

Возняковский Алексей Александрович

Исследование теплофизических, механических и прочностных свойств
композиционных материалов на основе углеродных наноструктур

Специальность 01.04.07 физика конденсированного состояния

Автореферат на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель (консультант): **Кидалов Сергей Викторович**, к. ф.-м. н., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, с.н.с.

Официальные оппоненты:

Березкин Владимир Иванович, д. ф.-м. н., Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, г.н.с.

Козырев Сергей Васильевич, к. ф.-м. н., СПбГПУ Петра Великого, директор Центра перспективных исследований СПбГПУ Петра Великого

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Защита состоится 30 мая 2019 года

На заседании диссертационного совета Д 002.205.01, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на сайте <http://www.ioffe.ru>

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 002.205.01

Реферат разослан

Ученый секретарь диссертационного совета Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

С конца 20-го века в центре внимания многих исследовательских групп, работающих в области материаловедения, находятся аллотропные формы нанокуглерода (графен, оксид графена, фуллерены, онионные структуры, нанотрубки, детонационные наноалмазы). При этом, углеродные наноматериалы (УНМ), в большинстве случаев, интересны как сами по себе, так и как компонент композиционных материалов [1,2,3].

Рассматривая перспективу применения УНМ в материаловедении следует отметить, что в настоящее время это направление находится в стадии интенсивного роста количества исследовательских работ.

Современная промышленность требует материалов со все более разнообразными характеристиками. К настоящему времени, известные методики, например, разработка сплавов или новых полимеров, практически исчерпали себя из-за почти полного перебора возможных вариантов легирующих добавок и/или их сочетаний в случае сплавов, а также проверки практически всей мономерной и каталитической базы для полимерного материаловедения. Поэтому перед учеными стоит задача создания новых методик получения композиционных материалов (КМ) и улучшения свойств используемых в промышленности материалов. Наиболее перспективной методикой можно считать создание КМ при использовании УНМ. За счет сочетания в себе свойств исходной матрицы и модифицирующей добавки (наполнителя) можно создать КМ с необходимыми для конкретной области применения свойствами. В качестве наполнителей при создании КМ активно используются УНМ такие как детонационный наноалмазы (ДНА), углеродные нанотрубки (УНТ), а также графен.

Однако, несмотря на предсказания теоретических оценок, а также большое количество исследований, оценивающих перспективность использования УНМ в КМ, до сих пор не получено результатов пригодных для применения новых КМ на их основе в промышленности. В настоящий момент есть несколько причин несоответствия ожидаемых параметров КМ с реально достигнутым результатом. Во-первых, конечные свойства КМ сильно зависят от множества факторов: исходные характеристики наноматериалов, используемая пробоподготовка, методика смешения матрицы и наполнителя, методика синтеза КМ и т.д. Во-вторых, в виде коммерческого продукта УНМ представляют собой не отдельные наночастицы, а агрегаты и агломераты частиц, свойства которых значительно отличаются от свойств индивидуальных наночастиц. В результате, несмотря на имеющийся потенциал

производства УНМ (ДНА - Heuyan Zhonglian Nanotechnology, Китай, СКТБ “Технолог”, РФ; УНТ - OCSiAl, РФ; графен - Cheap Tubes Inc., США и др.), реальное потребление в промышленности данных материалов в настоящее время незначительно.

Таким образом, благодаря перспективности создания КМ с использованием УНМ, необходимы дополнительные исследования развивающие существующие подходы и методики создания КМ с новыми свойствами.

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось исследование механизма влияния УНМ на комплекс теплофизических, механических и прочностных свойств КМ в связи с особенностями состава и структурных параметров нанокремниевых материалов.

Поставленные задачи

- 1) Исследование механизма влияния привитых 1D углеродных наноструктур (УНТ) на теплофизические, механические и прочностные параметры КМ на основе алюминия.
- 2) Исследование механизма влияния 2D углеродных структур (графеновые нанопластины) на механические и теплофизические свойства бутадиен-нитрильного каучука.
- 3) Разработка метода синтеза гибридного материала детонационные наноалмазы/углеродные нанотрубки и исследование его свойств как перспективного материала пригодного для создания КМ с новыми свойствами.

Методы исследования

В работе использовались следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (SEM), просвечивающая электронная микроскопия (TEM), метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), метод рамановской спектроскопии, метод рентгеновской спектроскопии (X-RAY), метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), метод динамического светорассеяния (DLS), метод лазерной дифракции, метод ИК-Фурье спектроскопии (FTIR), метод гидростатического взвешивания, метод газовой пикнометрии, метод многоточечной теории БЭТ, метод исследования теплопроводности с использованием лазерной вспышки и монотонного охлаждения, метод определения твердости Бринелля, метод диэлектрической спектроскопии,

измерения прочностных параметров полимеров проводилось на образцах приготовленных согласно ГОСТ 270–75.

Научная новизна работы

1) Впервые показано, что ключевое влияние на теплофизические и прочностные свойства композиционного материала состава алюминий-углеродные нанотрубки оказывают параметры спекания модифицированных частиц алюминия (величина и длительность температурного воздействия).

2) Впервые было показано, что при использовании sp-2 углеродных наноматериалов ключевое влияние на прочностные свойства бутадиен-нитрильного каучука оказывает их структурные свойства, в частности соотношение их линейных размеров.

3) Впервые показана возможность синтеза УНТ на поверхности устойчивых агрегатов ДНА, в результате чего получен гомогенный гибридный материал состава ДНА-УНТ. Полученный гибридный материал ДНА-УНТ, в отличие от исходных агрегатов ДНА, позволяет получить устойчивые, обратимые водные суспензии с размером частиц 50-60 нм. Электропроводность полученных водных обратимых суспензий возрастает в 6 раз по сравнению с деионизированной водой.

4) Разработана методика градуировки давления в камере высокого давления по зависимости температуры плавления металлов от прилагаемого давления, которая детектируется по скачку теплопроводности спеченного материала.

Практическая значимость работы

1) Синтезированный в работе КМ состава алюминий-УНТ за счет практически важных характеристик, а именно низкой плотности, соразмеряемой с чистым алюминием, $2,7 \text{ г/см}^3$, высокой твердости в 55-60 НВ (в 2 раза выше твердости алюминия), низкой и в то же время регулируемой теплопроводности в диапазоне от 50-150 Вт/(м*К) может найти применение в качестве конструкционного материала корпусов электронной техники, в авиапромышленности, судостроении, а также автомобилестроении. При этом существует технологическая возможность получать готовые изделия без дополнительной механической обработки, что обеспечивается разработанной технологией компактирования.

2) Синтезированный в работе КМ состава бутадиен-нитрильный каучук-графеновые нанопластины за счет своих улучшенных механических свойств, а также высокой термостойкости, может найти применение в качестве антифрикционного материала, а также клеевого состава.

3) Разработанный в работе метод синтеза гибридного материала ДНА-УНТ в виде порошка и его устойчивой водной суспензии позволит на практике использовать гибридные материалы такого состава в качестве наполнителя новых КМ.

Положения, выносимые на защиту

1) В композитах алюминий – углеродные нанотрубки, где углеродные нанотрубки синтезированы на поверхности частиц алюминия, упрочнение композита происходит за счет передачи нагрузки от частиц алюминия к углеродным нанотрубкам, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальной прочности композита – 199 МПа (55 НВ) с расчетным значением прочности по модели Келли-Тайсон – 219 МПа (60 НВ).

2) В композитах алюминий – углеродные нанотрубки, где углеродные нанотрубки синтезированы на поверхности частиц алюминия с увеличением температурного воздействия тепловая проводимость границ растет с 2 до 14 МВт/(м²*К), что позволяет получить теплопроводность в диапазоне от 50 до 150 Вт/(м*К).

3) Графеновые нанопластины не взаимодействуют с полимерными цепями бутадиен-нитрильного каучука, что подтверждается неизменной температурой стеклования композита при различных концентрациях наполнителя. Введение графеновых нанопластин в бутадиен-нитрильный каучук в концентрации 1-6 масс. % приводит к росту прочности на разрыв до 80%, росту сопротивления раздира на 58%, за счет распределения графеновых нанопластин по структурным дефектам в объеме полимера.

4) Введение графеновых нанопластин в бутадиен-нитрильный каучук в концентрации 1-6 масс. % приводит к росту теплопроводности до 2 раз, за счет распределения графеновых нанопластин по структурным дефектам в объеме полимера, что подтверждается совпадением экспериментальных данных и расчетными значениями по модели Максвелла-Бюргера-Эйкена.

5) Стабильность водной суспензии гибридного материала ДНА-УНТ с размером частиц 50-60 нм обусловлено наличием латентных гидрофильных групп (-ОН, СООН и т.д.) на поверхности ДНА, что подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии. Образование этих гидрофильных групп происходит на стадии нанесения металла-катализатора, при которой

происходит выделение большого объема активных окислителей (оксид азота и кислород), что приводит к функционализации поверхности ДНА.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на конференциях различного уровня: международная зимняя школа по физике полупроводников (Зеленогорск, 2014), всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Материалы и технологии XXI века” (Казань, 2014); международная конференция “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (Санкт-Петербург, 2016); международная научно-техническая конференция “Новые технологии и материалы, автоматизация производства” (РБ, Брест, 2016); 5 международная конференции “Наноструктурные материалы – 2016, Россия-Украина-Беларусь (НАНО-2106)” (РБ, Минск, 2016 г); 13th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2017 (Saint-Petersburg, 2017); 2 международная научно-практическая конференция “Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение” (Тамбов, 2017); II всероссийская научно-техническая конференция “Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения” (Москва, 2017 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Санкт-Петербург, 2018).

По результатам работы получен 1 российский патент №2676117 с приоритетом от 07.02.2017 “Способ получения нанокompозитного материала на основе алюминия”.

Выполнение работы было поддержано грантами РФФИ №16-32-80092, грантом УМНИК, договор №3130ГУ1/2014 и 9820ГУ2/2015, грантом от фонда “Иннопрактика” №№005/Э/042017 в которых Возняковский А.А. являлся руководителем.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей, из них 5 статей, входящих в список ВАК и получен один патент РФ. Работа докладывалась и обсуждалась на 13 международных конференциях.

Личный вклад

Личный вклад автора заключается в участии в постановке задач исследования, выполнения экспериментальной части работы, а также в обсуждении и оформлении результатов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов. Объем диссертационной работы составляет 92 листа, 6 таблиц, 53 рисунка. В работе использовано 97 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы

В данной главе представлено современное состояние исследований в области методов создания и свойств КМ. Особое внимание уделено использованию 1D-3D УНМ в качестве наполнителей в металломатричных и полимерных композиционных материалах. В заключительной части обзора представлен анализ литературы по методам получения и свойствам гибридных нанотрубок из углеродных материалов.

Глава 2 Исследование механических и прочностных свойств КМ состава алюминий-УНТ

В данной главе описана методика синтеза КМ алюминий-УНТ методом CCVD с последующим спеканием при высоких давлениях и температурах. Представлены данные зависимости теплофизических и механических свойств КМ от условий спекания, а также предложен механизм влияния условий спекания на конечные свойства полученного КМ.

В качестве исходного материала для исследования был взят порошок алюминия марки ПА-4 с размером частиц не более 63 мкм. На поверхность частиц алюминия из водного раствора наносился нитрат никеля, который разлагался до оксида никеля при высушивании обработанного порошка алюминия путем температурного отжига на воздухе при температуре 400°C. При последующем отжиге в атмосфере водорода при температуре 550°C оксид никеля восстанавливался до чистого никеля. После нанесения никеля, который выступал в роли металла-катализатора, на поверхности частиц алюминия с помощью метода catalytic chemical vapor deposition (CCVD) выращивались УНТ. Концентрация УНТ составляла от 0,5 до 2 масс.

%, в качестве источника углерода использовался ацетилен. На рисунке 1 представлены результаты СЭМ и ПЭМ исследования структуры синтезированного материала с концентрацией УНТ 1 масс. %.

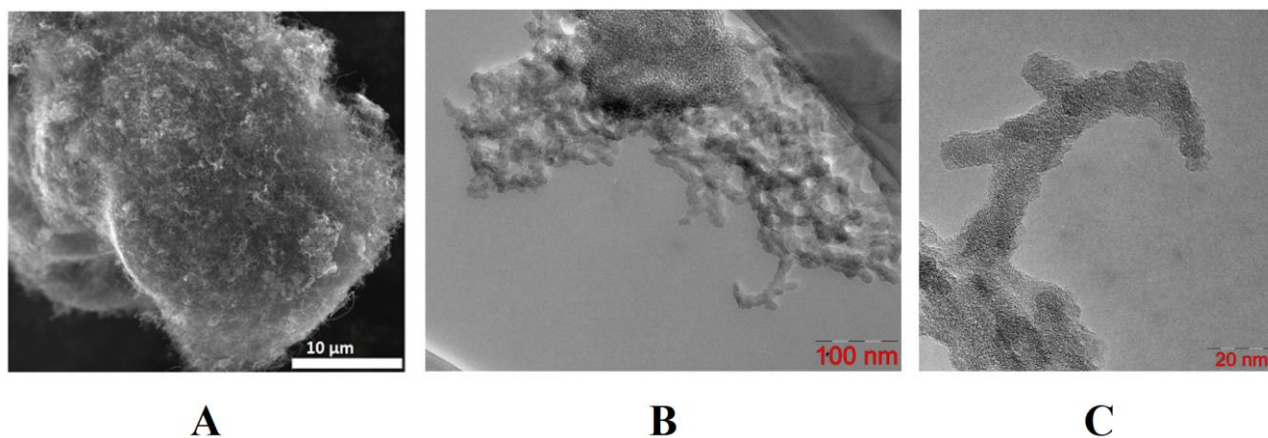
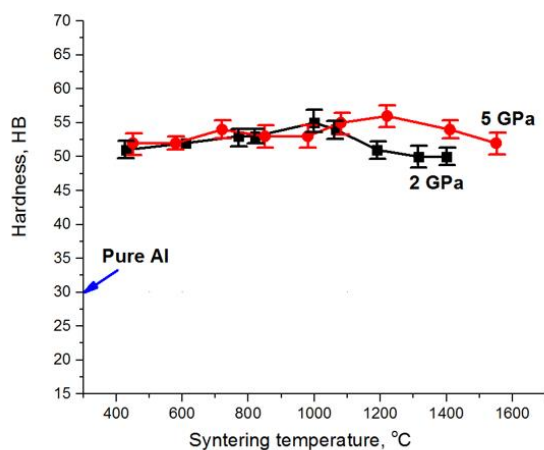


Рисунок 1. Результаты исследования структуры КМ алюминий-УНТ. А – результаты СЭМ исследования, линейная шкала равна 10 мкм, В – результаты ПЭМ исследования, линейная шкала равна 100 нм; С – результаты ПЭМ исследования, линейная шкала равна 20 нм.

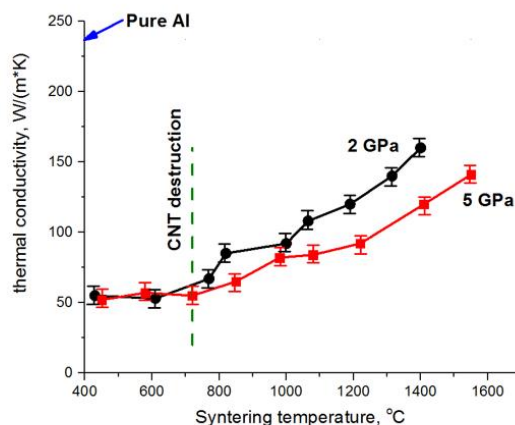
Из рисунка 1 видно, что УНТ практически полностью покрывают поверхность частиц алюминия, однако, довольно сильно переплетаются. Полученный материал спекался при высоких давлениях и температурах (в диапазоне давлений 2-5 ГПа, диапазон температур 400-1600°C) и при времени выдержки 15-600 сек.

После спекания образцы представляли собой цилиндры толщиной 4 мм и диаметром 10 мм. Плотность полученных образцов определялась методом гидростатического взвешивания и составляла 2.7 ± 0.05 г/см³ (98% от теоретической плотности). Исследование теплофизических и механических свойств КМ производилось при концентрации УНТ от 0,5 до 2 масс.%. Увеличение концентрации УНТ (более 1 масс. %) не приводило к существенному изменению теплофизических и механических свойств КМ. Для дальнейших исследований был выбран КМ с 1 масс. % УНТ т.к. было установлено методом СЭМ что, начиная с этой концентрации обеспечивается полное покрытие частиц алюминия УНТ.

На рисунке 2 представлены зависимости твердости и теплопроводности КМ алюминий-УНТ с 1 масс. % УНТ (2 об. %) спеченного при давлении 2 и 5 ГПа в течение 60 сек в зависимости от температуры спекания.



A



B

Рисунок 2. Результаты исследования твердости и теплопроводности КМ алюминий-УНТ (1 масс. %). а – зависимость твердости образцов от температуры спекания при давлении 2 и 5 ГПа при времени выдержки 60 сек., синяя стрелка – справочная величина твердости чистого алюминия (30 НВ), б – зависимость теплопроводности образцов от температуры спекания при давлении 2 и 5 ГПа при времени выдержки 60 сек, синяя стрелка – справочная величина теплопроводности чистого алюминия (237 Вт/мК), зеленая пунктирная прямая – температура начала образования карбидной фазы.

Как видно из рисунка 2 в работе удалось получить композит алюминий –УНТ с твердостью 55 ± 3 НВ, что в 2 раза выше твердости алюминия 30НВ и достаточно низкой и регулируемой теплопроводностью в диапазоне 50-150 Вт/(м*К) (теплопроводность чистого алюминия 237 Вт/(м*К)).

Рост твердости композита обусловлен передачей нагрузки через межфазные напряжения сдвига от матрицы к УНТ, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментально определенной прочности – 199 МПа (55 НВ) и расчетным значением по модели Келли-Гайсон в работе [4] – 219 МПа (60 НВ).

Падение теплопроводности КМ по сравнению с чистым алюминием объясняется тем, что слой переплетенных УНТ изолирует частицы алюминия друг от друга образуя барьеры для прохождения тепла. Это подтверждается тем, что расчёты величины теплопроводности по модели для двухфазных систем (алюминий и углеродные нанотрубки при соотношении объёмов 98% и 2% соответственно) дают существенно большие величины теплопроводности, чем экспериментально наблюдаемые. Расчёт дает величину теплопроводности порядка 200 Вт/(м*К) при экспериментальных величинах порядка 50 Вт/(м*К). Для объяснения влияния УНТ на поверхности зерен алюминия на теплопроводность АЛМ была использована модель

композита, состоящего из сферических частиц [5]. Данная модель позволяет вычислить тепловую проводимость границы по формуле, предложенной в [6]:

$$\lambda_c = \frac{\lambda_{Al}}{1 + \lambda_{Al}/(G * D)}$$

Где G – тепловая проводимость границы, Вт/(м²*К); D=35 –средний диаметр зерен алюминия, мкм

Ключевым фактором, влияющим на свойства композита, является скорость химической реакции между алюминием и УНТ в процессе спекания с образованием карбидоподобной фазы. Этот процесс удалось идентифицировать методом XPS. С ростом температуры спекания согласно правилу Вант-Гоффа, скорость реакции образования карбидов увеличивается, что приводит при спекании при том же давлении и времени выдержки к увеличению концентрации карбидоподобной фазы (теплопроводность карбида алюминия составляет ~30 Вт/(м*К)) за счет деструкции УНТ.

Деструкция УНТ и образование карбидоподобной фазы приводит к постепенному незначительному падению твердости, а также к росту теплопроводности за счет увеличения тепловой проводимости границы алюминий-углерод-алюминий которая достигает значений 10-14 МВт/(м²*К) в зависимости от температуры и давления спекания. Важно отметить, что уменьшение давления спекания оказывает существенное влияние на свойства композита и приводит к увеличению зависимости свойств от температуры спекания.

Параллельно с данным исследованием была разработана новая методика градуировки давления в камере высокого давления основанная на зависимости температуры плавления веществ от давления на примере алюминия. Методика заключалась в следующем: контейнер высокого давления с порошком алюминия помещался в камеру и спекался при разных температурах при изменении давления в маслосистеме прессы. После спекания исследовалась теплопроводность полученной таблетки алюминия в зависимости от условий процесса.

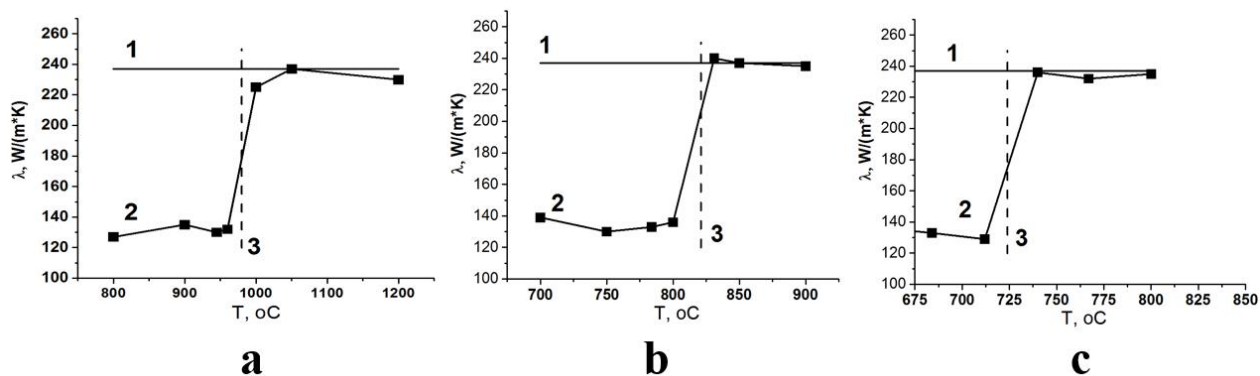


Рисунок 3. Зависимость теплопроводности спеченной таблетки алюминия в зависимости от температуры спекания при разных давлениях; А – при 5 ГПа, В – При 2 ГПа, С – при 1 ГПа; 1 – справочная теплопроводность алюминия; 2 – зависимость теплопроводности образцов алюминия от температуры спекания; 3 – температура плавления алюминия при данном давлении (по литературным данным).

При температуре спекания соответствующей температуре плавления алюминия при известном давлении в маслосистеме пресса происходил резкий рост теплопроводности полученного образца. По зависимости положения скачка (роста) теплопроводности от температуры спекания согласно литературным данным зависимости температуры плавления алюминия от давления определялось соответствие давления в камере высокого давления давлению в маслосистеме пресса (градуировка) (см. рисунок 3).

На рисунке 4 представлены данные градуировочных значений давления в камере высокого давления от давления в маслосистеме по разработанной методике (белые кресты) и градуировочная кривая полученная стандартным методом по наблюдению фазовых переходов в различных веществах (черные квадраты).

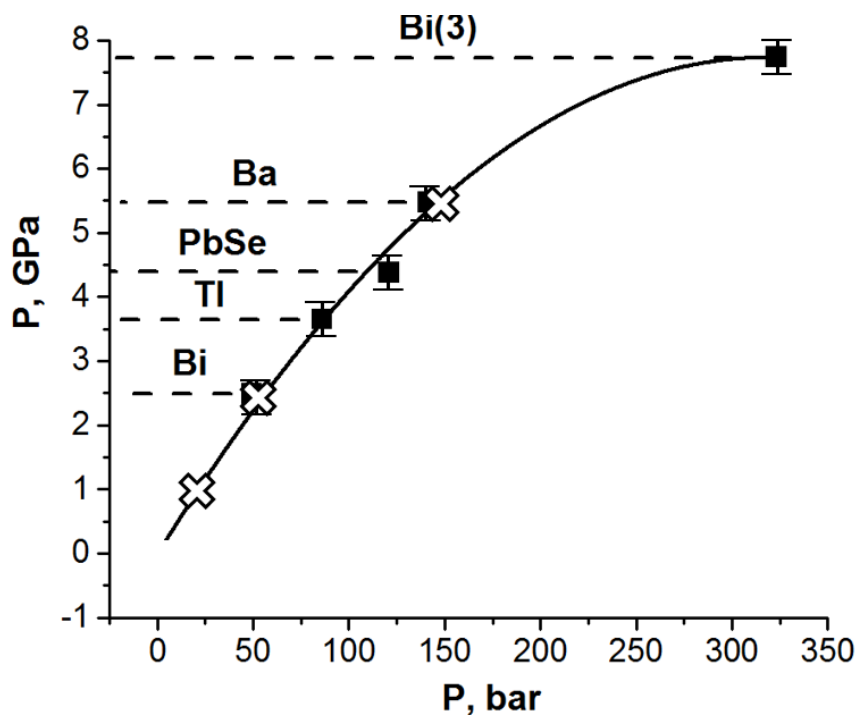


Рисунок 4. Зависимость давления в камере высокого давления от давления в маслосистеме пресса (градуировочная кривая), полученная по зависимости фазовых переходов в различных веществах от давления (стандартный способ). Крестами отмечены значения давления в камере полученные по зависимости температуры плавления алюминия от давления, определенные по теплопроводности таблеток алюминия после спекания.

Точность определения давления составляет $\pm 0,2$ ГПа, что сравнимо с точностью альтернативного метода градуировки по зависимости фазовых переходов в различных веществах от давления. Необходимо отметить, что данная методика градуировки имеет существенно менее сложную техническую реализацию (может осуществляться без разборки системы подачи мощности в камеру высокого давления).

Глава 3. Исследование механических и теплофизических свойств КМ состава бутадиен-нитрильный каучук – графеновые наноструктуры

В данной главе представлены результаты исследования механических и теплофизических свойств КМ состава бутадиен-нитрильный каучук–графеновые нанопластины (ГНП). Предложен механизм влияния добавления ГНП на свойства исходного полимера.

В качестве исходной матрицы использовался низкомолекулярный хлорсодержащий каучук марки СКН, представляющий собой сополимер бутадиена и нитрила акриловой кислоты с концевыми хлорбензильными группами (каучук низкомолекулярный СКН-11ХР),

выпускаемый в опытно-промышленных масштабах ФГУП "НИИСК". Выбор данного каучука обусловлен тем, что он формирует прочные материалы без наполнения усиливающими наполнителями (углеродная сажа и т.д.), что делает его интересным модельным объектом с точки зрения изучения влияния добавок высокодисперсных наполнителей на комплекс его физических параметров. В качестве наполнителя использовались ГНП, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

В предварительно нагретый до 50°C бутадиен-нитрильный каучук при перемешивании постепенно добавляли ГНП в виде порошка. Полученную композицию выдерживали в поле ультразвука при этой же температуре в течение 1 часа. После обработки ультразвуком в композицию при постоянном перемешивании добавляли расчётное количество отвердителя (1 моль отвердителя на 1 моль функциональных групп). В качестве отвердителя использовали метилированный гексаметилендиамин (МГМДА). Отвержденные образцы дегазировали в вакууме водоструйного насоса (10^{-1} мм. ртст) и выдерживали при температуре 20-25°C в течение суток; далее при 70-80°C в течение 5-6 часов. Из полученного материала изготавливали образцы размером 20x10 см и толщиной 2 мм, которые перед испытанием на разрывной машине образцы полимера выдерживали не менее 2 часов при комнатной температуре.

В таблице 1 представлены результаты исследования прочности на разрыв исходного полимера и КМ различного состава при комнатной температуре и после нагрева до 125°C.

Таблица 1. Прочностные параметры модифицированного полимера при температурах 20°C и 125°C.

Показатель	Содержание графеновых нанопластин, масс. %					
	исходный	1	2	4	6	погрешность
Прочность при разрыве при 20°C, МПа	1,62	1,81	2,10	2,70	2,92	$\pm 0,05$
Прочность при разрыве при 125°C, МПа	0,86	0,89	1,45	1,43	1,70	$\pm 0,05$

Из таблицы 1 видно, что введение в каучук ГНП приводит к росту прочности при разрыве до 80% по сравнению с исходным каучуком. Согласно модели усиления полимерных композитов [7, 8], рост прочностных свойств возможен только при равномерном распределении частиц наполнителя по объему полимерной матрицы. Также видно, что, нагрев до 125°C приводит к падению прочности при разрыве исходного полимера почти в 2 раза (на

47%), что делает его непригодным к использованию. В тоже время прочность на разрыв КМ с 6 масс. % ГНП после прогрева сопоставима с прочностью на разрыв исходного каучука, что может позволить эксплуатировать КМ с содержанием 6 масс. % ГНП при повышенной температуре.

В таблице 2 представлены результаты исследования сопротивления раздиру КМ, температуры стеклования, а также результаты исследования теплопроводности КМ.

Таблица 2. Сопротивление раздиру, температура стеклования и теплопроводность исходного полимера и КМ

Показатель	Содержание ГНП, масс. %					погрешность
	исходный	1	2	4	6	
Сопротивление раздиру, кН/м	7,4	7,6	11,0	11,4	11,7	$\pm 0,1$
Температура стеклования, °С	-59.3	-60.0	-61.4	-59.3	-61.1	± 1
Теплопроводность, Вт/(м*К)	0,35	0,37	0,41	0,55	0,71	$\pm 5\%$

Полученная при испытаниях независимость температуры стеклования от содержания ГНП в объеме полимерной матрицы позволяет исключить появление дополнительных интерфейсных связей (связей макроцепь – частица наполнителя) в полимерной матрице, с формированием которых, как правило, связывают достижение эффекта усиления полимерной матрицы высокодисперсными наполнителями [9, 10]. Наличие неравновесных структур - структурных дефектов в объеме полимера (центров локального напряжения) неизбежно образующихся в объеме полимера в процессе его синтеза и переработки приводит к тому, что прочность реального полимера всегда много ниже его теоретической прочности [11].

Сопоставляя два экспериментальных факта – рост прочностных характеристик наполненного полимера и независимость температуры стеклования от количества наполнителя - можно предположить, что ГНП преимущественно распределяются по элементам структурных дефектов полимерной матрицы. При этом улучшается однородность полимерной матрицы, снижается число центров локального напряжения и, соответственно, растет сопротивление разрушающей нагрузке (рост прочности), см. рисунок 5.

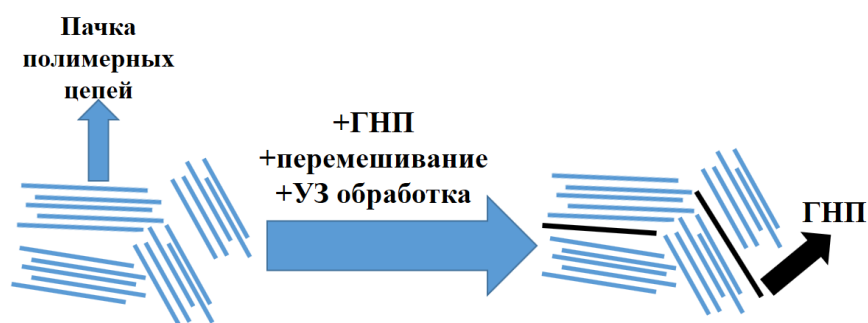


Рисунок 5. Распределение ГНП по элементам свободного объема полимерной матрицы.

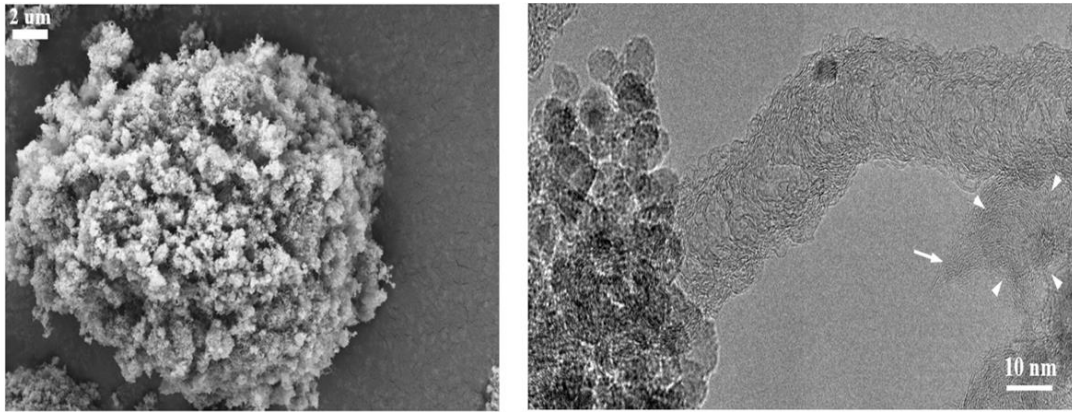
Глава 4. Разработка метода получения и исследование гибридного материала состава ДНА-УНТ в виде порошка и устойчивой водной суспензии

В данной главе описана разработанная методика синтеза гибридного материала ДНА-УНТ методом CCVD. Материал был получен в виде порошка и охарактеризован. Помимо возможности получения гибридного материала в виде порошка, была показана возможность получения устойчивой, обратимой водной суспензии гибридного материала. Представлены результаты исследования дисперсности частиц в воде, электропроводности и дзета-потенциала данной суспензии, предложен механизм её устойчивости.

В качестве исходного материала был взят ДНА марки “ТАН” производства СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия. Данный материал представляет из себя агрегаты ДНА с размером около 1 мкм. По аналогии с методикой роста УНТ на частицах алюминия представленной в главе 2, в данном случае на поверхности агломератов ДНА, покрытых металлом-катализатором (кобальт) по аналогии с покрытием частиц алюминия никелем, были выращены УНТ методом CCVD. Концентрация УНТ составила 32 масс. %.

На рисунке 6 представлены результаты СЭМ и ПЭМ исследований гибридного материала.

Как видно из рисунка 6А, УНТ равномерно покрывают поверхность устойчивых агломератов ДНА образуя структуру типа “морской еж”. В виде порошка гибридный материал ДНА-УНТ представляет собой агрегаты частиц микронных размеров. Из рисунка 6В видно, что УНТ непосредственно связаны с поверхностью устойчивых агломератов ДНА. Было установлено, что ультразвуковой (УЗ) обработкой (1 мин в УЗ ванне частотой 22 кГц) можно получить устойчивую (6 месяцев и более), обратимую водную суспензию гибридного материала.



a

b

Рисунок 6. Результаты СЭМ и ПЭМ исследования гибридного материала ДНА-УНТ. А – СЭМ изображение материала, линейная шкала равняется 2 мкм; В – ПЭМ изображение материала, линейная шкала равняется 10 нм.

На рисунке 7 представлены результаты исследования стабильности и дисперсности полученной суспензии исходного ДНА, ДНА, покрытого кобальтовым катализатором и гибридного материала ДНА-УНТ. Концентрация суспензий составляла 1 масс. %, время УЗ обработки составляло 120 сек в УЗ ванне (22 КГц). Время выдержки после обработки УЗ составляло 5 суток.

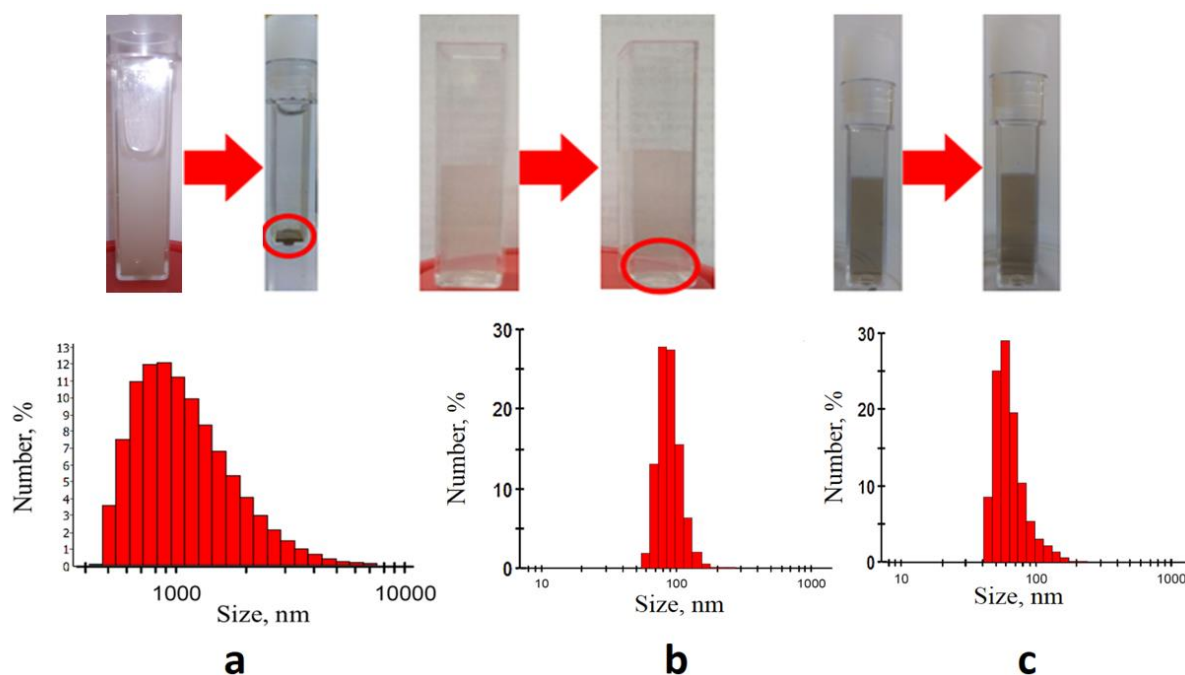


Рисунок 7. Результаты исследования стабильности и дисперсности суспензий; а – исходный ДНА, b – ДНА с нанесенным кобальтовым катализатором, с – гибридный материал ДНА-УНТ.

Из рисунка 7А видно, что частицы исходного ДНА имеют микронные размеры в суспензии и полностью выпадают в осадок после выдержки в течении 5 суток. Размер частиц ДНА, покрытого кобальтовым катализатором (рис 7В) составляет около 100 нм, а сама суспензия является устойчивой и осадок не выпадает т.е. покрытие ДНА металлом-катализатором используемым способом приводит к частичной дезагрегации ДНА. Размер частиц суспензии гибридного материала ДНА-УНТ составляет 50-60 нм, суспензия является так-же устойчивой и осадок не выпадает. Можно отметить, что суспензия гибридного материала ДНА-УНТ является обратимой и может быть восстановлена после сушки до состояния порошка путем легкого УЗ облучения, что кардинально отличает ее от устойчивых суспензий УНТ, которые возможно получить только с помощью использования ПАВ.

Стабильность суспензии гибридного материала ДНА-УНТ объясняется наличием латентных гидрофильных групп на поверхности ДНА, которые образуются на стадии нанесения металла-катализатора. На этой стадии нитрат кобальта сначала разлагается до оксида кобальта с выделением большого количества газов (оксид азота и кислород), являющихся активными окислителями, которые удаляют остатки примесей имеющих в ДНА путем перевода их в окисленные, газовые или водорастворимые формы, а также производят функционализацию поверхности ДНА гидрофильными группами (-ОН, СООН и т.д.). Это подтверждается данными ИК-Фурье спектрометрии. Помимо функционализации

поверхности данные газы за счет создания давления в порах агрегатов ДНА при их образовании разрыхляют агрегаты ДНА открывая ранее закрытую поверхность. Этот процесс также способствует повышению дисперсности частиц ДНА до 100 нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- 1) Разработан метод синтеза композиционного материала алюминий-УНТ с помощью CCVD процесса. Спеканием при высоком давлении и температуре получен КМ с твердостью 55-60НВ (в 2 раза выше чем у исходного алюминия), регулируемой теплопроводностью в диапазоне от 50-150 Вт/(м*К) и низкой плотностью 2,71 г/см³.
- 2) Установлено, что ключевым фактором во время спекания при высоком давлении и температуре, влияющим на свойства КМ алюминий-УНТ, является прикладываемая к системе мощность и продолжительность температурного воздействия, обуславливающие скорость образования карбида алюминия, изменяющего конечные свойства КМ.
- 3) Разработана и апробирована методика градуировки давления камере высокого давления основанная на использовании зависимости теплопроводности от температуры спекания зависящая от температуры плавления веществ при различных давлениях.
- 4) Путем создания КМ БНК с 1-6 масс. % ГНП удалось повысить прочность на разрыв бутадиен-нитрильного каучука на 80%, сопротивление раздиру на 58%, и теплопроводность на 102%.
- 5) Установлено, что композиционный материал состава бутадиен-нитрильный каучук – 6 масс. % графеновых нанопластин в отличие от исходного полимера по своим прочностным характеристикам (прочность при разрыве) пригоден к эксплуатации при 125°C.
- 6) Установлено, что графеновые нанопластины в композиционном материале состава бутадиен-нитрильный каучук – графеновые нанопластины распределяются по элементам свободного объема и не взаимодействуют с макроцепями полимера, тем самым снижая количество центров локального напряжения, что приводит к увеличению прочностных и теплофизических свойств.
- 7) Установлена возможность роста УНТ методом CCVD на устойчивых агрегатах ДНА.
- 8) Установлено, что устойчивость водной суспензии гибридного материала ДНА-УНТ обеспечивается латентными гидрофильными группами (-ОН, СООН и т.д.) на поверхности

ДНА, которые образуются во время восстановления металла-катализатора в атмосфере водорода.

Список опубликованных работ

- 1) Кольцова Т.С., Шахов Ф.М., Возняковский А.А., Ляшков А.И., Толочко О.В., Насибулин А.Г., Рудской А.И., Михайлов В.Г., Получение компактного материала алюминий--углеродные нановолокна методом горячего прессования, Журнал технической физики, 2014, выпуск 11, стр. 47-51.
- 2) Скворцова, А. Н., Лычева, К. А., Возняковский, А. А., Кольцова, Т. С. Композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные углеродными нановолокнами //Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2015. – №. 3(226). – С. 78-84.
- 3) Скворцова, А. Н., Лычева, К. А., Возняковский, А. А., Кольцова, Т. С., & Ларионова, Т. В. Механизмы упрочнения и свойства композиционных материалов суглеродными нановолокнами //Materials Physics and Mechanics. – 2016. – Т. 25. – №. 1. – С. 30-36.
- 4) Неверовская А.Ю., Отвалко Ж.А., Возняковский А.А., Рюткянен Е.А., Возняковский А.П. Влияние 1d и 2d нанокремнеземов на структуру и свойства низкомолекулярных бутадиен-нитрильных эластомеров // Известия СПбГТИ(ТУ). 2019. – 48(74). – С. 3-8.
- 5) Возняковский А.А., Кольцова Т. С., Кидалов С. В., Толочко О.В., Возняковский А. П., Кумсков А. Л. Синтез порошкового гибридного материала состава ДНА-МУНТ и его устойчивых водных наножидкостей //Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. – Т. 25. – №. 1. – С. 155-162.
- 6) А.П. Возняковский, А.А. Возняковский, И.В. Шугалей; Доступный синтез графена, как первый шаг получения сверхтвердых материалов нового поколения; Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, Вып. 20, – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017, С. 316-323.
- 7) Возняковский, А. А., Кидалов, С. В., Кольцова, Т. С., & Возняковский, А. П. Гибридный материал детонационных нанокремнеземов и углеродных нанотрубок. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения, Вып. 19, – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016, С. 156-162.

Патенты:

Возняковский А.А., Кидалов С.В., Кольцова Т.С., Толочко О.В. Российский патент №2676117, приоритет от 07.02.2017 “Способ получения нанокompозитного материала на основе алюминия”.

Список литературы

1. Kumar H. G. P., Xavier M. A. Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): a review //Procedia Engineering. – 2014. – Т. 97. – С. 1033-1040.
2. Mittal G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Т. 21. – С. 11-25.
3. Singla D., Amulya K., Murtaza Q. CNT reinforced aluminium matrix composite-a review //Materials Today: Proceedings. – 2015. – Т. 2. – №. 4-5. – С. 2886-2895.
4. Kelly A., Tyson W. R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1965. – Т. 13. – №. 6. – С. 329-350.
5. Yang H. S. et al. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia //Acta Materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 9. – С. 2309-2317.
6. Yang H. S. et al. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia //Acta Materialia. – 2002. – Т. 50. – №. 9. – С. 2309-2317.
7. Michler G. H., Baltá-Calleja F. J. Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology. – CRC Press, 2016.
8. Блохин А.Н. Влияние нанодисперсных частиц на прочностные свойства полимерных матриц / А.Н. Блохин, В.П. Таров, М.С. Толстых // Вестник ТГТУ. – 2012. – №3. – с. 737-741.
9. Donnet J. B., Voet A. Carbon black: physics, chemistry, and elastomer reinforcement. – M. Dekker, 1976.
10. Fukahori Y. Generalized concept of the reinforcement of elastomers. Part 1: Carbon black reinforcement of rubbers //Rubber chemistry and technology. – 2007. – Т. 80. – №. 4. – С. 701-725.
11. Sokolkin, Iu.V., Tashkinov A.A. Mehanika deformirovaniia i razrusheniia strukturno-neodnorodny`kh tel. -1984.— М.: Nauka, - С. 115.