

На правах рукописи

Урванов Сергей Алексеевич

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении
«Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов».

Научный руководитель: **Мордкович Владимир Зальманович**
доктор химических наук, Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение «Технологический
институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»
(ФГБНУ ТИСНУМ), г. Москва, г. Троицк

Официальные оппоненты **Кузнецов Владимир Львович,**
кандидат химических наук, доцент
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Насибулин Альберт Галиевич,
доктор технических наук, профессор
Сколковский институт науки и технологии

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие
Центральный научно-исследовательский институт
конструкционных материалов Прометей (ГНЦ ФГУП
"ЦНИИ КМ "Прометей")

Защита диссертации состоится «21» октября 2016 года в 15 часов 00 минут на
заседании Диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при
Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу:
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, Химический факультет
МГУ, ауд. 446

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 501.001.51,
кандидат химических наук

Хасанова Н. Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Композиционные материалы (КМ) на основе углеродных волокон (УВ) находят широкое применение: от производства спортивного инвентаря, до деталей автомобильной, судостроительной, авиа- и космической промышленности. Разработка и совершенствование как самих КМ, так и их компонентов являются актуальными.

Существует ряд методов предобработки УВ, однако большинство из них связаны с разрушением поверхностных слоев волокна физическими или химическими методами. Модифицирование УВ углеродными наноструктурами, может повлиять положительно как на свойства самих волокон (прочность, модуль упругости, смачиваемость полимерами), так и на свойства КМ (трещиностойкость, прочность, модуль и др.), поэтому исследования в данной области представляют интерес.

Получаемые в промышленности УВ, как правило, имеют дефекты в своей структуре, чего крайне трудно избежать при многостадийном процессе, в результате которого и формируется структура конечного УВ. перспективным выглядит использование фуллеренов, которые обладают высоким «сродством» к графиту в связи с химически сходной природой, вступают в реакцию полимеризации и теоретически способны химически связываться с графитом.

В последнее десятилетие появилось множество работ по модифицированию УВ углеродными нанотрубками (УНТ), для улучшения связи УВ с полимерными матрицами. Несмотря на то, что процесс получения УНТ изучается в течение последних двадцати лет, многие проблемы, в том числе влияющие на модифицирование УВ, до сих пор недостаточно исследованы, в результате итоги такого модифицирования трудно прогнозируются.

Таким образом, разработка и исследования по получению конструкционных и функциональных КМ на основе УВ путем модифицирования углеродными наноструктурами представляют фундаментальный интерес и имеют практическое значение.

Цель работы

Модифицирование углеродных волокон углеродными наноструктурами и исследование влияния данного модифицирования как на свойства УВ, так и на свойства КМ на их основе.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. разработка метода нанесения УНТ на поверхность УВ;
2. разработка методики нанесения и последующей иммобилизации фуллерена на поверхности УВ;
3. детальное изучение с привлечением современных физико-механических методов микроструктуры поверхности и свойств модифицированных волокон;
4. изготовление и испытание КМ с последующим изучением границы «полимер-волокно».

Научная новизна

В настоящей работе впервые фуллерен C_{60} применен в качестве модификатора для УВ. Получены образцы волокон различных марок, модифицированных фуллеренами.

Впервые предложен способ и разработана методика нанесения и полимеризации фуллерена на жгутах УВ, включающая в себя пропитку жгутов раствором фуллерена и фотополимеризацию лазерным излучением с длиной волны 514 нм.

Разработан оригинальный метод модифицирования УВ УНТ с применением золь гидроксид алюминия.

Получены образцы новых КМ на основе модифицированных волокон и эластомеров: натурального каучука, полиуретана и силикона, и исследованы их физикомеханические свойства. Разработана оригинальная методика для измерения энергии межфазного контакта для КМ с эластичной матрицей.

Практическая значимость работы

Полученные в диссертационном исследовании данные по условиям модификации УВ являются заделом для разработки перспективных КМ с улучшенными свойствами. Разработанный способ модификации УВ фуллеренами позволяет улучшить их физикомеханические характеристики, благодаря чему модификация дешевого волокна может дать композит, не уступающий по свойствам композиту на дорогом специальном волокне. Модификация УВ нанотрубками приводит к увеличению адгезии на границе волокно-полимер в композиционных материалах, что позволяет создавать углепластики, устойчивые к расслоению при нагрузках

На защиту выносятся следующие основные результаты:

- Метод модификации УВ фуллереном C_{60} .

- Метод модификации УВ углеродными нанотрубками, включая предварительную подготовку и условия синтеза.

- Результаты исследования свойств УВ после модификации.

- Результаты исследования влияния модификации на границу «матрица-наполнитель» в КМ.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты работы доложены в ходе школы-семинара молодых учёных Центрального региона по теме: «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов» (пос. Андреевка, Московская обл., 2013), на 8-й и 9-й международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, Москва, Россия, 2012, 2014 гг.); на 11-й и 12-й международных конференциях по современным углеродным наноструктурам (ACNS) (Санкт-Петербург, Россия, 2013, 2015 гг.), на 8-й международной конференции по наноструктурированным полимерам и нанокомпозитам ECNP (Дрезден, Германия, 2014 г.)

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, тезисы докладов на 5 международных конференциях, подготовлен 1 патент РФ. Полный перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно выполнены: сбор и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, приготовление исходных образцов, синтез УНТ на поверхности УВ, модифицирование УВ фуллереном C₆₀, проведение испытаний механических свойств УВ, исследования с применением сканирующего электронного микроскопа, приготовление образцов КМ, интерпретация и обработка полученных экспериментальных данных при проведении механических испытаний, разработка методики по оценке влияния модификации на межфазный контакт для эластичных матриц.

Формулировка тематики, постановка исследовательских задач, анализ полученных результатов и их обобщение, формулирование выводов проводились совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемых отечественных и зарубежных литературных источников (125 наименований). Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цели исследования и основные положения, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В **первой главе** изложены представления о углеродных наноструктурах и, в частности, о модификации ими УВ. Систематизированы и обобщены данные о способах получения фазы полимеризованного фуллерена. Кратко описаны методы синтеза УНТ. Подробно разобрано получение УНТ на поверхности УВ: систематизированы и обобщены результаты модификации УВ в зависимости от значений параметров синтеза. Рассмотрены основные результаты по влиянию модификации УВ УНТ на свойства КМ, полученного на их основе.

Вторая глава посвящена описанию объектов, методик синтеза и методов исследования. Для получения образцов модифицированного УВ в работе использованы УВ марок: УКН-5000, УКН-12000, Ровилон-5 и др.. Для синтеза УНТ использованы в качестве сырья: абсолютированный этиловый спирт (99,9 вес.%), тиофен (99,95%); в качестве прекурсоров катализаторов: ацетат железа (II) 95% (ЧДА), ацетат меди (II) (ЧДА), ацетат кобальта (II) 95%, в качестве вспомогательных веществ для предобработки волокон: азотная кислота (65%), гидроксид калия (ХЧ), хлорид алюминия (ЧДА). Для модификации полимеризованным фуллереном использованы растворы фуллерена C_{60} в толуоле и сероуглероде.

Предел прочности на разрыв и модуль Юнга образцов измеряли с помощью теста на растяжение на испытательной машине "Instron 5980". Образцы волокна испытывали путем разрыва монофиламента, который закрепляли на бумажной рамке. Образцы КМ имели жесткие накладки на обоих концах. Рабочая длина образцов

составляла 100 мм при ширине около 10 мм. Скорости траверсы 0,5 мм/мин. Прочность на разрыв рассчитана из величин максимального напряжения, тогда как жесткость измеряли в области упругих деформаций. Для каждого образца было проведено по крайней мере 20 измерений.

Изложены методики:

1) получения полимеризованных фаз фуллерена C_{60} на поверхности УВ с использованием фотополимеризации лазером в атмосфере аргона

2) синтеза УНТ на поверхности УВ с использованием а) магнетронного напыления катализатора железа; б) нанесения катализаторов железа и кобальта с применением соответствующих пропиточных растворов ацетатов; в том числе с предварительной парощелочной обработкой, окислительной обработкой раствором азотной кислоты; в) нанесения комплексных катализаторов Fe/Al_2O_3 и Co/Al_2O_3 методом пропитки;

3) испытаний для оценки энергии межфазного контакта, путем измерений на монофиламенте.

Представлены методики исследования полученных материалов методами растровой электронной микроскопии (JEOL JSM 7600F с возможностью элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX)); термического анализа (комплексный термоанализатор NETZSCH STA 449C Jupiter); исследования пористости (высокоточный автоматический анализатор Autosorb-1 и гелиевый пикнометр Ultrapyc 1200e); спектрометрии комбинационного рассеяния (спектрометр TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments)); механических испытаний (испытательная установка Instron 5980); лазерной вспышки (LFA 457/2/G MicroFlash – установка для определения температуропроводности и теплоемкости.) и др.

В **третьей главе** изложены экспериментальные результаты по модифицированию УВ и их обсуждение.

1) Получение образцов УВ, модифицированных фуллереном C_{60} .

Возможность полимеризации кластеров фуллерена C_{60} открывает новое направление в получении углеродных модификаторов. Если сравнивать с другими углеродными модификаторами, то, с одной стороны, структуры на основе фуллерена не склонны к расслоению как графит и его производные, а с другой стороны, получать сшитые фуллереновые структуры проще и менее энергозатратно, чем

алмазные пленки. Дефекты и микротрещины поверхности УВ служат «посадочной площадкой» для фуллеренов и являются областями волокна, где необходима реализация эффекта «залечивания», который, предположительно, и обеспечивают фуллерены.

УВ представляет собой жгут из $\sim 10^4$ монофиламентов, поэтому использование пропиточных растворов для нанесения фуллерена является наиболее подходящим методом для достижения равномерного доступа молекул C_{60} к поверхности всех монофиламентов. Фуллерены хорошо растворяются в ряде органических (бензол, толуол и др.) и неорганических растворителей (сероуглерод), поэтому для нанесения на УВ фуллеренов использовали пропиточные растворы.

С УВ предварительно удаляли аппрет смесью этанола и ацетона в соотношении 1:1.

Основным рабочим раствором был насыщенный раствор фуллерена C_{60} в толуоле.

Полимеризация осажденных фуллеренов происходила за счёт облучения лазером мощностью 1,3 Вт с длиной волны 514 нм.

При полимеризации фуллерена C_{60} происходит сдвиг в области характеристичной $A_{g(2)}$ -моды, показанный на рис. 1. Это позволяет осуществлять контроль за состоянием фуллерена в образце.

Установлено, что при дозах облучения в диапазоне от 9 до 10 Дж/мм² протекает фотополимеризация фуллерена C_{60} , при меньших значениях дозы полимеризация происходит в малой степени, а при больших значениях начинается термодеструкция полимеризованных пленок.

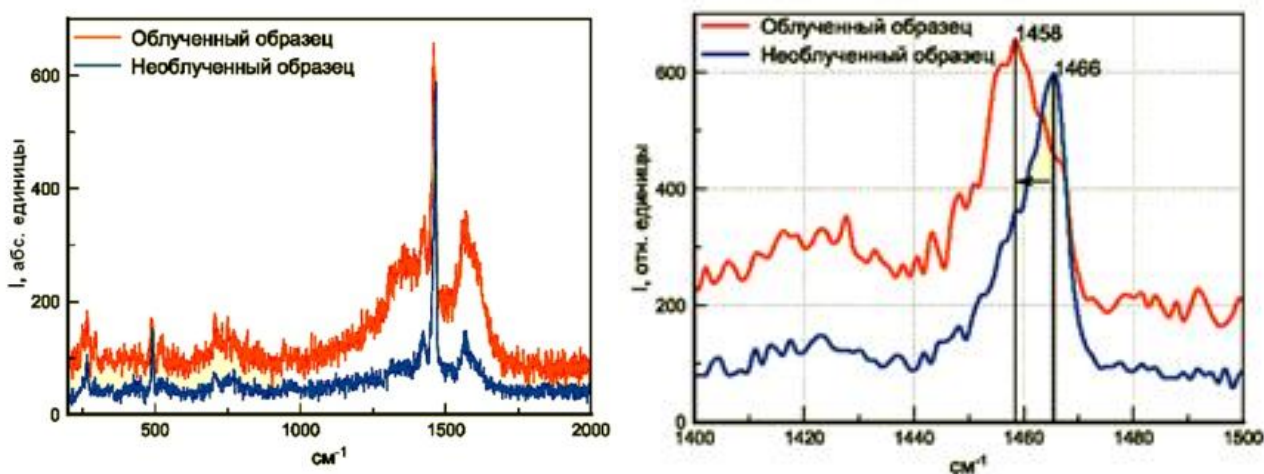


Рис. 1. КР-спектры образца УВ марки УКН-5000 с нанесенным фуллереном C_{60} до и после облучения.

С помощью РЭМ установлено присутствие на углеродном волокне кристаллических наноструктурных образований на его неровностях и дефектах (рис. 2). Методам КР-спектроскопии подтверждено, что образования на поверхности волокна содержат фуллерен и установлено, что при облучении происходит его полимеризация.

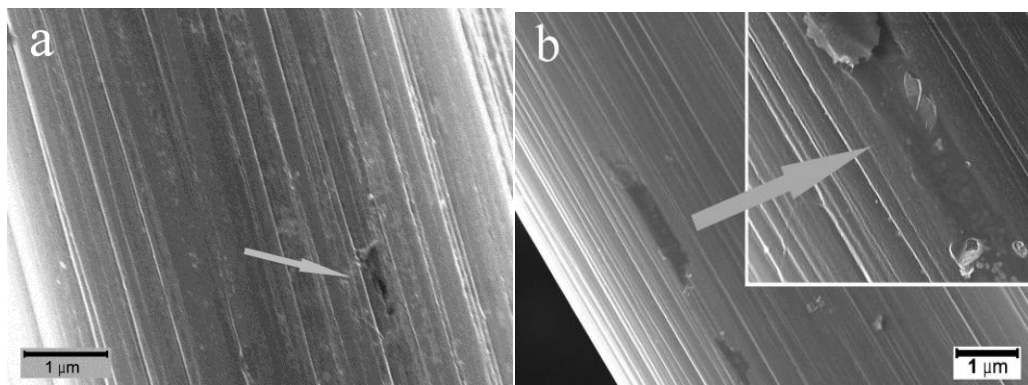


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности УВ для а) исходного волокна (стрелка указывает на дефект); б) УВ, модифицированного фуллереном C_{60}

Таким образом, фуллерены «залечивают» дефекты поверхности УВ, что впоследствии обеспечивает более высокую прочность монофиламентов на разрыв. В таблице 1 представлены результаты по влиянию модифицирования на свойства волокон различных марок.

Таблица 1. Характеристики опытных образцов исходных и модифицированных УВ

Маркировка образца	Углеродные волокна		
	σ , МПа	Е, ГПа	ϵ , %
УКН-5000	2690±120	341±42	0,8
УКН-5000+C ₆₀	3180±190	193±22	1,9
УКН-12000	3070±180	225±31	-
УКН-12000+C ₆₀	4210±200	195±24	-
Ровилон-5	5080±120	269±41	1,91
Ровилон-5+C ₆₀	5470±260	262±37	2,1

Зафиксировано увеличение прочности УВ благодаря модифицированию фуллереном: в среднем 18%, а в некоторых случаях достигло 40%.

2) Получение образцов УВ, модифицированного УНТ

Для модифицирования УВ УНТ использовали метод CVD. Метод CVD с применением катализатора является наиболее простым и наименее требовательным по

техническим ресурсам, в то же время легко масштабируемым способом получения УНТ.

Основной проблемой синтеза УНТ на поверхности УВ в данном случае служит взаимодействие металла-катализатора и УВ с образованием карбидов.

В большинстве работ с этим борются понижением температуры синтеза, что возможно, например, при использовании взрывоопасного ацетилена. В данной работе использовался более безопасный источник углерода: этанол с добавлением тиофена в

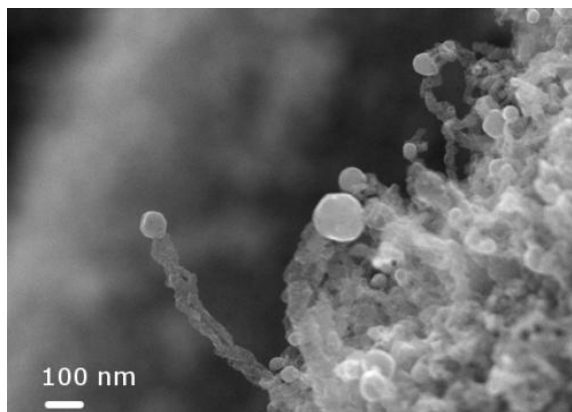


Рис. 3. УНТ, полученные на поверхности УВ с применением катализатора-кобальта

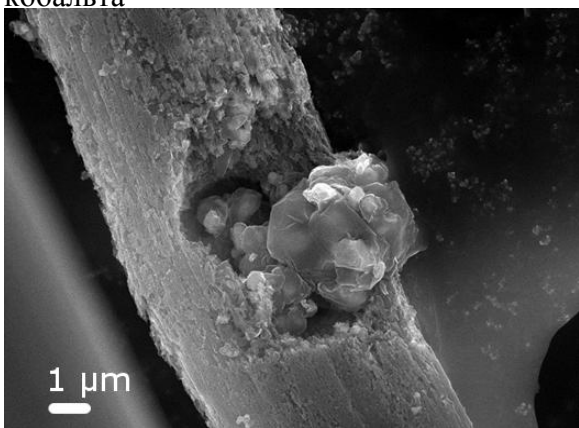


Рис. 4. Разрушение филамента УВ (без защитного слоя) и агломерирование частиц металла-катализатора: железа.

наблюдается уже при 800°C (рис. 5).

качестве промотора процесса.

В данной работе подтверждены литературные данные, что прямой контакт частиц катализатора и волокна приводит к зауглероживанию и пассивации катализатора, а также к разрушению поверхности филаментов. Установлено, что введение буферного слоя, предотвращающего контакт «катализатор/волокно» приводит к увеличению количества УНТ. Создание защитного барьера очень важно, так как в его отсутствии при нагревании до 900°-1000°C активность металла-катализатора по отношению к поверхности УВ значительно усиливается, это ведет как к замедлению образования и удлинения УНТ, так и к существенному повреждению и разрушению УВ из-за взаимодействия металла-катализатора с поверхностью УВ, которая

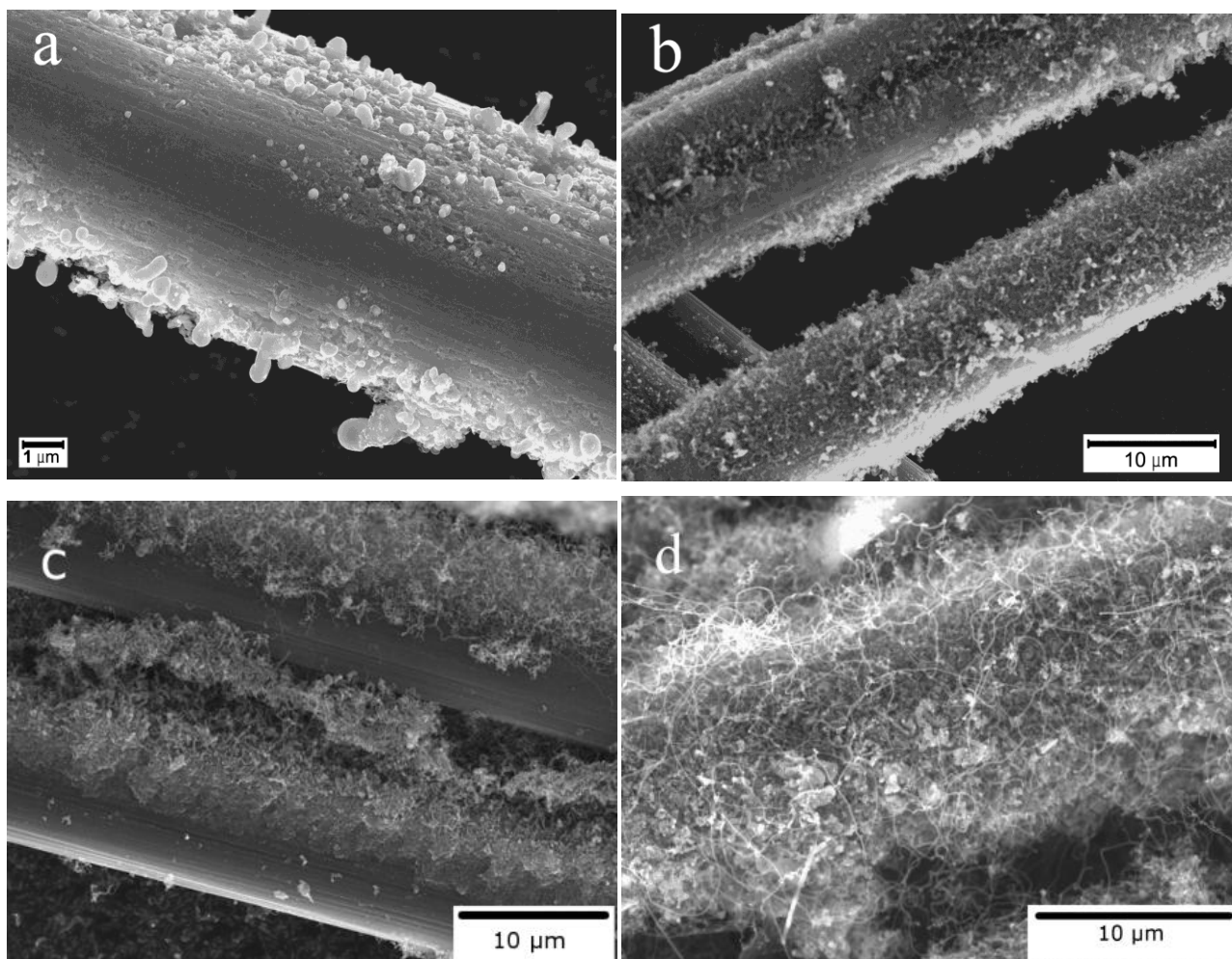


Рис. 5. РЭМ-микрофотографии УВ, модифицированных УНТ, после: а) окислительной обработки; б) нанесения защитного слоя Al_2O_3 из солевого раствора; в) магнетронного напыления; д) нанесения защитного слоя Al_2O_3 из золя.

Наилучшего покрытия поверхности УВ нанотрубками (рис. 5 д) удалось достичь, предварительно покрыв монофиламенты слоем оксида алюминия. При этом имеет значение, каким образом Al_2O_3 был нанесен на поверхность волокна. В этой связи разработана методика нанесения слоя из коллоидного раствора гидроксида алюминия.

Защитный слой играет двойную роль: служит барьером для реакции частиц катализатора с УВ, обеспечивает равномерное распределение частиц прекурсора катализатора по всей поверхности монофиламентов при пропитке, благодаря пористой структуре. Согласно данным порометрии при нанесении слоя Al_2O_3 из золя удельная площадь поверхности волокна возрастает от 0,45 до 25 м²/г.

Таблица 2. Влияние процесса модификации на механические свойства УВ УКН-12000

Описание образца	УКН-12000		
	σ (МПа)	E (GPa)	ϵ (%)
Исходное УВ	3070±180	221±18	1.2±0.1
УНТ+УВ (700°C)	2820±210	216±21	1.0±0.2
УНТ+УВ (800°C)	2600±230	217±19	1.2±0.1
УНТ+УВ (700°C) [#]	2550±270	218±17	1.1±0.1

[#]Защитный слой оксида алюминия формировали из солевого раствора хлорида алюминия.

1) КМ на основе модифицированных УВ с матрицами на основе эпоксидной смолы

Проверить эффективность внедрения УНТ на поверхность УВ решено было на примере КМ на основе стандартной эпоксидной смолы ЭД-20 и полиамидной смолы ПО-300, в качестве отвердителя.

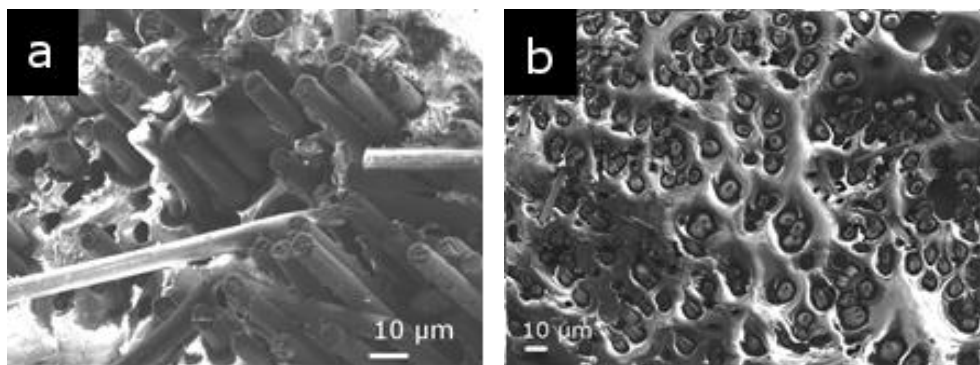


Рис. 6. Фрактограмма (РЭМ изображение) углепластика на основе а) исходных УВ б) модифицированных УВ с УНТ.

В КМ с модифицированным УВ монофиламенты рвутся во время или практически сразу после разрушения матрицы, при этом они не «выскальзывают» из матрицы, а вытягиваются на линии разрыва, затем рвутся. Концы нитей имеют форму, близкую к усеченному конусу (рис. 6б). На основании этих данных и сравнении с углепластиками на основе исходных УВ (рис. 6а), для которых характерно «выскальзывание» из матрицы при разрушении, можно сделать вывод, что данный факт свидетельствует о повышении прочности связи между матрицей и армирующим наполнителем для комбинированных нитей. Таким образом,

В четвертой главе представлено заключение, в котором обобщены экспериментальные результаты по получению КМ на основе модифицированных УВ и исследованию их свойств.

зафиксировано, что в КМ с модифицированным волокном меняется механизм разрушения.

2) КМ на основе модифицированных УВ с эластомерными матрицами

Матрица на основе натурального каучука

Экспериментальные исследования по применению эластомеров в качестве матриц начали с натурального каучука. Каучук был взят в качестве модельной системы в связи с его доступностью и возможностью варьирования свойств получаемых полимеров. Смеси на 100 г каучука содержали: элементарную серу (вулканизатор) 5 г; оксид цинка (наполнитель и активатор вулканизации) – 2,5 г; стеариновую кислоту (пластификатор) – 1,5 г. Для пропитки волокна растворяли каучук в бензине и добавляли оставшиеся компоненты.

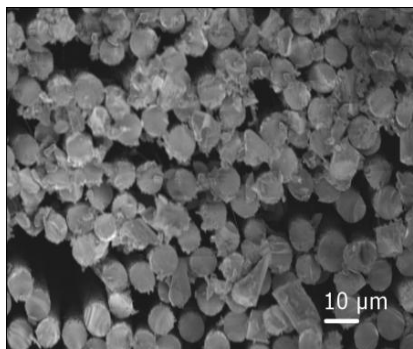


Рис. 7. РЭМ-изображение среза образца композиционного материала на основе натурального каучука после вулканизации.

При вулканизации происходила заметная усадка резины до 3-5 об.%, что приводило к деформации образцов, изгибанию филаментов волокна в композите.

На РЭМ изображении (рис. 7) видно, что происходит с каучуком после процесса вулканизации: в связи с высокой усадкой – полимер стягивается образуя пустоты в КМ.

Из-за невозпроизводимости результатов по причине высокой объемной усадке резин на основе натурального каучука для дальнейших исследований решено отказаться от его использования.

Матрица на основе силиконового каучука и полиуретана

В качестве полимерных матриц использовали силиконовый каучук марки «Юнифлекс-9945» на основе полидиметилсилана и полиуретан марки РМС-790 (прекурсоры: 2,4–толуилендиизоциан, 2,6 – толуилендиизоциан, ди(метилтио)-толуол диамин).

Таблица 4. Механические свойства КМ

Полимер	Наполнитель композита	σ , МПа	E, ГПа	ε (σ), %	ε (E), %
Полиуретан	Исходное УВ	315±24	2.44±29	3.8 ↓	17.2 ↑
	УВ+УНТ	303±21	2.86±33		
Силикон	Исходное УВ	285±17	2.38±22	14 ↓	23.1 ↑
	УВ+УНТ	245±12	2.93±25		

Из полученных результатов видно, что предельная прочность КМ незначительно

снизилась (например, на 14% в случае силиконовых КМ) после использования модифицированного УВ. Однако в тоже время стоит заметить, что модуль упругости после модификации вырос (как пример, на 23% для силиконовых КМ).

Уменьшение предельной прочности было ожидаемо, так как данная величина зависит от УВ. А так как в результате модификации УВ, частицы катализатора могут разрушить поверхность УВ, проникая через пористый защитный слой оксида алюминия, то падение прочности для УВ приводит к падению прочности композита. Монолитный защитный слой не подходит для модификации, так как УНТ не будут зафиксированы на поверхности УВ. Необходимо подобрать некий оптимум, чтобы во время синтеза УНТ частицы катализатора участвовали в процессе роста УНТ, но при этом закреплялись на поверхности филаментов, не проникая глубоко внутрь волокна.

Увеличение модуля упругости можно объяснить тем, что вклад в жесткость дополнительно вносят УНТ, обеспечивающие перенос нагрузки от матрицы к наполнителю вблизи поверхности монофиламентов УВ и полимера.

Главной результатом модификации УВ нанотрубками является положительное влияние этой процедуры на адгезию между матрицей и наполнителем. Адгезия между существенно влияет на механизм разрушения: чем выше величина адгезии, тем выше стойкость КМ к расслоению и распространению трещин по границе «волоконно-полимер».

На рис. 11 (a,b) изображены фрактограммы КМ на основе исходного УВ и силиконового каучука. Полимер просто соскальзывает с монофиламентов в при разрыве.

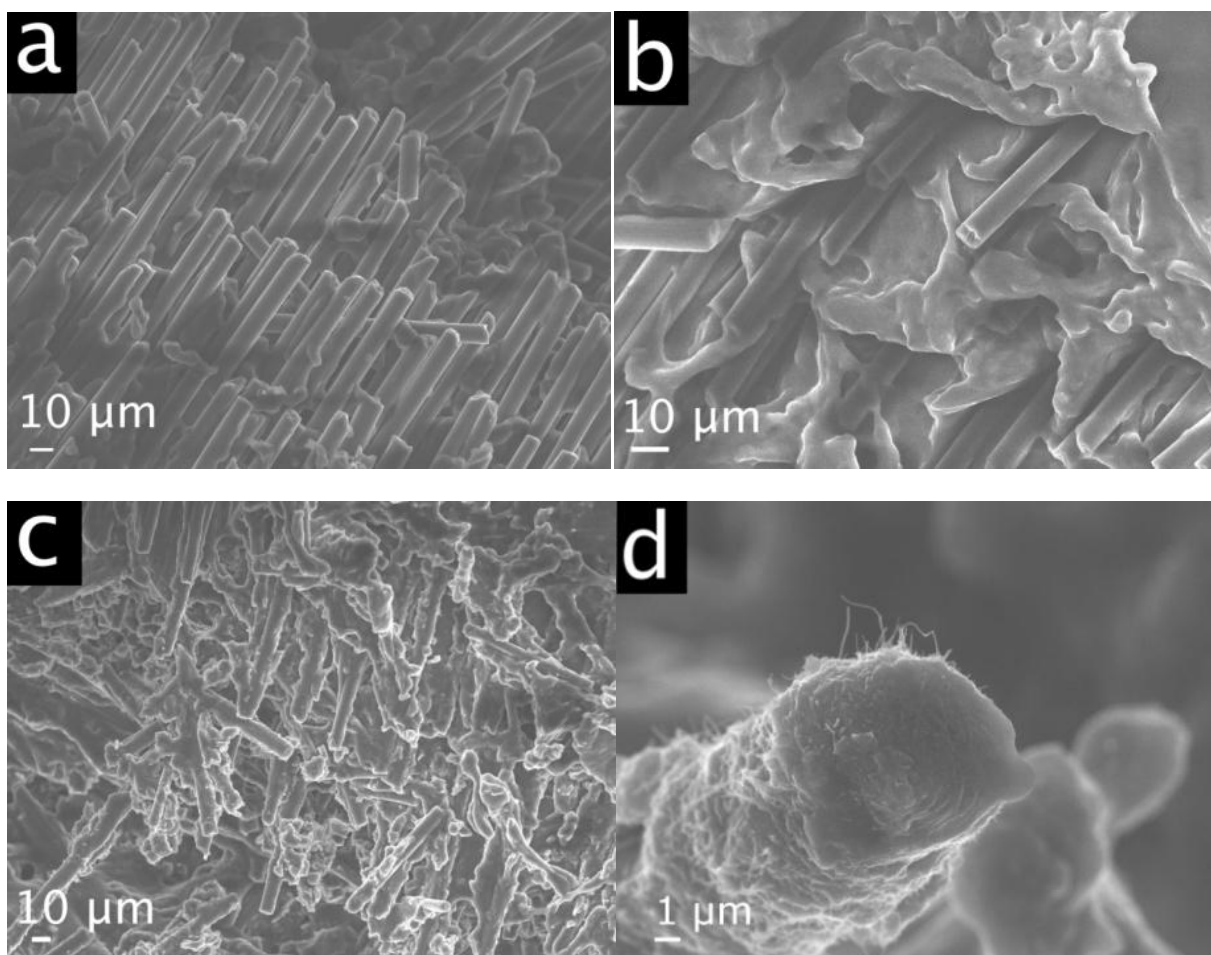


Рис. 11. Фрактограммы (РЭМ изображения) КМ с матрицей из силиконового каучука с применением: а) и б) исходных УВ; с) и d) волокон, модифицированных УНТ.

На рис. 11 (с,d) изображены фрактограммы (РЭМ изображения) КМ на основе УВ, модифицированного нанотрубками.

Стоит отметить, что в данном случае полимер остается на монофиламентах УВ.

Таким образом, для выбранных эластомерных установлено, что модифицирование поверхности УВ УНТ приводит к повышению адгезии между УВ и эластомерной матрицей. Повышенная адгезия предотвращает расслаивание КМ при нагрузках и повышает модуль его упругости на 23%.

3) Количественная оценка влияния модификации УВ нанотрубками на силу межфазового контакта

Одним из самых применяемых тестов для оценки прочности межфазного контакта является испытание на межслоевой сдвиг. Для измерения величины IFSS в жестких матрицах используют «капельный» метод, в котором на конец монофиламента УВ помещают каплю полимерного прекурсора, а затем пропускают монофиламент через отверстие, диаметр которого меньше диаметра капли.

Однако применить испытание на межслоевой сдвиг для эластичных матриц крайне сложно. В данной работе для оценки производили тест на монофилamente IFSS.

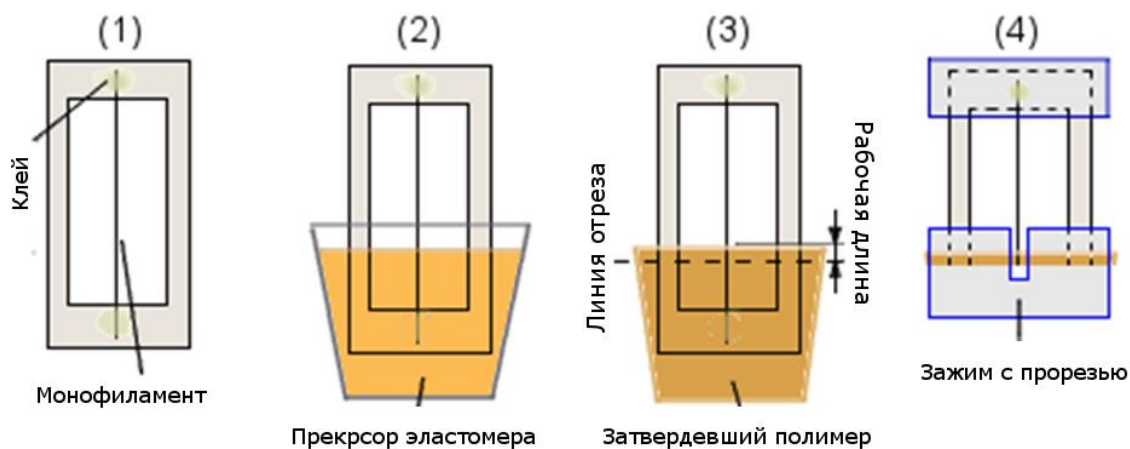


Рис 12. Приготовление образцов для оценки IFSS: (1) бумажная рамка с монофиламентом; (2) погружение части испытуемого образца в жидкий прекурсор полимерной матрицы; (3) полимеризация и затвердевание матрицы; (4) удаление излишков полимера.

Разработана методика измерения силы межфазного сдвига (IFSS) для эластичных матриц. Основные этапы представлены на схематичном рис. 12.

Расчет вели по формуле (1)

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{\pi \cdot D_f \cdot L_f} \quad (1)$$

где F_{max} максимальная нагрузка, D_f диаметр монофиламента УВ, а L_f длина участка монофиламента, находящегося в полимере. Данные по измерению IFSS приведены в таблице 5.

Таким образом, в образцах КМ на основе модифицированных УВ выявлено существенное до 2,5 раз повышение силы межфазного сдвига.

Таблица 5. Влияние модификации нанотрубками на силу межфазного контакта в образцах КМ

Описание образцов	Характеристики УВ		
	F _{max} (мН)	IFSS (МПа)	ε (%)
Исходное УВ/силикон	121±12	11.4±1.0	3.2±0.1
УВ+УНТ/силикон	197±30	28.7±2.1	6.0±0.5
Исходное УВ/полиуретан	146±18	12.0±0.9	3.1±0.4
УВ+УНТ/полиуретан	320±25	29.3±1.1	5.5±0.4

4) Теплопроводность КМ с эластомерными матрицами

Так как межфиламентное пространство в КМ для модифицированного волокна содержит УНТ - это влияет на теплофизические свойства материала.

Определение теплопроводности проводили на приборе LFA 457 NETZSCH следующим методом: путем измерения температуропроводности образцов, удельной теплоемкости (C_p), а также плотности (ρ) с последующим расчетом теплопроводности из этих данных:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p \quad (2)$$

Теплопроводность образцов КМ измеряли в поперечном направлении. Результаты измерений представлены в таблице 6.

Таблица 6. Теплопроводность КМ со степенью заполнения УВ 60 вес. %

Описание образцов	Теплопроводность, Вт/м*К	
	Исходно е УВ	УВ+УНТ
Силикон	0.233±34	0.319±20
Полиуретан	0.353±29	0.537±37

Как можно видеть из результатов, для обеих полимерных матриц внедрение волокон, модифицированных УНТ, приводит к повышению теплопроводности. Установлено, что при равной степени заполнения теплопроводность КМ на основе УВ с УНТ в поперечном направлении возросла на 50%.

Проведенные исследования по получению КМ с матрицей из силиконового каучука и полиуретана показывают, что применение модифицированного УНТ волокна позволяет решить проблему низкой адгезии УВ к эластичным матрицам.

Основные результаты и выводы

1. Разработана новая методика модифицирования УВ фуллереном C_{60} путем нанесения на поверхность монофиламентов из раствора молекул C_{60} с последующей фотополимеризацией под действием когерентного источника излучения.
2. Впервые обнаружено повышение прочности модифицированного фуллеренами волокна по сравнению с исходным УВ до 30%, вызванное «залечиванием» дефектов поверхности волокна в ходе полимеризации фуллерена C_{60} .
3. Разработана методика синтеза УНТ на поверхности УВ с использованием улучшенного защитного слоя Al_2O_3 , позволяющего получать равномерное покрытие монофиламентов УВ углеродными нанотрубками.
4. Методом РЭМ обнаружено качественное повышение адгезии монофиламентов УВ к полимерной матрице после модификации, при этом установлено, что в эластичных матрицах данная модификация ведет к увеличению силы межфазного сдвига до 2.5 раз.
5. Установлено, что при внедрении на поверхность УВ нанотрубок происходит повышение модуля упругости на 15% для композита на основе полиуретана и на 20% — на основе силикона.
6. Выявлено влияние модификации УВ нанотрубками на теплофизические свойства КМ, а именно на теплопроводность — увеличение на 50% для КМ на основе полиуретанового и на 40% для силиконового в поперечном направлении.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Урванов С. А., Альшевский, Ю. Л., Бейлина Н. Ю., Караева А. Р., Мордкович В. З., Хасков М. А. Углеродные нити, комбинированные фуллеренами и длинномерными нанотрубками.// Химия и химическая технология. Изв. вузов, 2013, Т. 56, № 7. - С. 116-119
2. Urvanov S. A., Alshevskiy Yu. L., Karaeva A. R., Mordkovich V.Z., Chernenko D. N. and Beyilina N. Yu. Carbon Fiber Modified with Carbon Nanotubes and Fullerenes for Fibrous Composite Application.// Journal of Materials Science and Engineering A 2013, v. 3 № 11 pp. 725-731
3. Урванов, С. А., Альшевский Ю. Л., Караева, А. Р., Мордкович В. З., Хасков, М. А., Черненко, Д. Н. Исследование механических свойств углеродного волокна при его

модификации фуллеренами.// Химия и химическая технология. Изв. вузов, 2014, Т. 57, № 5. - С. 13-17

4. Урванов С.А., Казённов Н.В., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Армированные КМ с применением эластомерной матрицы на основе модифицированного углеродными нанотрубками углеродного волокна.// Химия и химическая технология. Изв. вузов, 2015, Т. 58, № 5. - С. 73-77

5. Mordkovich V.Z., Urvanov S.A., Zhukova E.A., Karaeva A. R., Kazennov N.V., Modification of carbon fiber-polyurethane interface with carbon nanotubes.// Materials Research Innovations, 2016, v. 20, issue 1, pp. 14-17

6. Урванов С. А., Альшевский, Ю. Л., Бейлина Н. Ю., Караева А. Р., Мордкович В. З., Хасков М. А. Углеродные нити, комбинированные фуллеренами и длинномерными нанотрубками. 8-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Троицк, Москва, Россия, 2012.

7. Urvanov S.A., Alshevskiy Yu.L., Khaskov M.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. 11th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'13) Carbon fibers modified with carbon nanotubes and fullerenes, St.-Petersburg, Russia, 2013.

8. Urvanov S.A., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Novel continuous elastomer composite reinforced with a composition of carbon fiber and carbon nanotubes, 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Dresden, Germany, 2014.

9. Урванов С.А., Армированные КМ на основе УВ и эластомеров. 9-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Троицк, Москва, Россия, 2014

10. Urvanov S.A., Development of novel flexible reinforced composites based on carbon fibers coated with carbon nanotubes, 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'15), St.-Petersburg, Russia, 2015.

11. Урванов С.А., Альшевский Ю.Л., Караева А.Р., Хасков М.А., Мордкович В.З., Бланк В.Д. Способ упрочнения УВ. RU 2523483 от 21 декабря 2012.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю д.х.н. Владимиру Зальмановичу Мордковичу и к.х.н. Казённову Никите Владимировичу за оказанную помощь в работе и поддержку. Диссертант

благодарит сотрудников отдела новых химических технологий и наноматериалов и лично к.т.н. Караеву А.Р., Жукову Е.А. и к.ф.-м.н. Альшевского Ю.Л. за полезные консультации, за участие в проведении экспериментов и получении образцов, а также сотрудников лабораторий электронной микроскопии, спектральных исследований и отдела конструкционных и функциональных наноматериалов ФГБНУ «ТИСНУМ» за проведение исследований. Автор благодарен сотрудникам НИИГрафит и лично д.т.н. Бейлиной Н.Ю. и к.т.н. Черненко Д.Н. за оказанную помощь в исследовании.