

УДК 69

КАРПОВ Алексей Иванович, канд. техн. наук, референт, Международная инженерная академия; 125009, Российская Федерация, Москва, Газетный пер., 9, стр. 4; e-mail: info@nanobuild.ru



РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ.

Часть 1

С целью популяризации научных достижений в реферативной форме публикуются основные результаты исследований российских и зарубежных ученых. По направлению «Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок» разработаны радиопоглощающие материалы на основе эпоксидного связующего и ф-УНТ, обладающие аналогичными поглощающими и отражающими характеристиками при толщинах в 25–35 раз меньше по сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей (технический углерод и графит) и в 1,5–2,0 раза меньше по сравнению с композитами на основе нативных (исходных) УНТ. Такие композиты при аналогичных толщинах и величине ослабления характеризуются коэффициентом отражения в 4,5–5,5 раз ниже по сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей и в 1,1–1,4 раза меньше по сравнению с композитами на основе нативных УНТ. По направлению «Получение и свойства металлосодержащих наночастиц (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo), стабилизированных наноалмазом детонационного синтеза и полиэтиленом высокого давления» полученные в работе композиционные наноразмерные материалы имеют большую перспективу применения в решении задач электромагнитной совместимости, в частности, при создании многослойных радиопоглощающих материалов и покрытий, обладающих высокой эффек-

тивностью, что продемонстрировано в работе. Композиционные наноматериалы могут быть использованы в качестве модельных систем для изучения их взаимодействия с электромагнитным излучением и создания на их основе метаматериалов с использованием особенности физических свойств веществ в наноразмерном состоянии. Публикуемые материалы могут быть использованы специалистами в научной и практической деятельности.

Ключевые слова: нанокомпозиты, углеродные нанотрубки, металлсодержащие наночастицы, наноалмаз детонационного синтеза, наноразмерные материалы.

Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок

Актуальность

Полимерные материалы применяются в самых разных отраслях народного хозяйства. Однако с развитием науки и техники к ним предъявляются все более высокие требования, которым индивидуальные полимеры уже не удовлетворяют. Существенно улучшить эксплуатационные свойства полимеров позволяет создание на их основе полимерных композиционных материалов. Одним из перспективных направлений исследований в области композиционных материалов является создание полимерных композитов на основе углеродных нанотрубок (УНТ). С момента открытия УНТ Инжиром в 1991 году количество исследований в данной области постоянно увеличивается. Уникальная структура УНТ обеспечивает им рекордные значения прочности при малом удельном весе, а также электропроводность в осевом направлении. Такие свойства УНТ с учетом того, что их диаметр составляет всего несколько нанометров, а длина – от единиц до сотен микрон, обуславливают возможность создания композиционных материалов с высокими значениями прочности, электропроводности, расширенным интервалом рабо-

чих температур и некоторыми специальными свойствами, в частности, радиопоглощающими [1].

Создание таких материалов является сложной задачей, что связано с рядом проблем, возникающих при введении нанотрубок в полимерную матрицу. Для достижения максимальной эффективности от использования УНТ, как правило, необходимо их равномерное распределение в объеме полимера, а также высокая адгезия полимерной матрицы к поверхности нанотрубок. Однако вследствие большой удельной поверхности (до 1000 м/г) УНТ склонны к образованию агломератов, т.е. к неравномерному распределению в полимере, а графеновая поверхность нанотрубки может образовывать лишь слабые Ван-дер-Ваальсовы связи с полимерной матрицей, поэтому высокая адгезия полимера к УНТ, как правило, не характерна.

Наиболее перспективным путем для решения указанных выше проблем является функционализация УНТ – химические превращения, ведущие к образованию активных функциональных групп на поверхности нанотрубок. Функциональные группы на поверхности УНТ способны образовывать ковалентные связи с макромолекулами, что обеспечивает их равномерное распределение в объеме полимера и высокую адгезию последнего к нанотрубкам. В большинстве работ при исследовании свойств композитов используются УНТ, функционализированные по какой-либо определенной методике. Однако зависимости свойств полимерных композиционных материалов от условий функционализации УНТ, в частности, её продолжительности, систематически не рассматривались, хотя изменение этих условий может значительно влиять на характеристики композитов. Таким образом, исследование свойств УНТ и композитов на их основе в зависимости от условий функционализации и поиск оптимальных параметров этого процесса являются актуальной задачей.

Цель работы – исследование свойств полимерных композиционных материалов с углеродными нанотрубками в зависимости от продолжительности их функционализации.

Научная новизна

1. Проведены комплексные систематические исследования ряда свойств (физико-механических, электрофизических, радиопогло-

щающих, тепло- и термостойкости) эпоксидных композиционных материалов с ф-УНТ в зависимости от продолжительности их функционализации.

2. Исследованы радиопоглощающие свойства полимерных композитов с различными углеродными наполнителями (в том числе исходными и функционализированными УНТ) в частотном диапазоне 52–73 ГГц.
3. Установлено, что физико-механические и радиопоглощающие свойства полимерных композитов с ф-УНТ экстремально зависят от продолжительности их функционализации.
4. На основе комплексных систематических исследований строения, состава и поверхностных свойств УНТ в зависимости от продолжительности их функционализации объяснены закономерности различных свойств полимерных композиционных материалов.

Теоретическая и практическая ценность полученных результатов

Разработана методология синтеза ф-УНТ с контролируемым содержанием карбоксильных групп, длиной и степенью разрушения внешних слоев для целенаправленного улучшения свойств полимерных композиционных материалов.

Разработаны полимерные композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы и ф-УНТ с прочностью более чем в 2 раза и модулем упругости более чем в 3 раза, превосходящими аналогичные показатели полимерной матрицы без наполнителя.

Разработаны композиционные материалы с относительно низким удельным объемным сопротивлением на уровне 1000 Омсм, пригодные для изготовления изделий с хорошими антистатическими свойствами, клеевых композиций с эффектом рассеивания статического заряда (например, для радиационностойких микроузлов), полимерных проводников импульсного сигнала (для систем информационной безопасности), низкотемпературных нагревательных элементов.

Разработаны радиопоглощающие материалы на основе эпоксидного связующего и ф-УНТ, обладающие аналогичными поглощающими и отражающими характеристиками при толщинах в 25–35 раз меньше по сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей (технический углерод и графит) и в 1,5–2,0 раз мень-

ше по сравнению с композитами на основе нативных (исходных) УНТ. Такие композиты при аналогичных толщинах и величине ослабления характеризуются коэффициентом отражения в 4,5–5,5 раз ниже по сравнению с композитами на основе микроразмерных углеродных наполнителей и в 1,1–1,4 раза меньше по сравнению с композитами на основе нативных УНТ.

Результаты работ в части исследований радиопоглощающих свойств полимерных материалов с нанотрубками приняты к внедрению в Научно-исследовательском институте измерительных систем им. Ю.Е. Седакова (Нижний Новгород).

Апробация работы

Результаты работы были представлены на Международной молодёжной научной школе (Москва, 2012), V и VII молодежных научно-технических конференциях молодых специалистов Росатома (Нижний Новгород, 2010 и 2012), 15-й конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Нижний Новгород, 2012), 17-й нижегородской сессии молодых ученых (Арзамас, 2012), Всероссийской научной молодёжной школе-конференции (Омск, 2010), Конференции молодых ученых (Саратов, 2010).

Получение и свойства металлсодержащих наночастиц (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo), стабилизированных наноалмазом детонационного синтеза и полиэтиленом высокого давления

Актуальность

Одной из основных задач современного материаловедения является исследование влияния матрицы на свойства металлсодержащих наночастиц, поскольку понимание механизма влияния матрицы на состав наночастиц позволяет синтезировать высокофункциональные материалы с заданными свойствами [2].

Среди известных материалов наибольшее распространение получили композиты на основе полимерных матриц, поскольку такие ма-

териалы обладают характеристиками матрицы и наполнителя. В связи с этим, представляемая работа была направлена на создание новых композиционных материалов на основе неорганических наночастиц, локализованных внутри полимерной матрицы (полиэтилена высокого давления) или на поверхности наноразмерного носителя (агрегатов наноалмаза детонационного синтеза), а также гибридных материалов, состоящих из полимерной матрицы, в объеме которой локализованы микрогранулы наноалмаза детонационного синтеза, декорированного металлсодержащими наночастицами. Уникальные свойства наноразмерных дисперсных систем обусловлены особенностями входящих в них отдельных наночастиц, взаимодействием частиц с окружающей средой (матрицей), а также межчастичными взаимодействиями, способными приводить к коллективным эффектам. В настоящее время физические свойства наночастиц, возникающие за счет поверхностных или квантоворазмерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований. Особое место в этом ряду занимают магнитные характеристики наночастиц; здесь наиболее отчетливо выявлены различия между компактными магнитными материалами и соответствующими наночастицами, разработаны теоретические модели, способные объяснить многие из наблюдаемых эффектов. Стабилизация наночастиц осуществляется как в объеме полимерных матриц, так и на поверхности микроносителей. Последний метод становится весьма популярным, поскольку наночастицы остаются доступными для реагентов извне, сохраняя при этом основные физические характеристики.

Последнее время значительное внимание уделяется использованию наноалмаза детонационного синтеза (ДНА), поскольку он обладает развитой системой кислородсодержащих функциональных групп, что позволяет использовать его в качестве матрицы для стабилизации на его поверхности белков, магнитоконтрастных веществ и наночастиц. Несмотря на то, что исследования в области создания композиционных материалов на основе ДНА и металлсодержащих наночастиц ведутся на протяжении ряда лет, детонационный наноалмаз в них зачастую используется не как носитель, а в виде отдельных алмазных частиц, локализованных на поверхности наночастиц металлов. В этой связи представляет интерес разработка эффективных методов синтеза нового класса композиций, в которых ДНА выступает в роли носителя металлсодержащих наночастиц. Кроме того, представляет интерес из-

учение влияния ДНА на свойства металлполимерных композиционных материалов на основе матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с точки зрения возможности использования ДНА для улучшения характеристик последних. В этой связи представляет интерес создание ряда материалов, состоящих из металлсодержащих наночастиц, стабилизированных матрицей ПЭВД, как в качестве объектов сравнения, так и для расширения знания о свойствах материалов данного типа. Такие композиции могут рассматриваться как перспективные материалы для задач электромагнитной совместимости, для создания магниточувствительных материалов фотоники и спинтроники.

Цель работы – создание новых композиционных материалов на основе неорганических металлсодержащих наночастиц, стабилизированных в матрицах полиэтилена высокого давления и микрогранул наноалмаза детонационного синтеза, исследований их свойств и выявлении закономерностей влияния матрицы на свойства наночастиц.

Научная новизна

Исследована возможность создания металлсодержащих наночастиц, состоящих из металлов различной природы (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo) либо их неорганических соединений, локализованных на поверхности ДНА. Созданы гибридные композиционные материалы, состоящие из матрицы ПЭВД, в объеме которой локализованы микрогранулы ДНА, декорированные наночастицами неорганических соединений.

Определены основные параметры процессов синтеза, влияющие на размер и состав образующихся наночастиц. Охарактеризован широкий спектр композиционных порошков, представляющих собой металлсодержащие наночастицы, локализованные в объеме матрицы ПЭВД и на поверхности агломератов наноалмаза детонационного синтеза. Показано, что выбранный в настоящей работе метод синтеза применим для получения Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Ce-, Cd-, Pd-, Ag-, Mo-содержащих наночастиц с их фиксацией на поверхности агломератов наноалмаза детонационного синтеза *in situ*.

Показана применимость гексанитроцерата тетраэтиламмония $(Et_4N)_2[Ce(NO_3)_6]$ в качестве исходного соединения для получения наночастиц состава CeO_2 , как в объеме полиэтиленовой матрицы, так и на

поверхности агломератов наноалмаза. Исследованы магнитные (параметры петель гистерезиса, магнитная восприимчивость), электрические (удельное объемное сопротивление, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) свойства полученных нанокomпозитов и проведен сравнительный анализ синтезированных композиций.

Показано, что использование наноалмаза в составе композиционных металл-полимерных материалов в ряде случаев позволяет достичь заданных электродинамических характеристик при меньшей концентрации металлсодержащего наполнителя, что позволяет уменьшить удельную массу материалов. Показана перспективность применения синтезированных КМ в задачах электромагнитной совместимости.

Практическая значимость

Синтезированы композиционные материалы на основе наночастиц неорганической природы (Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Ce-, Cd-, Pd-, Ag-, Mo-содержащих), локализованных в объеме полиэтиленовой матрицы (ПЭВД) и на поверхности микрогранул наноалмаза детонационного синтеза (ДНА). Также синтезированы гибридные композиционные материалы, в которых в объеме полиэтиленовой матрицы локализованы микрогранулы ДНА, декорированные наночастицами неорганических соединений.

Полученные в работе композиционные наноразмерные материалы имеют большую перспективу применения в решении задач электромагнитной совместимости, в частности, при создании многослойных радиопоглощающих материалов и покрытий, обладающих высокой эффективностью, что продемонстрировано в работе. Композиционные наноматериалы, полученные в данной работе, могут быть использованы в качестве модельных систем для изучения их взаимодействия с электромагнитным излучением и создания на их основе метаматериалов с использованием особенности физических свойств веществ в наноразмерном состоянии.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: European Materials Research Society Fall

Meeting Conference (6–10 сентября, 2004, Варшава, Польша); IV Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (19–24 сентября, 2004, Кисловодск, Россия); 4th Singapore International Chemical Conference «SICC-4» (8–10 декабря, 2005, Сингапур); 17th European Conference on Diamond, DiamondLike Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (3–8 сентября, 2006, Эшторил, Португалия); Euronanoforum 2007 (1–21 июня, 2007, Дюссельдорф, Германия); International Conference on Nanoscience and Technology (2–6 июля, 2007, Стокгольм, Швеция); 17-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (10–14 сентября, 2007, Севастополь, Украина); Международной конференции «Наноразмерные системы: строение-свойства-технологии» (21–23 ноября, 2007, Киев, Украина); XIV Международной научно-технической конференции «Радиолокация, навигация, связь» (15–17 апреля, 2008, Воронеж, Россия); Первой международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2008» (22–25 апреля, 2008, Минск, Белоруссия); 13th International conference «Properties, Processing, Modification, Application of Polymeric Materials» (24–26 сентября, 2008, Халле/Саале, Германия); Третьей всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009» (20–24 апреля, 2009, Екатеринбург, Россия); International conference «Nanomeeting 2009» (26–29 мая, 2009, Минск, Белоруссия); VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (17–19 ноября, 2009, Москва, Россия); Conference on Magnetism, Crystal Growth, Photonics (7 октября, 2010, Тель-Авив, Израиль); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2010» (19–22 октября, 2010, Киев, Украина); VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технологии неорганических материалов» (8–11 ноября, 2010, Москва, Россия); V Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (18–21 октября, 2011, Минск, Беларусь); Fundamental and applied nanoelectromagnetics (22–25 мая, 2012, Минск, Белоруссия); International conference «Polymeric Materials 2012» (12–14 сентября, 2012, Халле/Саале, Германия); European Materials Research Society Fall Meeting (17–21 сентября, 2012, Варшава, Польша).

Редакция Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве» предлагает кандидатам и докторам наук опубликовать результаты своих исследований по тематике издания [3].

Библиографический список:

1. *Захарычев Е.А.* Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dslib.net> (дата обращения: 17.01.2014).
2. *Попков О.В.* Получение и свойства металлсодержащих наночастиц (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo), стабилизированных наномалмазом детонационного синтеза и полиэтиленом высокого давления: Автореф. дис. канд. хим. наук: – Электронная библиотека диссертаций [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dslib.net> (дата обращения: 17.01.2014).
3. *Гусев Б.В.* Развитие нанотехнологий – актуальнейшее технологическое направление в строительной отрасли // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2011. – Т. 3, № 2. – С. 6–20. – URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2011.pdf (дата обращения: 17.01.2014).

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Карпов А.И. Результаты исследований в области нанотехнологий и наноматериалов. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2014. – Том 6, № 1. – С. 101–112. – URL: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_rus (дата обращения: _____.).

Контакты

e-mail: info@nanobuild.ru

УДК 69

KARPOV Alexey Ivanovich, Ph.D. in Engineering, referent, International Academy of Engineering; 125009, Russian Federation: Moscow, Gazetny str., 9, bld. 4; e-mail: info@nanobuild.ru



RESULTS OF RESEARCH IN THE AREA OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS. Part 1

To popularize scientific achievements in construction the main results of Russian and foreign scientists' research are published in the form of abstract. Within the investigation «Development of polymer composite materials based on epoxy binder and functionalized carbon nanotubes (f-CNT)» radio-absorbing materials based on epoxy binder and f-CNT have been created. These materials possess the similar absorbing and reflecting characteristics but their thicknesses are 25–30 times less than those of composites based on microsize carbon fillers (technical carbon and graphite) and 1,5–2,0 times less in respect to the composites based on native CNT. Such composites with the same thicknesses and weakening factor are characterized with reflection factor which is 4,5–5,5 times less than that of composites based on microsize carbon fillers and 1,1–1,4 times less in respect to the composites based on native CNT. Within the range «Production and properties of metal-containing nanoparticles (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo) stabilized by detonation synthesis nanodiamond and high pressure polyethylene» composite nanodimensional materials were obtained. These materials have great application potentialities to solve the problems of electromagnetic compatibility and in particular to create multi-layer radio wave absorbing materials and coatings possessing high efficiency, that was shown in the work. Composite nanomaterials can be used as the model systems to study their interaction with electromagnetic emission and to create metamaterials based on these com-

posite nanomaterials with the use of distinctive feature of physical properties of nanosize substance. Specialists can use published materials in their scientific and practical activities.

Key words: nanocomposites, carbon nanotubes, metal-containing nanoparticles, detonation synthesis nanodiamond, nanodimensional materials.

References:

1. *Zakharovich E.A.* Razrabotka polimernykh kompozicionnykh materialov na osnove jepoksidnogo svjazujushhego i funkcionalizirovannykh uglerodnykh nanotrubok. [Development of polymer composite materials based on epoxy binder and functionalized carbon nanotubes]. Ph.D. thesis. Electronic library of theses [electronic source]. Available at: <http://www.dslib.net> (date of access: 17.01.2014).
2. *Popkov O.V.* Poluchenie i svoystva metallsoedrazhashhih nanochastich (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo), stabilizirovannykh nanoalmazom detonacionnogo sinteza i polijetilenom vysokogo davlenija [Production and properties of metal-containing nanoparticles (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo) stabilized by detonation synthesis nanodiamond and high pressure polyethylene]. Ph.D. thesis. Electronic library of theses [electronic source]. Available at: <http://www.dslib.net> (date of access: 17.01.2014).
3. *Gusev B.V.* Development of nanotechnologies – the most important technological direction in construction. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2011. Vol. 3, no. 2. pp. 6–20. Available at: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2011.pdf (date of access: 17.01.2014).

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Karpov A.I. Results of research in the area of nanotechnologies and nanomaterials. Part 1. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2014, Vol. 6, no. 1, pp. 101–112. Available at: http://issuu.com/nanobuild/docs/nanobuild_1_2014_eng (Accessed __ ____). (In Russian).

Contact information

e-mail: info@nanobuild.ru