топливо для автомобилей, если бы громоздкие, толстостенные, тяжелые и небезопасные баллоны для хранения водорода не лишали водород его главного преимущества – большого количества энергии, выделяемой на единицу массы.

Углеродные нанотрубки можно использовать как микроскопические контейнеры для перевозки и хранения химически и биологически активных веществ: белков, ядовитых газов, компонентов топлива, расплавленных металлов. Попав внутрь нанотрубки, атомы или молекулы уже не могут выйти наружу, так как концы нанотрубки запаяны, а стенки УНТ слишком узки для большинства атомов, чтобы «пройти» через них. В таком виде активные атомы или молекулы



можно безопасно транспортировать. Достигнув места назначения, нанотрубки раскрываются с одного конца, выпуская содержимое в строго определенных дозах.

УНТ обладают уникальными сорбционными характеристиками. Это связано с их рекордно высокой удельной поверхностью (до 2600 см<sup>2</sup>/г). Поверхность нанотрубки обладает значительным количеством двойных углеродных связей, что делает возможным присоединение различных молекулярных комплексов, которые могут обладать повышенными сорбционными свойствами. Данное качество УНТ открывает перспективы их использования в качестве сорбентов в устройствах для очистки сточных вод от вредных примесей.

Многослойные нанотрубки нашли широкое применение в области производства полимерных материалов. Например, для автомобильных стартеров удалось изготовить пластмассу, которая проводит электрический ток лучше, чем медь.

Углеродные нанотрубки, обладающие рекордными механическими параметрами, рассматриваются как эффективный материал, повышающий прочностные свойства композитных полимерных структур. Для этого необходимо добиться хорошего сопряжения между поверхностью УНТ и полимерной матрицей. Что в свою очередь обеспечит эффективную передачу нагрузки от полимерного материала к нанотрубке.

Перспективным является использование углеродных нанотрубок в качестве упрочняющих добавок к строительным материалам (бетон) и углеграфитовым материалам различного назначения.

## 1.8 Углеродные нанотрубки как модифицирующая добавка к композиционным материалам

Современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах.

Введением добавок можно изменять физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного (базового) полимера.

Выбор тех или иных добавок для создания композиции, отвечающей требованиям, связан с их влиянием на ее свойства.

Добавки могут присутствовать в полимерной композиции в виде новой фазы или термодинамически совмещаться с полимерной основой, не изменяя ее фазовую структуру.

В литературе все чаще встречаются статьи, посвященные изучению влияния УНТ на физико-механические свойства различных материалов. Еще в 2005 году высказывалась идея о том, что из-за высокой прочности на разрыв и большого отношения длина/диаметр углеродные нанотрубки должны оказаться очень хорошим материалом для упрочнения композитов. В этой области в то же время была проведена работа в исследовательском центре корпорации GeneralMotors. В данной работе показано, что добавка 11,5 весовых процентов многослойных УНТ диаметром 0,2 микрона к полипропилену приводит к удвоению его прочности на разрыв. Одновременно с этим исследования в Токийском Университете показали, что добавление 5 объемных процентов нанотрубок к алюминию также увеличивает прочность материала на разрыв вдвое по сравнению с холостым образцом. Из подобных исследований выявили, что получая более однородное распределение и лучшее упорядочивание по направлениям углеродных нанотрубок в материале можно достичь существенного увеличения прочности на разрыв [25].

Из уровня техники известно, что уникальное сочетание свойств УНТ, таких как малые размеры, большая удельная поверхность, термическая и химическая стабильность, высокая прочность, представляет интерес и открывает большие возможности для их применения. Они широко используются в различных областях промышленности, в частности при производстве клеев, покрытий и в качестве упрочняющих наполнителей для композитных материалов. Помимо улучшения механических свойств композитов, использование в их составе УНТ может существенно увеличивать их теплопроводность. Благодаря введению УНТ в

полимеры последние становятся более устойчивыми по отношению к температуре, агрессивным химикатам, экстремальным давлениям и к истиранию [26].

В многочисленных статьях [27 – 31], посвященных композиционным материалам, отмечается положительное воздействие нанотрубок на свойства композитов, их большой перспективе для применения в строительной индустрии, машиностроении и транспорте.

Интерес к этой проблеме вызван тем, что наноразмерные структуры при введении их в полимерную матрицу значительно изменяют свойства полимерного композита за счет образования большого количества нанофаз, которые оказывают влияние на надмолекулярную структуру и поверхностные свойства полимера [32].

В свете того, что себестоимость смешанного продукта, представляющего собой смесь многослойных углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон, полученного методом электродугового синтеза или химического осаждения из газовой фазы (CVD) потенциально может быть снижена практически до уровня стоимости технического углерода [33, 34] интересным представляется использование подобного продукта в составе высоконаполненных полимерных и карбонизованных композиций для получения материалов, свойства которых реализуют преимущества использования нанотрубок (высокая электропроводность и механические характеристики) при невысокой плотности и развитой пористой поверхности [35].

В работе [32] исследовались полимерные композиции на основе эпоксидной смолы, содержащие модифицирующие добавки: многослойные углеродные нанотрубки, содержащие никель, активированный уголь. На примере выбранных композиций прослеживается влияние углеродных никельсодержащих нанотрубок на процессы газообразования и карбонизации и как следствие на упорядочение структуры пенококса и размер пузырьков пенококса. В результате проведенных исследований показана взаимосвязь поверхностного натяжения, теплоемкости полимерной композиции и структуры пенококса. Таким образом, применение углеродных нанотрубок в полимерных материалах расширяет их область

применения для строительной индустрии, машиностроения, транспорта, поскольку улучшают основные характеристики используемых материалов.

В работе [36] исследовано влияние исходных и модифицированных прямым фторированием углеродных нанотрубок (УНТ) «Таунит-М» на термическую стабильность, температуру стеклования и механизм разрушения эпоксидных композитов. Использование углеродных нанотрубок приводит к существенному возрастанию прочности композитов на разрыв и изгиб по сравнению с ненаполненными матрицами. При введении 0,1% фторированных УНТ прочность на изгиб возрастает на 35% и достигает величины  $89,6 \pm 4,1$  МПа. Прочность на изгиб достигает 199,7 МПа, что на 58% больше прочности ненаполненного композита. Благодаря наличию функциональных групп на поверхности происходит возрастание адгезионного взаимодействия углеродных нанотрубок с полимерными цепями матрицы, что проявляется и в увеличении температуры стеклования композитов.

Авторами работы [37] выявлены особенности протекания реакций отверждения и формирования структуры эпоксидной матрицы в присутствии углеродсодержащих наноразмерных наполнителей. Обладая высокой удельной поверхностью, на которой могут находиться различные функциональные группы, углеродсодержащие наноразмерные наполнители оказывают существенное влияние на протекание реакций отверждения эпоксидных олигомеров. Анализ приведенных результатов в [37] показывает, что модификация эпоксидных смол исходными нанотрубками приводит к увеличению модуля и падению относительного удлинения. Таким образом, нефункционализированные УНТ «работают» как обычный высокомодульный наполнитель. Модификация эпоксидных систем УНТ функционализированными аминогруппами приводит к одновременному росту как модуля упругости, так и удлинения эпоксинанокмпозитов. На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что наряду с армирующим действием углеродные нанотрубки способны влиять на изменение физико-механических характеристик за счет

участия в процессе отверждения олигомера и формирования структуры полимерной матрицы.

Большое количество работ посвящено разработке ПКМ на основе эпоксидных матриц [38, 40, 43], в состав которых введены УНТ. Показано, что механические, тепловые и электрические свойства этих материалов критическим образом зависят от характера распределения углеродных нанотрубок в матрице и технологии введения УНТ в композит. Теоретически при оптимальном распределении и ориентации нанотрубок в матрице возможно значительное улучшение механических параметров при концентрациях наноуглеродного наполнителя от 0,01 до 0,1%.

Однако на практике, вследствие неоптимального распределения нанотрубок и их плохой совместимости с полимерной матрицей для достижения существенного положительного эффекта необходимо вводить 0,5...2% нанотрубок, что в ряде случаев делает их применение экономически невыгодным.

Образование агломератов углеродных нанотрубок в ряде случаев ухудшает механические параметры композиционных материалов на основе эпоксидных смол. Повысить эффективность использования УНТ в составе композиционных материалов решить указанные проблемы можно различными путями, в частности:

- 1) химической прививкой различных функциональных групп, улучшающих совместимость нанотрубок с полимерными матрицами различной природы;
- 2) нанесением на поверхность УНТ наночастиц различных веществ, способных взаимодействовать с полимерной матрицей;
- 3) механохимической активацией УНТ с целью их укорачивания до оптимальной длины, разрушения агрегатов, введения реакционноспособных центров и групп;
- 4) выбором оптимальной технологии смешивания УНТ со связующими в различных агрегатных состояниях (в растворе, расплаве, эмульсии, суспензии, аэрозоле);

Теоретически за счет оптимальной технологии введения в полимер и соответствующей подготовки нанотрубок параметры полимерных композитов

можно существенно улучшить, при этом их создание и применение станет экономически выгодным.

Исследования показывают [40 – 42], что функционализированные углеродные нанотрубки являются крайне перспективными для придания полимерным матрицам и композиционным материалам высокого уровня конструкционных и функциональных свойств.

Использование углеродных нанотрубок при условии их оптимального распределения в полимерной матрице позволяет: увеличить прочность эпоксидных связующих на 20...35%; увеличить трещиностойкость ПКМ на 30...50%; увеличить прочность межслоевого сдвига ПКМ на 10...30%; увеличить рабочую температуру ПКМ на 10...20 °С; обеспечить ослабление ЭМИ в радиодиапазоне на уровне 20...30 дБ [37].

Большая часть работ, посвященных полимерным композициям с использованием углеродных нанотрубок, ограничивается применением в качестве матрицы эпоксидных смол. В то же время, фенолформальдегидные смолы, обладающие высоким (до 60 масс.% и более ) выходом углеродистого остатка, пониженной макропористостью и невысокой стоимостью, представляются более перспективным материалом с точки зрения получения карбонизованных композиций (твердых конструкционных материалов, микропористых порошков) [35].

Известен и хорошо изучен композит, в котором в качестве наполнителя используют искусственный графит в виде «обточка» графитированных заготовок электродного производства, а в качестве связки – порошковую фенолформальдегидную новолачную смолу [44 – 46]. Такой композит называется графитопласт. Графитопластовая смесь – это многофазная порошковая полидисперсная композиция, включающая наполнитель в виде частиц графита искусственного измельченного, связку в виде частиц порошковой фенолформальдегидной смолы новолачного типа, отвердитель в виде порошковых частиц уротропина, другие дисперсные частицы, влагу, а также адсорбированные преимущественно на частицах графита газовые и паровые фазы.

Графит искусственный измельченный получают на электродных предприятиях и металлургических заводах, он включает «обточку» электродов, ниппелей, анодных и доменных блоков, фасонных изделий, «бой» и огарки использованных электродов. Каждое из указанных изделий и их отходы имеют свои механические и физико-химические свойства, поэтому графит искусственный измельченный разных партий не может иметь однородных свойств.

Связующее фенольное порошкообразное марки СФП-011А по ТУ 2257-005-05761778-2002 применяется на предприятиях по производству пластических масс и изделий абразивной и литейной промышленности, а также при изготовлении изделий специального назначения из композиций на основе углерода. Связующее марки СФП-011А содержит от 6 до 9 % отвердителя в виде порошковых частиц уротропина [46].

Помимо полимерных композитов, модификацию углеродными нанотрубками проводят также и на других веществах.

К примеру, в работе [47] было проведено исследование в области модифицирования матрицы гипсового вяжущего и изучение влияния многослойных углеродных нанотрубок на структуру и физико-механические свойства полученных композитов. Модифицирование гипса многослойными УНТ приводит к увеличению его прочности на сжатие. Экспериментально установлено, что при содержании нанотрубок 0,18% наблюдается прирост прочности до 29%.

В статье [48] исследован бетон плотной структуры на основе портландцемента, модифицированный углеродными нанодисперсными системами. В качестве дисперсных модифицирующих добавок использовались углеродные нанотрубки Graphistrength корпорации Arkema. Отмечен прирост прочности мелкозернистого бетона на изгиб на 45,1 %, сжатие на 96,8 %. Повышение прочности бетона связано с изменением морфологии кристаллогидратных новообразований, обеспечивающих формирование малодефектной структуры цементной матрицы повышенной плотности.



В работе [49] исследовано влияние углеродных наночастиц на структуру и механические свойства этиленпропилендиенового каучука ЭПДМ. Установлено, что структура и размер углеродных наночастиц оказывает влияние на весь комплекс физико–механических, динамических и релаксационных характеристик полимерных композитов на основе ЭПДМ. Введение нановолокон приводит к повышению молекулярной подвижности в каучуке, благодаря снижению размеров микрокристаллитов в его структуре, росту прочности при растяжении при оптимальных значениях относительного удлинения.

Еще один пример, статья [50]. В данной статье было исследовано влияние многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на свойства и структуру композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), изготовленных стандартной технологией переработки полимерных композиционных материалов (ПКМ). В работе проведены испытания деформационно-прочностных свойств и триботехнических характеристик, а также исследованы структурные параметры полимерных нанокомпозитов на основе ПТФЭ. Из полученных результатов следует, что при малых степенях наполнения многостенными углеродными нанотрубками ПТФЭ происходит улучшение модуля упругости и относительного удлинения при разрыве. Структурные исследования установили незначительные изменения характеристик. Поверхности трения изучены методом растровой электронной микроскопии, на которых обнаружены агломераты МУНТ. Полученные результаты показывают перспективность использования МУНТ в качестве наполнителя. При малой степени содержания наполнителя повышаются модуль упругости и деформационные свойства. Увеличение концентрации наполнителя до 5 мас. % приводит к снижению физико-механических свойств, но к значительному повышению износостойкости и уменьшению плотности ПНК.

Роль углеродных нанотрубок в композитах может быть многообразной. Во-первых, трубки придают композитам жесткость, что связано с высоким модулем упругости при растяжении (~1 ТПа). Во-вторых, УНТ обладают высокой упругой деформацией (до 5%), что повышает предел прочности при растяжении на порядок по сравнению с обычными полимерами. В-третьих, УНТ значительно

повышают удельные (отнесенные к массе) значения прочности и жесткости. Это значит, что заметные улучшения свойств достигаются при меньших по сравнению с другими наполнителями количествах вводимых УНТ, а также что при больших объемных концентрациях УНТ могут получаться композиты со свойствами, которые не могут быть достигнуты с другими наполнителями. В-четвертых, УНТ многофункциональны, поскольку их введение значительно повышает не только механические характеристики, но также электропроводность и теплопроводность полимеров. Наконец, добавки УНТ позволяют расширить диапазон рабочих температур композитов на основе некоторых полимеров благодаря повышению температуры перехода в стеклообразное состояние.

Разработка нового класса нанокомпозитов в результате добавления УНТ в полимеры могло бы привести к созданию нового класса материалов, сочетающих в себе легкость и гибкость полимеров с высокой прочностью, электропроводностью и теплопроводностью УНТ. Основная проблема, стоящая на пути решения этой задачи, связана с трудностью сопряжения поверхности нанотрубки с полимерной матрицей. Еще одна проблема, затрудняющая создание композитных материалов полимер/УНТ, связана с необходимостью однородного заполнения материала нанотрубками.

Применение стандартной технологии получения композитов не позволяет равномерно распределить УНТ в полимерной матрице, что ведет к снижению свойств.

Выводы по разделу один

1 Композиционные и функциональные материалы – это широкий класс веществ, который используется в самых разнообразных областях современной жизни: от микроэлектроники до космических исследований.

2 Развитие техники требует создания новых материалов, имеющих самые разнообразные, иногда даже противоречивые свойства.

3 Недостатки полимерных композитов, в основном, определяются полимерной матрицей. Качественно новый уровень свойств материала позволяет получить

карбонизация полимерной матрицы, реализуемая при образовании углерод–углеродных композиционных материалов.

4 Углеродные нанотрубки – это новые перспективные материалы, полученные в 90-х годах прошлого XX века, обладающие уникальными механическими, физико-химическими, оптическими, электромагнитными и термическими свойствами.

5 Введением добавок можно изменять физико–механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного композита.

6 В многочисленных статьях, посвященных композиционным материалам, отмечается положительное воздействие нанотрубок на свойства композитов, их большой перспективе для применения в строительной индустрии, машиностроении, транспорте.

7 Теоретически, за счет оптимальной технологии введения в полимер и соответствующей подготовки нанотрубок, параметры полимерных композитов можно существенно улучшить.

8 Большая часть работ, посвященных полимерным композициям с использованием углеродных нанотрубок, ограничивается применением в качестве матрицы эпоксидных смол. В то же время фенолформальдегидные смолы, обладающие высоким выходом углеродистого остатка, пониженной макропористостью и невысокой стоимостью, представляются более перспективным материалом с точки зрения получения карбонизированных композиций.

Таким образом, на основании обзора литературных данных можно заключить, что исследование влияния углеродных нанотрубок на композиционный материал, созданный на основе графита и фенолформальдегидной смолы, является актуальной задачей.

Исходя из этого были сформулированы цель и задачи работы.

Цель работы – изучить влияние углеродных нанотрубок на структуру и свойства углерод-углеродных композиционных материалов.

В рамках указанной цели исследования были поставлены следующие задачи:

1 Провести синтез углеродных нанотрубок методом пиролиза ацетилена в трубчатой печи, контактирующего со слоем никелевого катализатора на поверхности подложки.

2 Провести функционализацию синтезированных нанотрубок кипячением к смеси кислот.

3 Получить полимерные композиты с добавлением синтезированных углеродных нанотрубок и с добавлением функционализированных нанотрубок.

4 Выполнить структурно–морфологические исследования компонентов и образцов композитов.

5 Провести исследование физико-механических свойств полученных композитов.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются образцы полимер-углеродных композитов, образцы отдельных компонентов композитов и смесей из компонентов для проведения целевых исследований.

А) Образцы композитов представляют собой смесь из высокоплотного графита и фенолформальдегидной смолы с различным объемным соотношением. Данная смесь была разделена на три части: одна часть не содержит добавок (так называемые «холостые» образцы); вторая часть содержит добавку в виде углеродных нанотрубок (в количестве 1 % об.); третья часть содержит функционализированные нанотрубки (также в количестве 1 % об.). Маркировка, состав и условия приготовления представлены в таблице 2.

Б) Образцы отдельных компонентов композитов и смесей из компонентов для проведения целевых исследований представляют собой:

– углеродные нанотрубки – предназначены для ИК-спектроскопического исследования.

– функционализированные углеродные нанотрубки – предназначены для ИК-спектроскопического исследования.

– смесь, состоящая из фенолформальдегидной смолы и углеродных нанотрубок (обозначение «смола – УНТ»), после проведения термической обработки при 150 °С и 850 °С – предназначена для электронномикроскопических исследований.

– смесь, состоящая из фенолформальдегидной смолы и функционализированных углеродных нанотрубок (обозначение «смола – ФУНТ»), после проведения термической обработки при 150 °С и 850 °С – предназначены для электронномикроскопических исследований.

Таблица 2 –Маркировка, состав и условия приготовления образцов полимер–углеродных композитов

Маркировка образца	Соотношение компонентов		Добавка	Условия приготовления	Плотность образца, г/см <sup>3</sup>
	ФФС	Графит			
№1	30	70	Нет	С использованием спирта	1,5716
№2	30	70	УНТ	С использованием спирта	1,5793
№3	50	50	Нет	С использованием спирта	1,5851
№4	50	50	УНТ	С использованием спирта	1,5884
№5	30	70	Нет	В смесителе	1,5735
№6	30	70	УНТ	В смесителе	1,4222
№7	40	60	Нет	В смесителе	1,5526
№8	40	60	УНТ	В смесителе	1,4119
№9	50	50	Нет	В смесителе	1,5576
№10	50	50	УНТ	В смесителе	1,4095
№11	30	70	ФУНТ	В смесителе	1,4100
№12	40	60	ФУНТ	В смесителе	1,4093
№13	50	50	ФУНТ	В смесителе	1,4105

## 2.2 Методы получения образцов для исследования

### 2.2.1 Метод получения углеродных нанотрубок пиролизом ацетилен

Приборы: трубчатая печь, кварцевая трубка длиной 100 см, внутренним диаметром 20 мм, аппарат Киппа, склянка Дрекселя, склянка Тищенко, осушительная колонка.

Реактивы: глицерин  $C_3H_5(OH)_3$ , силикагель, дистиллированная вода  $H_2O$ , карбид кальция  $CaC_2$ , подложки с катализаторами.

Последовательность выполняемых операций:

1) помещаем 2 подложки с катализаторами в кварцевую трубку; кварцевую трубку помещаем в трубчатую печь, таким образом, чтобы подложки находились в зоне максимального нагрева печи ( $700^{\circ}C$ );

2) пропускаем ацетилен в течение 5...15 минут через холодную печь;

3) нагреваем печь до  $700^{\circ}C$ , регулируя при этом мощность (0,6...0,8 кВт); время выхода печи на  $700^{\circ}C$  составляет 15 минут;

4) при выходе печи на заданный режим, пропускаем ацетилен через установку в течение 30 минут;

5) после отключения печью охлаждаем в течение 4-х часов, при этом продолжаем пропускать ацетилен в течение 15 минут; по истечении четырех часов извлекаем лодочки из кварцевой трубки.

Углеродные нанотрубки выращивались в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе внутренним диаметром 20 мм и длиной 1000 мм. Реактор находился в трубчатой печи SNOL 0,2/1250 LV.

Измерение и регулирование потоков газов проводились с помощью склянки Тищенко, заполненной глицерином.

Схема установки изображена на рисунке 2.

Принцип действия установки для получения УНТ пиролизом ацетилена:

При открытии крана 1 образовавшийся в аппарате Киппа 2 газ (ацетилен) поступает в осушительную колонку 3, заполненную силикагелем. Из колонки 3 газ поступает в склянку Тищенко 4, где наблюдаем за интенсивностью прохождения пузырьков газа и фиксируем количество прошедших пузырьков за 1 минуту, с целью определения объемного расхода газа. После склянки Тищенко газ поступает в кварцевую трубку 5, которая располагается в трубчатой печи 8. В кварцевой трубке находятся подложки с катализатором 9, на поверхности, которых происходит осаждение выделившегося углерода. На выходе из кварцевой трубки располагается склянка Дрекслея 7. Склянки Тищенко и

Дрекселязаполнены вязкой жидкостью – глицерином. Помимо контроля скорости протекания газового потока через кварцевую трубку, склянки Тищенко и Дрекселя предназначены для проверки герметичности установки.

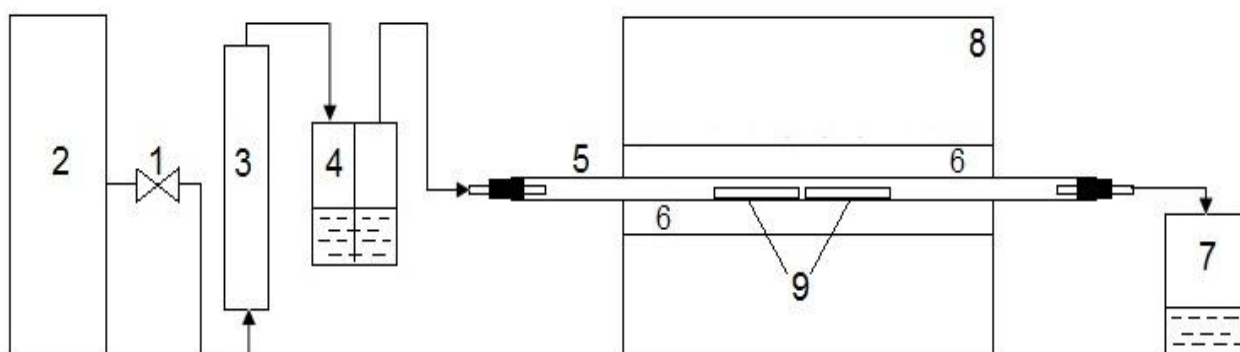


Рисунок 2 – Схема установки для получения УНТ пиролизом ацетилена:  
 1 – кран; 2 – аппарат Киппа; 3 – осушительная колонка; 4 – склянка Тищенко; 5 – кварцевая трубка; 6 – нагревательные элементы; 7 – склянка Дрекселя; 8 – трубчатая печь; 9 – подложки с катализатором

### 2.2.2 Метод получения функционализированных углеродных нанотрубок

Основной целью функционализации является образование на поверхности УНТ функциональных групп по схеме (рис.3):

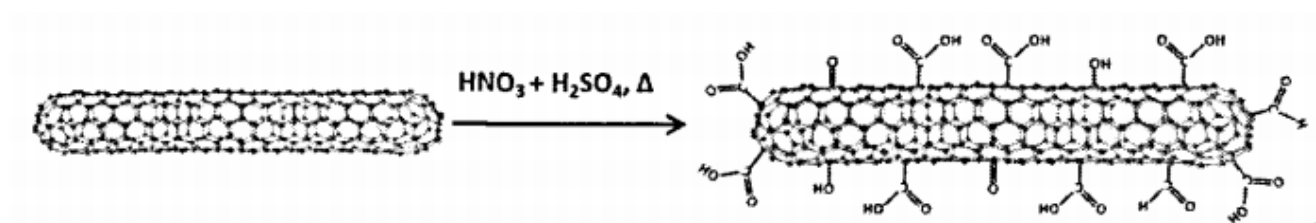


Рисунок 3 – Схема образования функциональных групп на поверхности УНТ

При функционализации в смеси серной и азотной кислот на поверхности УНТ образуются различные функциональные группы, но преимущественно



карбоксильные. За счет карбоксильных групп УНТ теоретически должны взаимодействовать с фенолформальдегидной смолой.

Функционализацию УНТ проводили в смеси концентрированных серной и азотной кислот, взятых в соотношении 3:1 по объёму. На 1 г УНТ брали 50 мл кислотной смеси. Функционализацию проводили при 90°C и постоянном перемешивании. В процессе функционализации отбирали пробы УНТ через 30 минут. УНТ отмывали путем многократного промывания дистиллированной водой [51].

### 2.2.3 Метод получения полимер – углеродных композитов

Для изготовления композитов применяем 2 способа приготовления.

Первый способ заключался в переводе углеродных нанотрубок в фенолформальдегидную смолу через раствор. Получение композита выполнялось по следующей схеме: 1) смешивание нанотрубок с фенолформальдегидной смолой и графитом, прибавление к полученной сухой смеси этилового спирта; 2) перемешивание полученного раствора на шейкере в течение 1 часа; 3) фильтрование, испарение растворителя и сушка полученной массы в течение суток; 4) прессование и термообработка полученного композита при 200 °С.

Второй способ состоял в перемешивании компонентов в смесителе в сухом состоянии, прессование и дальнейшая термообработка при 200 °С при скорости нагрева 2 °С/мин. Выдержка при 200 °С составляла 1 час.

Соотношение компонентов по объёму представлено в таблице 2. Добавку в виде УНТ или функционализированных УНТ вводили в количестве 1 % об.

### 2.2.4 Метод получения образцов «смола – УНТ» и «смола – функционализированные УНТ»

Чтобы изучить влияние добавки, состоящей из углеродных нанотрубок, непосредственно на само связующее (фенолформальдегидная смола), были изготовлены образцы по следующей схеме:

- 1) диспергирование УНТ в ацетоне;

2) диспергирование полученной смеси с фенолформальдегидной смолой (соотношение ФФС/УНТ 10:1);

3) выпаривание ацетона;

4) термообработка полученной смеси при 150 °С и 850 °С.

По аналогичной схеме были получены образцы с ФУНТ.

## 2.3 Методы исследования приготовленных образцов

### 2.3.1 Метод электронной микроскопии

Для исследования использовался растровый сканирующий электронный микроскоп «JEOL»JSM– 700 1Fв комплекте с рентгеноспектральным микрохимическим анализатором с дисперсией по энергии Oxford.Inc.X–MAX 80, позволяющим выполнить элементный анализ в сканирующей области образца.

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) представляет собой источник электронов; систему их фокусировки в тонкий пучок; оборудование для развертки пучка в растр; набор соответствующих устройств, необходимых для регистрации электронов, излучаемых образцом; монитор для вывода изображения на экран. Рентгеновский спектрометр в составе установки является дополнительным оборудованием, которое может использоваться для анализа и получения карты распределения элементов.

Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании острогофокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ...50 кэВ) на поверхности образца. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов, каждый или которых улавливается специальным детектором. Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно.

РЭМ оснащаются детекторами, позволяющими отобразить и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия, и частицы, изменившие

энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур. На рисунке 4 показана схема растрового электронного микроскопа, оснащенного детектором рентгеновских лучей – микрозондом.

Отраженные электроны (ОЭ) – это электроны пучка, отраженные от образца упругим рассеиванием. В зависимости от конфигурации детектора они могут отображать либо композицию (состав) образца, либо его топографию (рельеф поверхности).



Рисунок 4 – Схема РЭМ с детектором рентгеновских лучей – микрозондом

В композиционном режиме ОЭ часто используются в аналитическом РЭМ совместно с анализом характеристических спектров рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность сигнала ОЭ напрямую связана со средним атомным номером ( $Z$ ) облучаемой в данный момент электронным пучком области образца, изображения ОЭ несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце.

Характеристическое рентгеновское излучение генерируется, когда электрон пучка выбивает электрон с внутренней оболочки одного из атомов образца, заставляя электрон с более высокого энергетического уровня перейти на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта рентгеновского излучения. Детектирование спектра характеристического рентгеновского излучения позволяет идентифицировать состав и измерить количество элементов в образце. Изображения в рентгеновских лучах или «карты», позволяют увидеть распределение определенного элемента на поверхности образца.

Для изучения образцов микроскоп может работать в нескольких режимах:

– в режиме сбора истинно вторичных электронов (SEI);

– в режиме сбора вторичных электронов (SE), дающие топографическое изображение поверхности образца (ТОПО);

– в режиме сбора обратно – рассеянных (отраженных) электронов (BSE), дающие информацию о распределении элементов поверхности по среднему атомному номеру макрокомпонентов (COMPO), с помощью данного режима можно определять минеральный состав и химическую неоднородность поверхности образца.

Элементный анализ в аналитическом растровом микроскопе чаще всего проводят с помощью метода рентгеновского микроанализа. Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию, что сопровождается изменением его энергии, а величина изменения определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома.

### 2.3.2 Метод ИК-спектрометрии

В инфракрасном диапазоне спектра широкое применение находят интерференционные спектрометры с преобразованием Фурье. Используя фурье-спектрометр, оптические спектры исследуемого объекта получают в две стадии. На первой стадии фотоприёмник регистрирует так называемую «интерферограмму». На второй проводится математическая обработка интерферограммы, в результате которой из неё восстанавливается спектральный состав излучения, или просто спектр.

Рассмотрим процесс регистрации интерферограммы. Основной частью фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона. Его принципиальная оптическая схема показана на рис. 5.

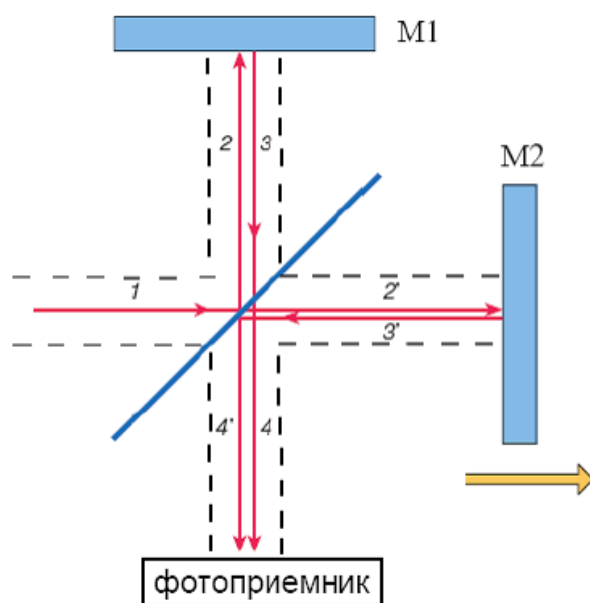


Рисунок 5 – Оптическая схема интерферометра Майкельсона

Параллельный пучок излучения 1 попадает на полупрозрачное зеркало, называемое светоделителем, которое составляет с пучком 1 угол в  $45^\circ$ . Часть излучения отражается от светоделителя вдоль луча 2, другая проходит через него вдоль луча 2'. Волна, распространяющаяся вдоль луча 2 отражается от зеркала M1, снова попадает на светоделитель (3) и, пройдя сквозь него, попадает на фотоприёмник (4). Похожая траектория и у света, прошедшего

светоделитель вдоль луча 2'. Он отражается от плоского зеркала M2 (3') и, частично отразившись от светоделителя вдоль луча 4', также попадает на фотоприёмник.

Таким образом, на фотоприёмник попадают две волны, получившиеся в результате деления исходного пучка света 1. Если выполнены условия когерентности, то фотоприёмник регистрирует результат их интерференции. Разность фаз приходящих волн  $\Delta\phi$  зависит от разности оптических путей, пройденных волнами от точки деления до фотоприёмника, т.е. от разности хода. Разность хода, в свою очередь, определяется геометрией схемы и, в частности, зависит от положения зеркал M1 и M2.

В фурье-спектрометре зеркало интерферометра M2 движется поступательно и равномерно в направлении, указанном на рис. 5. Разность хода  $\Delta$  между интерферирующими волнами изменяется со временем по линейному закону и, как следствие, происходит периодическое чередование интерференционных максимумов и минимумов, интенсивности света, попадающего на фотоприёмник. Переменный сигнал, регистрируемый фотоприёмником, называется интерферограммой.

Принципиальным отличием фурье-спектроскопии от традиционной спектроскопии является то, что фурье-спектрометр регистрирует сразу весь спектр исследуемого сигнала, а не его маленький участок, как обычный дисперсионный спектрометр (с призмой или дифракционной решёткой) [52].

### 2.3.3 Метод испытания на разрушающее напряжение при сжатии

#### А) Сущность метода

Сущность метода заключается в приложении к образцу сжимающей нагрузки при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до его разрушения с измерением максимальной нагрузки, выдерживаемой образцом и определении предела прочности, как частного от деления ее на площадь поперечного сечения образца.

Испытания материалов на сжатие проводят на специальных прессах или универсальных испытательных машинах. Скорость перемещения подвижного захвата машины должна быть от 4 до 10 мм/мин.

При проведении испытаний должны соблюдаться следующие основные условия: плавность статического нагружения; возможность плотного зажатия образца между опорами машины по всей поверхности соприкосновения; фиксацию показаний наибольших усилий при испытании.

#### Б) Подготовка образцов

Грани образцов должны быть изготовлены без сколов, трещин, выкрошенных зерен. Каждый образец маркируется. Ось симметрии образца должна совпадать с направлением оси прессования. Образцы, не удовлетворяющие вышеперечисленным требованиям, к испытаниям не допускаются.

#### В) Проведение измерений

Стрелку указателя нагрузки разрывной машины устанавливают на нуль. Образец устанавливают в центре нижней опоры. Направление продольной оси заготовки, отмеченное на образце, должно быть параллельно направлению приложения нагрузки. Машину включают и нагружают образец с заданной скоростью. Нагрузка должна возрастать непрерывно и равномерно до полного разрушения образца. Окончанием испытания считают момент, когда стрелка силоизмерительного устройства при продолжающемся давлении начинает возвращаться обратно. Машину выключают и снимают показание по шкале нагрузки. Нижнюю опорную плиту очищают от остатков разрушенного образца.

#### Г) Обработка результатов

Предел прочности на сжатие ( $\sigma_{сж}$ ) в кгс/мм<sup>2</sup> вычисляют по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{S},$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, кгс;

$S$  – площадь поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>

### 2.3.4 Методика определения удельного электрического сопротивления (УЭС)

#### А) Сущность метода

Сущность метода заключается в пропускании постоянного тока ( $i$ ) силой 1 А через образец и измерении на части его длины падения напряжения ( $V$ ), значение которого пропорционально удельному электросопротивлению.

Для каждого образца проводят два измерения. За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух полученных результатов. Для испытания образцы должны быть сухими, круглого или прямоугольного поперечного сечения с торцевыми поверхностями перпендикулярными к продольной оси.

В основе метода измерения заложен модифицированный четырехзондовый метод определения проводимости полупроводников (метод Ван-дер-Пау) – измерение УЭС с присоединением к образцу токопроводящих или измерительных контактов.

#### Б) Проведение измерений

Пробу при вынужденном пуансоне (рис.7) помещают в рабочую камеру ячейки, вставляют пуансон в матрицу, помещают измерительную ячейку в пресс и уплотняют образец до достижения фиксированного объема рабочей камеры. С помощью разъема ячейку с образцом подключают в измерительную схему (рис.6). Измерительная схема включает в себя измерительную ячейку (рис.7), переключатель SA на 2 положения – «1» и «2» с двумя группами переключающих контактов и разъем ХР для подключения к измерительным приборам. Для проведения измерений подключают измерительную ячейку к омметру (комплекту приборов) согласно схеме (рис.6). Производят замеры УЭС образца поочередно при положении переключателя «1» и положении «2» с помощью прибора микроомметра Ф 415.



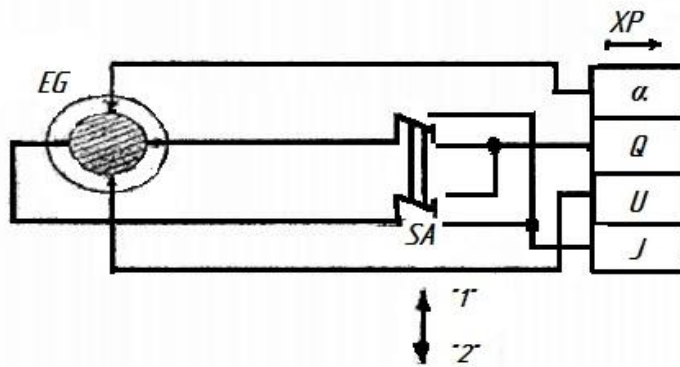


Рисунок 6 – Схема подключения прибора:

EG – измерительная ячейка с элементарной пробой; SA – переключатель; XP – разъем для подключения к измерительному прибору или комплекту приборов

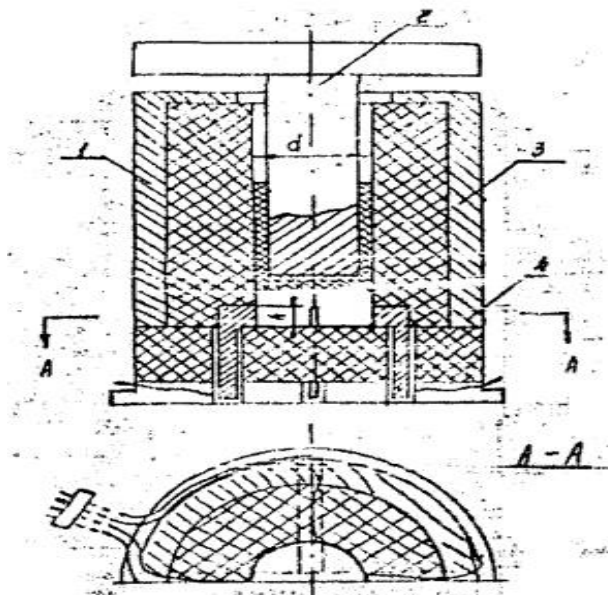


Рисунок 7 – Измерительная ячейка:

1 – матрица; 2 – пуансон; 3 – корпус матрицы; 4 – электроды

### В) Обработка результатов

Удельное сопротивление образца ( $\rho$ ) в Ом\*см вычисляют по формуле:

$$\rho = 2,266 * h * (R_1 + R_2),$$

где  $h$  – высота рабочей камеры, см;

$R_1, R_2$  – показания омметра при положении переключателя «1» и «2», Ом.

Вывод по разделу два

Объектом исследования является композит, полученный на основе компонентов: высокоплотный графит, фенолформальдегидная смола, добавки – УНТ и ФУНТ.

Приведены методики получения углеродных нанотрубок, функционализированных нанотрубок, композитов, образцов для различных испытаний. Рассмотрены основные методы испытаний образцов.

### 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

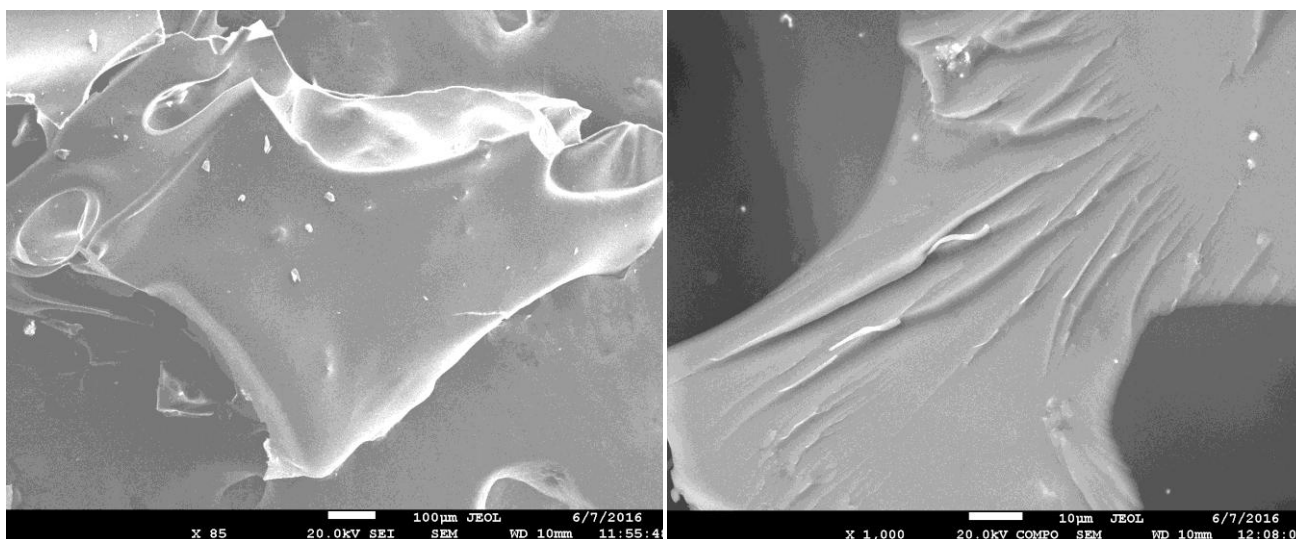
#### 3.1 Результаты исследований, проведенных на растровом электронном микроскопе

Для определения характера взаимодействия ФФС и углеродных нанотрубок при смешивании компонентов будущего композита, степени однородности во взаимном распределении этих двух компонентов, их поведении при термической обработке до 150 и до 850 °С проведены исследования образцов «смола – УНТ» и «смола – функционализированные УНТ» методом растровой электронной микроскопии (микроскоп «JEOL» JSM – 700 1F). Методика данного исследования и методика получения указанных образцов описана в разделе 2.

Данные микроскопического исследования представлены на рисунках 8 – 11.

На SEM изображениях, представленных на рисунке 8, видна поверхность образца «смола – УНТ» после термообработки при 150 °С. При просмотре множества изображений углеродных нанотрубок, лежащих на поверхности исследуемого образца, обнаружить не удалось, что может свидетельствовать об отсутствии расслоения двух компонентов образца – ФФС и УНТ.

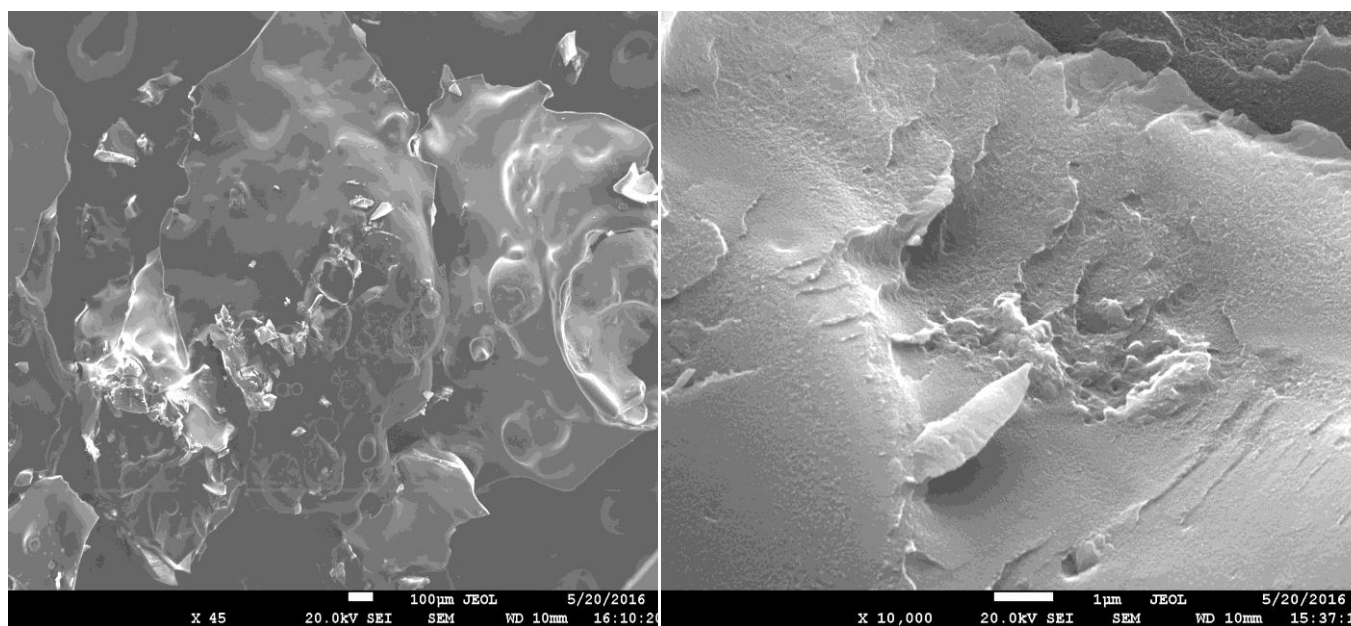
На рисунке 9 представлены SEM-изображения образца «смола – функционализированные УНТ» после термообработки при 150 °С. На этих микрофотографиях видно, что образцы имеют пористую неоднородную структуру. На поверхности смолы обнаружить углеродные нанотрубки также не удалось.



а

б

Рисунок 8 – SEM-изображения образца «смола – УНТ», полученные настраивом электронном микроскопе при разных увеличениях: а – 85х; б – 1 000х



а

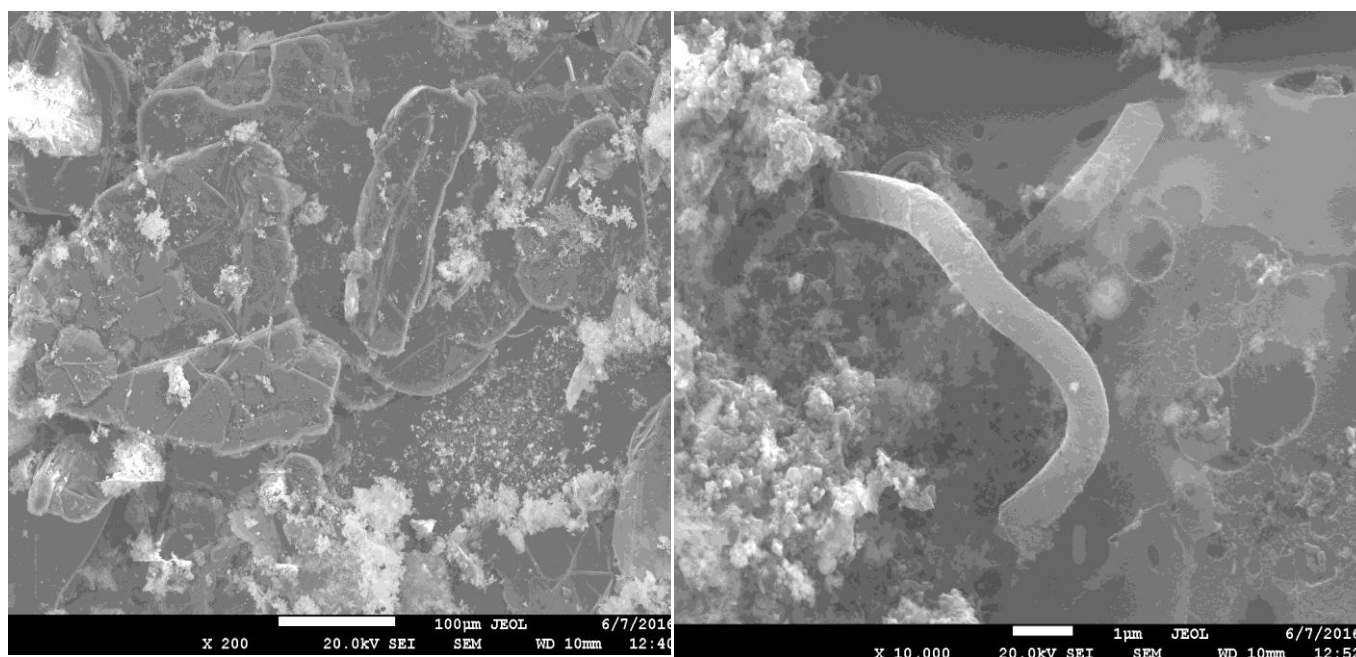
б

Рисунок 9 – SEM-изображения образца «смола – функционализированные УНТ», полученные настраивом электронном микроскопе при разных увеличениях: а – 45х; б – 10 000х

Микрофотографии образца «смола – УНТ» после термообработки при 850 °С представлены на рисунке 10. После термообработки при 850 °С

фенолформальдегидная смола практически полностью окислилась. При этом удалось обнаружить углеродные нанотрубки.

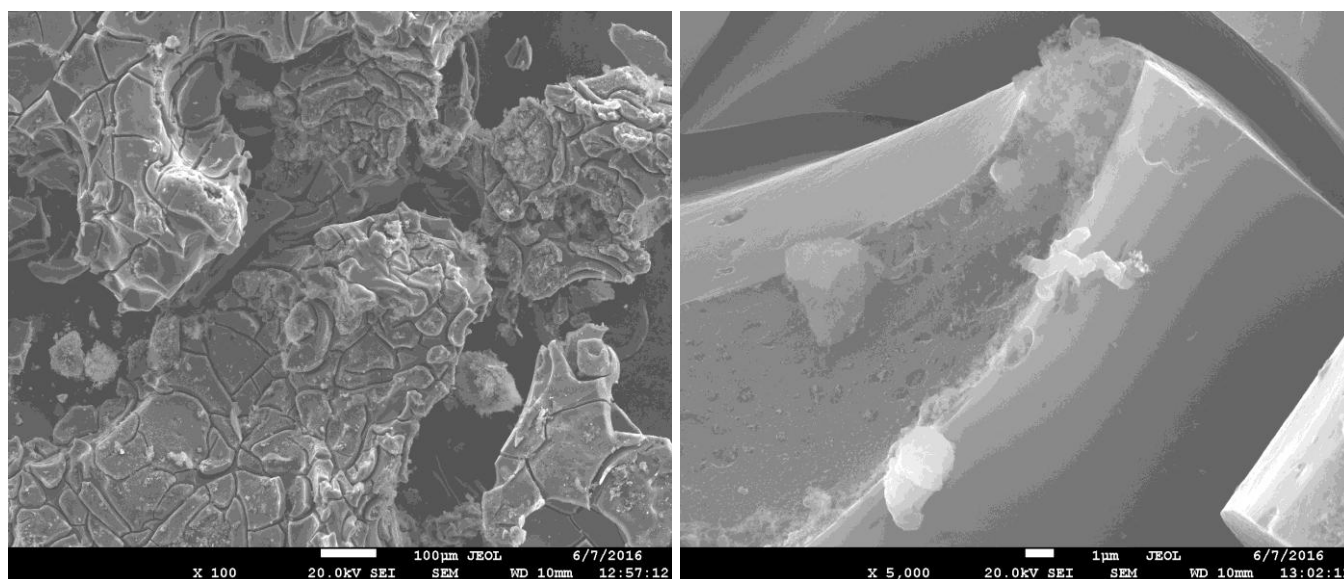
Образцы «смола – функционализированные УНТ» после термообработки при 850 °С представлены на рисунке 11. На этих образцах смола частично окислилась. После просмотра множества изображений, на поверхности было обнаружено большое количество углеродных нанотрубок. Поверхность образца растрескавшаяся, неоднородная.



а б  
Рисунок 10 – SEM-изображения образца «смола – УНТ», полученные на растровом электронном микроскопе при разных увеличениях: а – 200х; б – 10 000х

Обращает на себя внимание существенная разница изображений при малых увеличениях (100–200) для образцов связующего, модифицированных нанотрубками и прокалённых при 850 °С. Образцы, содержащие нативные УНТ представляются полностью дезагрегированными (рассыпавшимися вследствие существенного окисления смолы при прокаливании в воздушной атмосфере), а образцы «смола – ФУНТ» сохранили целостную структуру, но поверхность при

этом сильно растрескалась. Указанное обстоятельство может свидетельствовать о более высокой термической устойчивости образцов, содержащих ФУНТ.



а

б

Рисунок 11 – SEM-изображения образца «смола – ФУНТ», полученные на растровом электронном микроскопе при разных увеличениях: а – 100х; б – 5 000х

Результаты элементного анализа для образцов «смола – УНТ» и «смола – функционализированные УНТ», прошедших термообработку при 850 °С представлены в таблицах 3 и 4.

Как видно из таблиц 3 и 4, содержание Ni, который выступал в качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок (см. пункт 2.2.1), у функционализированных УНТ значительно меньше, чем у нативных УНТ. Зато содержание углерода (в % масс.) у образцов с функционализированными нанотрубками больше по сравнению с образцами, содержащими обычные нанотрубки.

Содержание кислорода у обоих образцов достаточно большое (15 – 28%). Присутствуют следы магния, алюминия, кремния, кальция, железа. Источником этих примесей может служить стеклянная поверхность, с которой механически снималась порция смолистого образца для прокаливания и анализа.

Таблица 3 – Элементный анализ образца «смола – УНТ» после термообработки при 850 °С (значения выражены в % масс.)

Спектр	С	О	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ni	Итого
Спектр 1	65,93	20,02	0,11	0,60	1,39	0,09	0,37	11,32	100,00
Спектр 2	72,90	16,60	0,05	0,60	1,12	0,09	0,43	8,07	100,00
Спектр 3	64,97	21,81	0,33	1,29	2,26	0,13	0,71	8,39	100,00
Спектр 4	70,44	15,13	0,04	0,45	1,18	0,04	0,58	11,99	100,00
Спектр 5	66,48	20,90	0,10	0,47	1,21	0,06	0,30	10,29	100,00
Среднее	68,15	18,89	0,13	0,68	1,43	0,08	0,48	10,01	100,00

Таблица 4 – Элементный анализ образца «смола – ФУНТ» после термообработки при 850 °С (значения выражены в % масс.)

Спектр	С	О	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ni	Итого
Спектр 1	71,04	26,24	0,05	0,20	0,68	0,09	0,26	1,45	100,00
Спектр 2	69,40	27,84	0,03	0,07	1,00	-0,01	0,40	1,27	100,00
Спектр 3	82,10	17,43	0,02	0,03	0,25	0,01	0,04	0,11	100,00
Спектр 4	80,48	19,02	0,02	0,06	0,21	0,05	-0,02	0,19	100,00
Среднее	75,76	22,63	0,03	0,09	0,53	0,03	0,17	0,75	100,00

Таким образом, из данных растрового электронномикроскопического анализа образцов фенолформальдегидной смолы с нативными и функционализированными нанотрубками можно сделать вывод о том, что

- расслоение двух компонентов – ФФС и УНТ – в образце отсутствует
- термическая стойкость образцов, содержащих функционализированные нанотрубки, выше, чем у образцов с нативными УНТ.

### 3.2 Результаты ИК-спектроскопии

Ниже представлен ИК-спектр углеродных нанотрубок, полученных методом пиролиза ацетилена в трубчатой печи, контактирующего со слоем катализатора (Ni) на поверхности подложки (рис.12). ИК-спектр функционализированных в смеси серной и азотной кислот углеродных нанотрубок представлен на рисунке 13.

Полученные ИК-спектры схожи с ранее полученными спектрами, представленными в работах [53, 54].

При функционализации в смеси  $H_2SO_4 + HNO_3$  на поверхности УНТ образуются различные функциональные группы, но преимущественно карбоксильные ( $C=O$ ,  $C-O$ ,  $C-OH$ ). Полосы  $2852, 1452 \text{ см}^{-1}$  присущи остаткам алкильных групп, которые являются остатками молекул УВ-сырья, используемого в CVD процессе. Атомы углерода в составе алкильных групп являются дефектами на поверхности УНТ. Следовательно, на этих участках при окислении могут формироваться кислородсодержащие функциональные группы [55].

Основные полосы, присутствующие на ИК-спектрах обоих образцов, представлены в таблице 5.

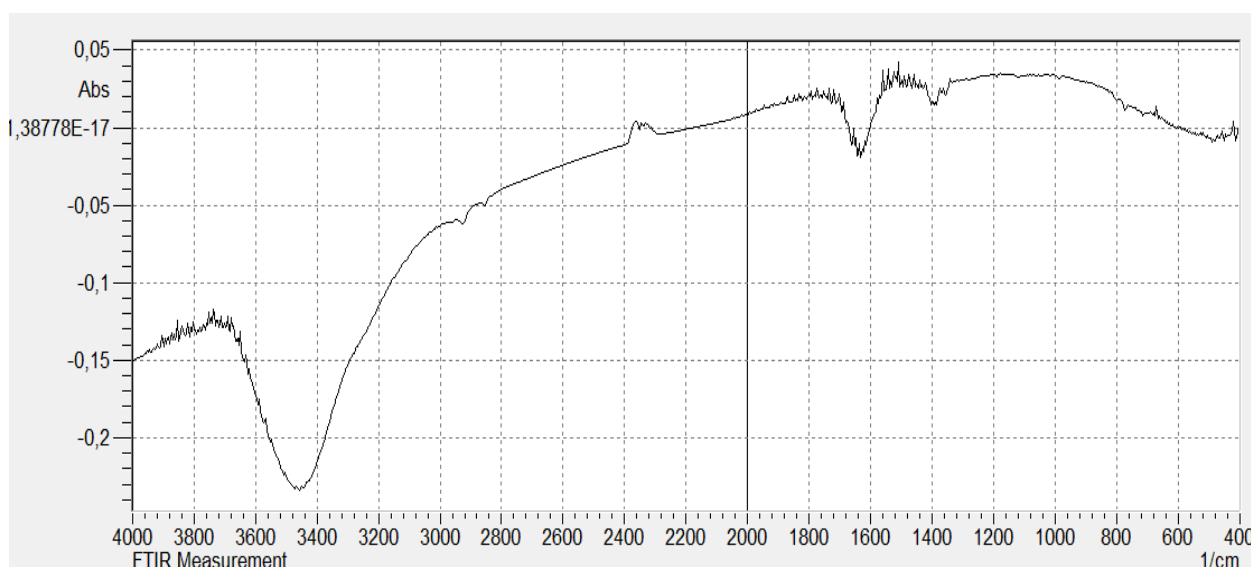


Рисунок 12 – ИК-спектр углеродных нанотрубок (режим поглощения)



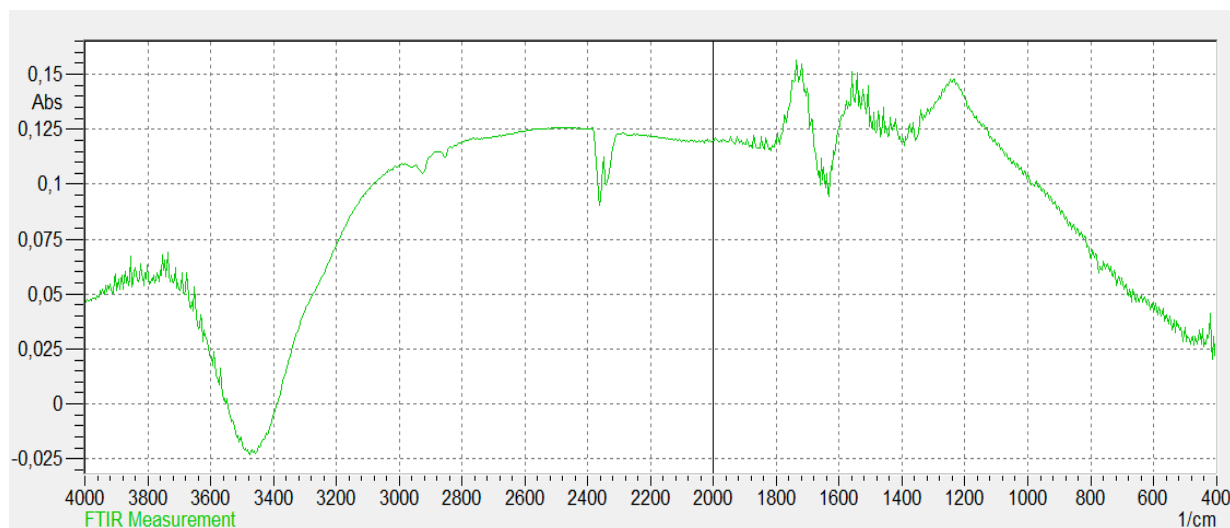


Рисунок 13 – ИК–спектр функционализированных углеродных нанотрубок (режим поглощения)

Таблица 5 – Основные полосы поглощения и их краткая характеристика

Полоса / пик, $\text{cm}^{-1}$	Характеристика
3450	Характеризует наличие адсорбированной влаги.
1708 и 1631	Валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксиле
2925, 2856, 1462	Наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний групп $\text{C}-\text{H}$
2920 и 2850 (малоинтенсивные)	Соответствуют валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ метильных и метиленовых групп $\text{CH}_2/\text{CH}_3$
2852, 1452	Присущи остаткам алкильных групп, которые являются остатками молекул УВ-сырья, используемого в CVD процессе
1552	Характеризует валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ скелета нанотрубок

### 3.3 Результаты испытаний на разрушающее напряжение при сжатии

Для испытаний были приготовлены таблетки из высокоплотного графита и фенолформальдегидной смолы, взятых в различных соотношениях по объему (см. таблицу 2, раздел 2.1.). Все образцы были разделены на «холостые» (бездобавок);

образцы, содержащие исходные, взятые после синтеза (нативные) углеродные нанотрубки в количестве 1 %об. и образцы, содержащие функционализированные углеродные нанотрубки, также в количестве 1 %об.

Механические испытания были проведены по методике, описанной в пункте 2.3.3.



Рисунок 14 – Таблетки, состоящие из смеси «ФФС – графит» после термообработки при 200 °С, предназначенные для испытания

Протокол испытания вынесен в приложение А. Ниже на рисунке 15 изображены результаты исследования механической прочности образцов на сжатие в зависимости от способа их получения. Красная и синяя линии на графике отвечают способу получения композита с использованием растворителя (этиловый спирт, см. пункт 2.2.3), зеленая и фиолетовая линии – получению композита с использованием смесителя (п.2.2.3).

Необходимо отметить, что образцы, содержащие нативные (нефункционализированные) нанотрубки плохо спрессовывались, заготовки получались некачественными.

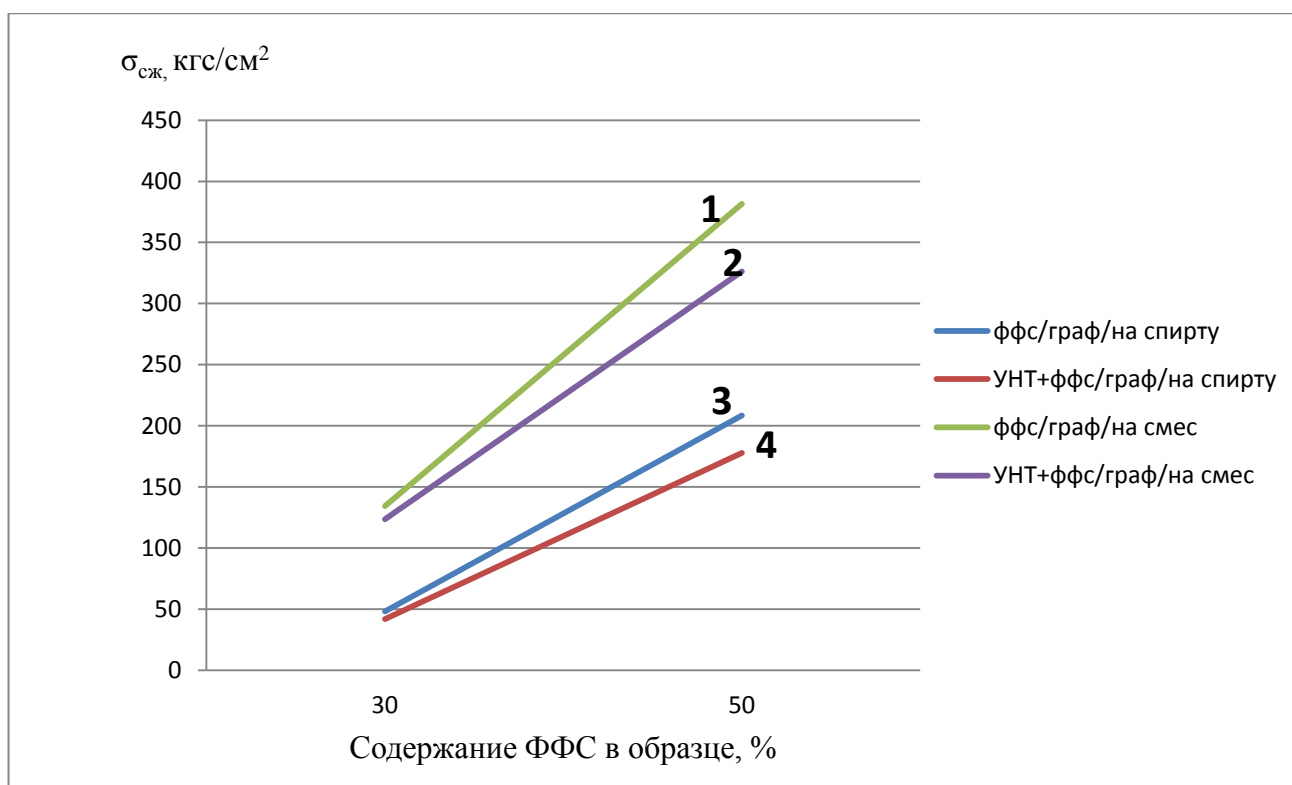


Рисунок 15 – Зависимость показателя предела прочности при сжатии образцов от способа их получения

Графическое изображение результатов исследования позволяет наглядно увидеть, что механическая прочность образцов, полученных с использованием растворителя, гораздо ниже, чем механическая прочность образцов, в которых равномерное распределение компонентов достигается за счет использования смесителя. Растворитель был в недостаточной степени удален из шихты для прессования, в результате чего в процессе термообработки до 200 °С испарение и удаление спирта из материала нарушило сплошность структуры (повысилась пористость). Это привело к понижению прочности композита.

Также из рисунка 15 видно, что введение нанотрубок в обоих случаях ухудшает показатели прочности образцов.

Увеличение количества (с 30 % до 50 %) связующего, представленного фенолформальдегидной смолой, ведет к увеличению механической прочности полимерного композита. Возможно также, что потери смолы при использовании растворителя в процессе подготовки шихты к прессованию, понижают

механическую прочность образцов, отвечающих зависимостям, которые представлены линиями 3 и 4 (рис.15).

На графике, показанном на рис.16, представлены данные зависимости прочности на сжатие от состава образцов полимер – углеродных композитов без добавок углеродных нанотрубок(ффс/графит), с добавкой нативныхУНТ, а также с добавкой функционализированныхУНТ.

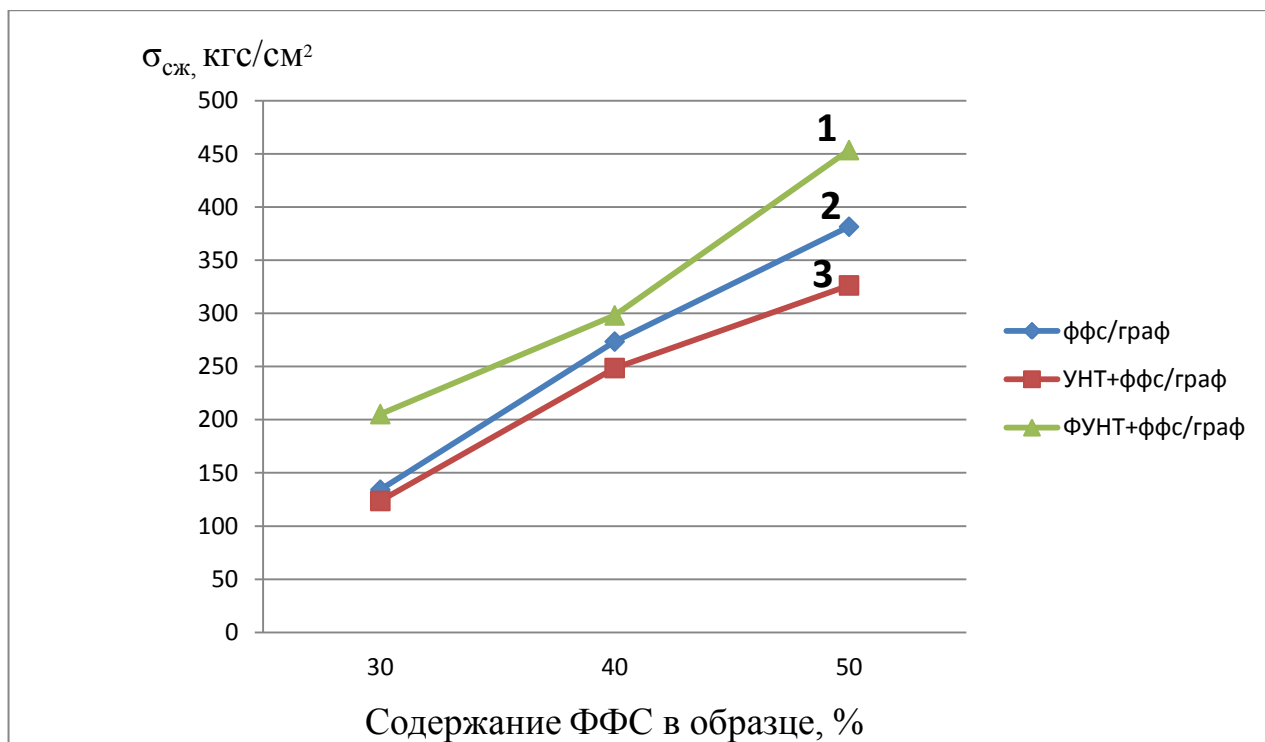


Рисунок 16 – Зависимость показателя предела прочности при сжатии от состава образцов полимер – углеродных композитов

Из рисунка видно, что при добавлении углеродных нанотрубок к смеси, состоящей из фенолформальдегидной смолы и графита, показатели прочности ухудшаются. Однако при добавлении функционализированных углеродных нанотрубок показатели механической прочности увеличиваются. Также при увеличении количества связующего с 30 % до 50 % увеличивается и прочность полимер – углеродного композита. В таблице 6 показано относительное увеличение прочности.

Таблица 6 – Относительное увеличение прочности образцов на сжатие

Состав образца	30% ФФС 70% графит	40%ФФС 60%графит	50%ФФС 50%графит
Относительное увеличение прочности за счет добавления ФУНТ	67%	9%	25%

При содержании связующего 30 % относительное увеличение прочности за счет добавления функционализированных нанотрубок наибольшее.

#### 3.4 Результаты исследования по определению удельного электрического сопротивления

Для исследования по определению удельного электрического сопротивления использовались образцы, полученные по методике, описанной в пункте 2.2.3 (второй способ).

Результаты исследования представлены в графическом виде на рисунке 17.

Из рисунка 17 видно, что для образцов, содержащих УНТ и ФУНТ с увеличением количества связующего (с 30 % до 50 %) показатель удельного электрического сопротивления повышается с 0,04 до 0,1920 Ом\*см для УНТ и с 0,04 до 0,2414 Ом\*см для ФУНТ. Для образца, не содержащего никаких добавок, наблюдается экстремум в точке, соответствующей 40 % связующего (зависимость на данном интервале нелинейная). Показатели удельного электрического сопротивления для образцов, содержащих функционализированные УНТ, выше, чем для аналогичных образцов, содержащих в качестве добавки углеродные нанотрубки.

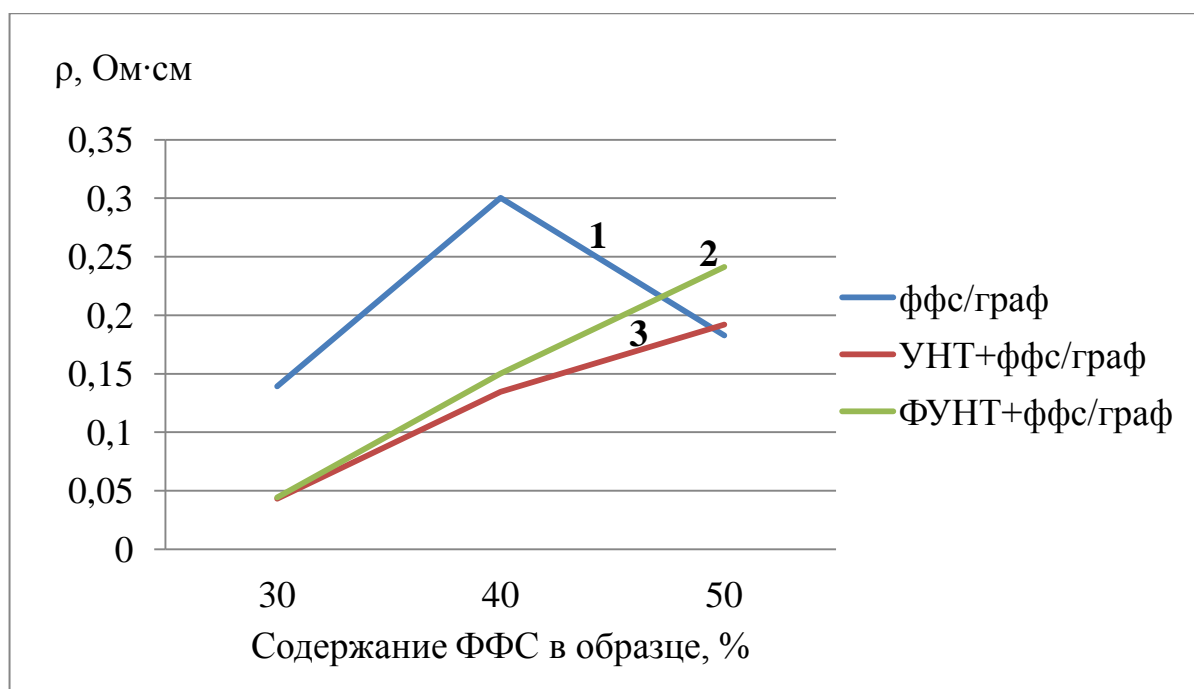


Рисунок 17 – Зависимость удельного электрического сопротивления от состава полимер – углеродного композита

ФФС – относится к материалам непроводящим электрический ток. Поэтому композиты, содержащие достаточно высокую долю ФФС (30 – 50%) имеют высокое удельное сопротивление 0,05 – 0,3 Ом·см. Введение углеродных нанотрубок снижает удельное электросопротивление образцов. Возможно это связано с тем, что нанотрубки обладают проводниковыми и полупроводниковыми свойствами в зависимости от вектора хиральности.

При добавлении функционализированных углеродных нанотрубок наблюдается увеличение показателя УЭС (причем с увеличением количества связующего увеличивается и показатель удельного сопротивления для ФУНТ). Это может быть вызвано тем, что при функционализации происходит частичный разлом структуры исходных нанотрубок и в связи с этим они теряют свои проводящие свойства.

### 3.5 Обсуждение результатов и выводы

Анализ микрофотографий, полученных с помощью РЭМ, показывает, что после проведения термообработки при 150 °С поверхность образцов пористая,

неоднородная. Введение УНТ или ФУНТ не оказывает заметного влияния на морфологию образца. После термообработки при 850 °С визуально наблюдалось значительное окисление фенолформальдегидной смолы в образце, где в качестве добавки были углеродные нанотрубки (образец превратился в порошок), и частичное окисление смолы в образцах с функционализированными нанотрубками (целостность образца сохранилась). Эти выводы подтверждаются данными рентгенспектрального элементного анализа (см. таблицы 3 и 4 в пункте 3.1) – образцы содержат примерно от 15 до 30 масс. % кислорода. В обоих случаях были обнаружены нанотрубки, не разрушившиеся при высокой температуре (см. рис. 10, 11). На основании указанных результатов можно заключить, что окислительная среда при термообработке оказывает негативное влияние на структуру образцов. Проводить термообработку композитов, у которых в качестве связующего выступает фенолформальдегидная смола, необходимо в инертной среде.

Результаты элементного анализа также показывают (см. табл.3 и 4), что для функционализированных УНТ содержание никеля (металл – катализатор для синтеза УНТ) значительно меньше, чем у обычных углеродных нанотрубок. Это свидетельствует о том, что процесс функционализации эффективно очищает УНТ от примесей катализатора, которые остаются после CVD – синтеза [57], а также от других примесей (содержание элементов Mg, Al, Si, Ca, Fe также уменьшается у ФУНТ по сравнению с УНТ – см. таблицу 3 и 4, пункт 3.1).

Процесс функционализации позволяет привить к поверхности нанотрубок новые функциональные группы, которые обеспечивают те или иные свойства и избавляют углеродные нанотрубки от одного из недостатков – химической инертности. При функционализации в смеси серной и азотной кислот на поверхности УНТ образуются различные функциональные группы, но преимущественно карбоксильные [51]. Данные ИК-спектromетрии подтверждают, что процесс функционализации прошел и на поверхности углеродных нанотрубок появились функциональные группы.

Однако ИК – спектры обоих образцов (в качестве образцов брались углеродные нанотрубки, полученные методом пиролиза ацетилена и функционализированные углеродные нанотрубки, полученные кипячением в смеси кислот) слабо отличаются друг от друга – имеют одинаковый пик, характеризующий адсорбированную влагу, пики, характеризующие валентные колебания С=С скелета НТ и др. (см. таблицу 5 в пункте 3.2). Сходство спектров можно объяснить тем, что при извлечении углеродных НТ из реактора CVD – процесса был возможен контакт горячего материала с кислородом воздуха. В результате этого на поверхности УНТ изначально (т.е. до функционализации) имеется минимальное количество кислородсодержащих групп, идентифицируемых на ИК–спектрах. Концентрация их после окисления в смеси кислот изменяется, на что указывает изменение свойств материала (например, хорошая смачиваемость в ацетоне) [53]. Но ИК–спектры в данном случае могут послужить только для качественной, но не для количественной оценки поверхностных функциональных групп. Площадь пиков на спектрах ФУНТ довольно небольшая (при сравнении с полосой поглощения, отвечающей адсорбированной воде). Исходя из этого можно заключить, что концентрации функциональных групп незначительны.

Испытания на разрушающее напряжение при сжатии (пункт 2.3.3) показали, что присутствие УНТ в составе образцов полимерного композита оказывает существенное влияние на его механическую прочность.

На всех графиках зависимости показателя предела прочности на сжатие от состава и способа приготовления образцов (рис. 15, 16) видно, что увеличение количества связующего (фенолформальдегидной смолы) до 50 % в образцах, термообработанных после прессования при 200 °С, приводит к увеличению их механической прочности.

Углеродные нанотрубки обладают большой поверхностной энергией, что приводит к образованию агломератов. А для максимального проявления уникальных свойств УНТ (например, увеличение механической прочности при добавлении к различным композитам), необходимо их равномерное



распределение по объему матрицы – в данном случае, по объему фенолформальдегидной смолы. Чтобы достичь равномерного распределения нанотрубок, нужно перевести их в смолу через раствор. Фенолформальдегидная смола хорошо растворима в спиртах и ацетоне [8]. Для эксперимента был выбран этиловый спирт.

Однако способ получения полимер–углеродного композита с использованием раствора (см. пункт 2.2.3) оказался (по показателям прочности) худшим, по сравнению со вторым способом, где для равномерного распределения УНТ в объеме смолы использовался смеситель. Разница между линиями, отвечающими за каждый из способов приготовления композита (см. график на рис.15) в среднем составляет 96,5 кгс/см<sup>2</sup>.

Низкие значения показателя предела прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  могут быть вызваны тем, что при фильтрации часть связующего, растворенного в спирте, теряется и реальное соотношение ФФС/графит значительно меньше расчетного. К тому же при подготовке шихты для прессования растворитель был в недостаточной степени удален, в результате чего в процессе термообработки до 200 °С испарение и удаление спирта из материала нарушило сплошность структуры (повысилась пористость). Это привело к понижению прочности композита.

Добавление углеродных нанотрубок к исходной смеси ФФС/графит ведет к снижению показателя предела прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  и, как следствие, снижению механической прочности.

Одно из условий получения прочных образцов [58] – необходимость равномерного распределения УНТ в объеме полимера и образование ковалентных связей между поверхностью нанотрубок и полимерными звеньями. Без дополнительной модификации вследствие большой удельной поверхности (от 100 до 600 м<sup>2</sup>/г) УНТ склонны к образованию агломератов, т.е. к неравномерному распределению [59].

Также крупные агломераты частиц не позволяют получить хорошо спрессованное изделие. В результате при прессовании возникают внутренние

напряжения, которые при дальнейшей термообработке вызывают трещины, а это в свою очередь ведет к потере механической прочности [60].

Добавление функционализированных углеродных нанотрубок ведет к повышению механической прочности (см. рис.16). Кислородсодержащие функциональные группы обуславливают электростатическое и химическое взаимодействие УНТ с полярными полимерными матрицами, благодаря чему может наблюдаться их равномерное распределение в объеме [53].

В работе [40] изучено влияние углеродных нанотрубок на изменение физико-механических характеристик. Показано, что это влияние связано с наличием функциональных групп на поверхности УНТ.

Таким образом, химическая прививка функциональных групп позволяет:

- достичь равномерного распределения УНТ по объему матрицы;
- обеспечить высокую адгезию поверхности УНТ к полимерной матрице;
- сориентировать УНТ в направлении действия нагрузки

Все это в совокупности позволяет достигнуть высоких значений механической прочности.

Проанализировав несколько графиков, наглядно иллюстрирующих зависимость механической прочности от составов образцов и способов их получения, можно сделать следующие выводы:

1) Состав полимера 50/50 (в %) – является оптимальным соотношением компонентов смола/графит при получении полимер-углеродного композита, так как при этом достигается наибольшая механическая прочность.

2) Использование смесителя в процессе приготовления полимер-углеродного композита является предпочтительнее, чем использование раствора (этилового спирта) для равномерного распределения компонентов.

3) Добавление УНТ к исходной смеси снижает механическую прочность образца.

4) Добавление ФУНТ ведет к повышению механической прочности.

5) Наибольшую механическую прочность имеет образец, состоящий из 50 % фенолформальдегидной смолы, 50 % графита, 1 % об. функционализированных углеродных нанотрубок, полученный по второму способу с использованием смесителя.

Увеличение количества связующего ведет к увеличению показателя УЭС.

Введение нанотрубок в полимерный композит снижает показатель УЭС примерно на 0,1 Ом·см. При содержании связующего, равного 30 и 40 %, УЭС образцов с функционализированными УНТ и с обычными УНТ отличаются незначительно. Но при 50 %-ном содержании фенолформальдегидной смолы показатель УЭС для образца с ФУНТ возрастает, по сравнению с образцом, содержащим УНТ. Можно предположить, что это обусловлено высокой дисперсностью ФУНТ по сравнению с нативными УНТ, и, как следствие, более высокой степенью дезагрегации в объеме смолы первых по сравнению со вторыми.

Для образца без добавок наблюдается экстремум (в точке с 40 %-ным содержанием ФФС). В этой же точке наблюдается небольшой перегиб и для двух других образцов, с ФУНТ и с УНТ.

Для полного объяснения полученных на рисунке 17 зависимостей недостаточно данных. В связи с этим необходимо провести дополнительные исследования на воспроизводимость результатов, на пористость образцов, так как, возможно, что в составах, имеющих более 40% ФФС, пористость образца падает за счет большего количества связующего.

Вывод по разделу три

1 Прочность образца полимер-углеродного композита, полученного при 200 °С зависит от соотношения смола/графит, с увеличением доли смолы прочность возрастает.

2 Введение в состав образцов полимерного композита УНТ изменяет их механическую прочность.

3 Увеличение прочности на сжатие происходит при введении функциональных углеродных нанотрубок в количестве 1 % об.

4 Метод получения полимерного композита путем сухого смешения компонентов при последующем холодном прессовании является предпочтительным, т.к. прочные образцы полимерного композита.

5 Введение УНТ понижает удельное электрическое сопротивление образцов, по крайней мере в составах с содержанием до 40 % ФФС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По окончании исследования получены следующие результаты:

1 Выполнен обзор литературных данных о применении, свойствах, методах получения и структуре композиционных материалах, и, в частности, полимерных и углерод-углеродных композитах, а также обзор данных о строении и свойствах углеродных нанотрубок.

2 Синтезированы углеродные нанотрубки методом пиролиза ацетилена в трубчатой печи, контактирующего со слоем никелевого катализатора на поверхности подложки. Проведена функционализация синтезированных нанотрубок.

3 Получены полимерные композиты с добавлением синтезированных углеродных нанотрубок и с добавлением функционализированных нанотрубок.

4 Выполнены структурно–морфологические исследования компонентов и образцов композитов. Проведены испытания на разрушающее напряжение при сжатии и определено удельное электрическое сопротивление полученных композитов.

5 Установлено, что введение в состав образцов полимерного композита углеродных нанотрубок изменяет их механическую прочность. Увеличение прочности на сжатие происходит при введении функциональных углеродных нанотрубок в количестве 1 % об.

6 Введение углеродных нанотрубок понижает удельное электрическое сопротивление образцов полимер–углеродного композита в составах с содержанием до 40 % ФФС.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Современные композиционные материалы: Пер. с англ. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. - М.: Мир, 1970. - 672 с.
- 2 Мелешко, А.И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. / А.И. Мелешко, С.П. Половников.– М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с.
- 3 Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
- 4 Композиционные материалы: текст лекций /сост. В.Н. Сафин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2010. – 36 с.
- 5 Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ.ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512с.
- 6 Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов : учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
- 7 Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб.пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
- 8 Цейтлин, Г.М. Энциклопедия полимеров: в 3 т. /Г.М. Цейтлин. – М., 1977. – <http://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/115/712.htm>
- 9 Углерод-углеродные композиционные материалы: справочник / Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов. М.: Металлургия, 1994. – 128с.
- 10Бутырин, Г.М. Высокопористые углеродные материалы / Г.М. Бутырин. М.: Химия, 1976. – 192 с.
- 11Углеродсодержащие композиционные материалы: текст лекций / сост. Т.В. Комарова. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988. – 44 с.

12Композиционные материалы системы углерод-углерод: методическое пособие / сост. А.А. Лысенко, А.В. Грибанов, А.А. Тарасенко. – СПб.: СПГУТД – 2006.

13Золотухин, И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Золотухин. // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 3 – С.111-115.

14Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Университетская книга / Э. Г. Раков. – М: Логос, 2006. – 376 с.

15Сухно, И.В. Углеродные нанотрубки. Часть 1 Высокотехнологичные приложения / И.В. Сухно, В.Ю. Бузько. – Краснодар, 2008. – С.55.

16Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С.1191 – 1231.

17Арсеньев, П.А. Нанотехнологии и их применение в электронике, электротехнике и водородной энергетике / П.А. Арсеньев, А.А. Беляков, А.А. Евдокимов, А.Г. Заславская, А.Ф. Феокистов, А.П. Черкасов, Н.А. Яштулов // Электронный учебник. МЭИ (ТУ) – 2007. – С. 576.

18Saito, R. / R. Saito, et al. // Appl. Phys. Lett. – 1992.

19Кац, Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей / Е.А. Кац. – М.: URSS, 2008. С – 94.

20Iijima, S. Helical microtubules of graphite carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56 – 58.

21Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис, перевод с английского под редакцией с дополнениями Л.А. Чернозатонского. – М: Изд-во Техносфера, 2003. С – 335.

22Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков. // Успехи химии. – 2000. – № 1 – С.41 – 59.

23Раков, Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков. // Успехи химии. – 2001. – № 10 – С. 934 – 973.

24Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.

25Charles, P. Poole Introduction to Nanotechnology / Charles P. Poole, Frank J. Owens. – Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2003. – 400 p.

26Заявка 2522884 Российская Федерация, МПК В 82 В 3/00. Способ получения наномодифицированного связующего / В.А. Нелюб, И.А. Буянов, А.С. Бородулин и др. – № 2012148431/05; заявл. 15.11.12; опубл. 20.07.14, Бюл. № 20. – 6 с.

27Кононова, С.В. Наноккомпозит на основе полиимидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии / С.В. Кононова, Э.Н. Корыткова, К.А. Ромашкова и др. // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, вып. 12. – С. 2064 – 2070.

28Biercuk, M.J. Carbon nanotube composites for thermal management / M.J. Biercuk, M.C. Llaguno, M. Radosavljevic et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80. – P. 2767 – 2769.

29Laurent, Ch. Carbon nanotubes in composite materials / Ch. Laurent, A. Peigney // In: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Amer. Sci. Publ. – 2004. – V. 1. – P. 635 – 654.

30Тренисова, А.Л. Изучение влияния углеродных нанотрубок на динамические свойства эпоксидного олигомера / А.Л. Тренисова, И.В. Аношкин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // Пластические массы. – 2006. – № 11. – С. 10 – 13.

31Тренисова, А.Л. Изучение свойств наноккомпозитов на основе эпоксидного олигомера и различных наполнителей / А.Л. Тренисова, И.В. Аношкин, И.Ю. Горбунова и др. // Успехи химии и хим. технологии. – 2007. – Т. XXI, № 6. – С. 9 – 14.

32Шуклин, С.Г. Модифицированные полимеры, содержащие углеродные нанотрубки / С.Г. Шуклин, С.В. Бузилов, Д.С. Шуклин // Перспективные материалы. – 2010. – №4. – С. 61 – 65.

33Kumar, M. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production / M. Kumar, Y. Ando // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – Vol. 10. – P. 3739 – 3758.



34SenthilSaravanan, M.S. Techno-economics of carbon nanotubes produced by open air arc discharge method/ M.S. SenthilSaravanan// International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2010. – Vol. 2, № 5. – P.100 – 108.

35Данилов, Е.А. Получение и технические характеристики высоконаполненных композиций на основе многослойных углеродных нанотрубок и фенолформальдегидных смол / Е.А. Данилов, Ю.В. Гаврилов, Н.Ю. Бейлина // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. XXVI, №5. – С. 44 – 49.

36Ткачев, А.Г. Упрочнение эпоксидных материалов фторированными углеродными нанотрубками / А.Г. Ткачев, А.П. Харитонов, Г.В. Симбирцева и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – Вып.2. – С.1 – 8.

37Каблов, Е.Н. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т.8, № 3. – С. 28 – 46.

38Бородулин, А.С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов / А.С. Бородулин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – Вып.6. – С. 51 – 57.

39Александрова, В.М. Нанокompозиты на основе углеродных нанотрубок / В.М. Александрова, А.А. Никулина // Известия ЧНЦ УрО РАН. – [http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/22606/1/sch\\_mat\\_2010\\_01.pdf](http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/22606/1/sch_mat_2010_01.pdf). – С. 299 – 300.

40Богатов, В.А. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками / В.А. Богатов, С.В. Кондрашов, И.А. Мансурова и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – Вып. 4. – С. 34 –45.

41Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.

42Кондаков, А.И. Модификация матрицы строительного композита функционализированными углеродными нанотрубками / А.И. Кондаков, З.А. Михалева и др. // Nanobuild. – 2014. – Т.6, № 4. – С. 31 – 44.

43 Мараховский, П.С. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками / П.С. Мараховский, С.В. Кондрашов, Р.В. Акатенков // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение». – 2015. – №2. – С. 118 – 127.

44 Самодурова, М.Н. Реология графитопластовых композиционных материалов / М.Н. Самодурова, Л.А. Барков, Ю.С. Латфулина, В.П. Созыкин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 142–148.

45 Самодурова, М.Н. Новые изделия, пресс-формы и технологии формования порошковых материалов на основе углерода / М.Н. Самодурова, Л.А. Барков, и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлург». – 2012. Вып. 19. – № 39. – С. 94 – 99.

46 Самодурова, М.Н. Физико-химические явления при приготовлении и уплотнении графитопластовых смесей / М.Н. Самодурова, Л.А. Барков, Н.С. Джигун, Ю.С. Латфулина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлург». – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 62 – 70.

47 Чумак, А.Г. Структура и свойства композиционного материала на основе гипсового вяжущего и углеродных нанотрубок / А.Г. Чумак, В.Н. Деревянко, С.Ю. Петрунин и др. // Нанотехнологии в строительстве. – 2013. – Вып. 2. – С. 27-37.

48 Лушникова, А.А. Формирование структуры и свойств бетонов, модифицированных дисперсными добавками / А.А. Лушникова, М.А. Соковикова, И.А. Пудов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2011. – Вып. 12. – №16. – С.30 – 33.

49 Юловская, В.Д. Влияние углеродных наночастиц на структуру и свойства этиленпропилендиенового каучука (ЭПДМ) / В.Д. Юловская, Н.С. Конончук, Г.М. Кузьмичева и др. // Тонкие химические технологии. – 2015. – Т. 10, №5. – С. 85 – 88.

50 Охлопкова, А.А. Исследование влияния многосенных углеродных нанотрубок на свойства политетрафторэтилена / А.А. Охлопкова, Т.С. Стручкова, А.П. Васильев, А.Г. Алексеев // Вестник СВФУ. – 2015. – № 5(49). – С. 43 – 50.

51Алексашина, Е.В. Кислотная активация углеродных нанотрубок / Е.В. Алексашина, С.В. Мищенко, Н.В. Соцкая и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, №2. – С. 101 – 105.

52Ефимова, А.И. Инфракрасная фурье-спектроскопия / А.И. Ефимова, В.Б. Зайцев, Н.Ю. Болдырев, П.К. Кашкаров. – М.: Физический факультет МГУ, 2008.

53Дьячкова, Т.П. Влияние модификации функционализированными углеродными нанотрубками на свойства полисульфона / Т.П. Дьячкова, Е.П. Редкозубова, З.Г. Леус и др. // Фундаментальные исследования. – 2013. – Вып. 8. – №5. – С. 1081 – 1086.

54Нгуен, Ч.Х. Модифицирование углеродных нанотрубок и нановолокон для получения керамических нанокомпозитов: автореферат дис. ...канд.тех.наук / Ч.Х. Нгуен. – М., 2009. – 200 с.

55Горский С.Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода: автореферат дис. ...канд.тех.наук / С.Ю. Горский. – Тамбов, 2014. – 135 с.

56Баурова, Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб. пособие / Н.И. Баурова, В.А. Зорин. – М.: МАДИ, 2016. – 264 с.

57Жуков, М.О. Проблематика очистки углеродных наноматериалов от вредных примесей / М.О. Жуков // Молодой ученый. – 2012. – №4. – С. 21 – 22.

58DuH., BaiJ., ChengY. // J. ExpressPolymerLetters. – 2007. – V.1, №5. – P.253 – 273.

59Захарычев, Е.А. Исследование влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок / Е.А. Захарычев, С.А. Рябов, Ю.Д. Семчио и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия «Химия». – 2013. Вып. № 1. – С. 100–104.

60Дубинин, Н.П. Технология металлов и других конструкционных материалов / Н.П.Дубинин и др.; под ред. Н.П.Дубинина. – Подольск: Промиздат, 2007. – 701с.

ПРИЛОЖЕНИЯ  
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Протокол результатов испытаний на разрушающее напряжение при сжатии и  
удельное электрическое сопротивление

№ образца	Описание	Площадь поперечного сечения, мм <sup>2</sup>	Максимальная разрушающая нагрузка, кгс	Разрушающее напряжение при сжатии, $\sigma_{сж}$ , кгс/см <sup>2</sup>	Удельное электрическое сопротивление, УЭС, Ом/см
1	ффс/граф = 10/40 (- г/см <sup>3</sup> ) на спирту	801,46	181,51	<b>22,6</b>	<b>0,0113</b>
2	НТ + ффс/граф = 10/40 (- г/см <sup>3</sup> ) на спирту	797,50	125,53	<b>15,7</b>	<b>0,0137</b>
3	ффс/граф = 15/35 (1,5716 г/см <sup>3</sup> ) на спирту	789,61	378,62	<b>48,0</b>	<b>0,0384</b>
4	НТ + ффс/граф = 15/35 (1,5793 г/см <sup>3</sup> ) на спирту	786,24	328,55	<b>41,8</b>	<b>0,0420</b>
5	ффс/граф = 25/25 (1,5851 г/см <sup>3</sup> ) на спирту	766,74	1597,90	<b>208,4</b>	<b>0,1681</b>
6	НТ + ффс/граф = 25/25 (1,5884 г/см <sup>3</sup> ) на спирту	766,74	1363,30	<b>177,8</b>	<b>0,0805</b>
7	ффс/граф = 15/35 (1,5735 г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	761,76	1022,10	<b>134,2</b>	<b>0,1393</b>
8	НТ + ффс/граф = 15/35 (1,4222 г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	759,00	938,14	<b>123,6</b>	<b>0,0432</b>
9	ффс/граф = 20/30 (1,5526 г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	739,84	2023,60	<b>273,5</b>	<b>0,3003</b>
10	НТ + ффс/граф = 20/30 (1,4119 г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	737,67	1833,70	<b>248,6</b>	<b>0,1345</b>

№ образца	Описание	Площадь поперечного сечения, мм <sup>2</sup>	Максимальная разрушающая нагрузка, кгс	Разрушающее напряжение при сжатии, $\sigma_{сж}$ , кгс/см <sup>2</sup>	Удельное электрическое сопротивление, УЭС, Ом/см
11	ффс/граф = 25/25 (1,5576 г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	719,31	2744,50	<b>381,5</b>	<b>0,1826</b>
12	НТ + ффс/граф = 25/25 (1,4095 г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	720,92	2352,40	<b>326,3</b>	<b>0,1920</b>
1'	Ф-УНТ ффс/граф = 15/35 (1,41 г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	754,6	1549,30	<b>205,3</b>	<b>0,0444</b>
2'	Ф-УНТ ффс/граф = 20/30 (- г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	732,78	2184,20	<b>298,1</b>	<b>0,1501</b>
3'	Ф-УНТ ффс/граф = 25/25 (- г/см <sup>3</sup> ) на смесителе	708,62	3214,00	<b>453,6</b>	<b>0,2414</b>
Общее ср. знач.				<b>197</b>	