

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.2

### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

© 2020 г. А. А. Бабаев<sup>1, \*</sup>, М. Е. Зобов<sup>1</sup>, Е. И. Теруков<sup>2</sup>, А. Г. Ткачев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала, 367003 Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>3</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

\*e-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2019 г.

После доработки 23.11.2019 г.

Принята к публикации 29.11.2019 г.

Приведены технологии получения жидкофазных полимерных композитов углеродных нановолокон и их модификаций: карбоксилированных углеродных нанотрубок, нанотрубок модифицированных полианилином, суперконденсата многостенных углеродных нанотрубок в эпоксидных фенолформальдегидных смолах. Рассматриваются полимерные композиты с СВЧ поглощающими способностями.

**Ключевые слова:** углеродные нановолокна (УНТ), нанотрубки (УНВ), суперконденсат многостенных углеродных нанотрубок, СВЧ поглощение

**DOI:** 10.31857/S0044185620040063

#### ВВЕДЕНИЕ

Радиопоглощающие материалы (РПМ) предназначены для диссипации падающего на них электромагнитного излучения (ЭМИ) при минимальном уровне отражения, что позволяет решать разнообразные задачи, начиная от поглощения “паразитных” излучений внутри высокочастотных блоков различных приборов и заканчивая уменьшением радиолокационной заметности военной техники. Хорошо известно, что макроскопический графит характеризуется высоким коэффициентом поглощения микроволнового излучения в широком диапазоне частот. Естественно ожидать наличия этого качества и углеродного наноматериала (УНМ). Введение УНМ в полимерную пленкообразующую матрицу, в принципе, может дать высокотехнологичный композиционный СВЧ-поглощающий материал, устойчивый к разнообразным внешним условиям.

Рассматривались проблемы исследования электрофизических характеристик более 250 композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу углеродных нанотрубок (УНТ) до 20% [1]. Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью исследовали авторы [2]. Авторы [3] отмечают, что распределение расстояний между нанотрубками в точках контакта неоднородно. Проникно-

вание между наполнителями одного слоя полимера приводит к уменьшению контактного сопротивления почти до величины сопротивления между нанотрубками, находящимися на ван-дерваальсовом расстоянии ( $3.4 \text{ \AA}^0$ ) друг от друга [4]. Отметим, что УНТ и УНВ имеют свои специфические особенности. Авторы [5] исследовали электрофизические и [6] теплофизические свойства полимерного композита с большим содержанием УНТ 95%.

В последние годы в качестве РПМ широко используются полимерные композиции с УНМ. Для увеличения эффективности поглощения ЭМИ прибегают к различным способам модификации УНМ, связанными с внедрением на поверхность или во внутренние полости УНМ (если они существуют и доступны) веществ различной природы (металлы, сплавы, оксиды, соли). Такие способы модификации направлены на изменение электрофизических свойств самих УНМ, однако существенное влияние на свойства рассматриваемых композитов оказывают не только параметры наночастиц, но и характер их распределения в полимерной матрице. Исходные УНМ, как правило, неравномерно распределяются в полимерной матрице из-за склонности к агрегации, что справедливо и для наночастиц, модифицированных указанными выше способами. Для достижения

более равномерного распределения в полимерной матрице широко используют химическую модификацию (функционализацию) УНМ с образованием на поверхности функциональных групп, например, карбоксильных. Однако влияние функционализации УНМ на радиопоглощающие свойства полимерных нанокомпозитов на их основе исследовано слабо.

Интерес к работе в области ЭМИ поглощения УНМ содержащими материалами является серия отчетов одной из групп научно-исследовательского центра канадского военного министерства под руководством Дэррена Макейфа, в которых кроме исчерпывающих экспериментальных подробностей приводятся и важнейшие теоретические обоснования. Так в отчете [7] приведены экспериментальные значения действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости композитов углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок (УНТ) в полиметилметакрилате и полианилине, определены как частотные зависимости в диапазоне от 8 до 12 ГГц, так и концентрационные. Кроме того, проведено сопоставление эффективности поглощения излучения УНВ и УНТ содержащими материалами. Таким образом, полимерные композиты с УНВ и УНТ наполнителями действительно могут быть использованы для эффективного ослабления радиочастотных и СВЧ-излучений.

Большим объемом рассматриваемого материала и особой подробностью его изложения отличается монография [8], где композитам на основе углеродных нанокластеров в ней уделено немного внимания.

С целью получения функциональных СВЧ поглощающих композиционных материалов, учитывая необходимость нанесения защитных покрытий на поверхность облучаемых объектов, представляется целесообразным формирование защитных слоев лакокрасочными методами. В связи с этим для создания жидкофазных композиций использовалась технология получения лакокрасочных материалов (ЛКМ), при которой УНВ модификации карбоксилированных углеродных нанотрубок (КУНТ), суперконденсат многостенных углеродных нанотрубок в эпоксидных фенолформальдегидных смолах (ЭФ-УНТ), нанотрубки модифицированные полианилином (ПАНИ-УНТ), выступали в роли окрашивающих наполнителей. За основу были взяты рецептуры для получения антикоррозионных красок с частичной заменой инертных наполнителей (мел, тальк) углеродными частицами. Антикоррозионный характер создаваемых композитов обусловлен необходимостью их нанесения на металлические поверхности.

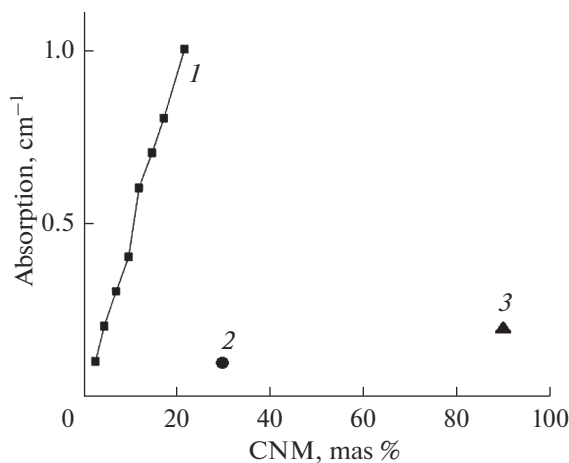
## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ

Немодифицированный УНВ легко входит в лаковые композиции различных пленкообразователей. Это было показано для лаков на основе бутадиев-стирольного и стирол-акрилатного латексов, а также для алкидного и эпоксидного лаков на органических растворителях. УНВ легко входит в лаковые композиции даже в отсутствие поверхностно активных веществ (ПАВ'ов). Добавление ПАВ'ов, лучше неионногенных, позволяет получать композиции с приемлемой технологической вязкостью с содержанием УНВ до 40–45. Использование карбоксилированного УНВ (КУНТ), представленного в виде 10% водной пасты, оказалось затруднительным. Паста эта не однородная пигментная масса, а бесформенные, разных размеров, слегка смоченные комки, добавление которых в красочную композицию не позволило получить однородную жидкую фазу, действительно похожую на краску. Максимально можно было добавить в создаваемую композицию только 30% такой "пасты", при этом образовалась неоднородная и очень густая масса, которая не позволила нанести на стекло однородное качественное покрытие. Таким образом, учитывая процентное содержание углеродных частиц в исходной водной пасте, максимальное содержание КУНТ в защитном слое, которого удалось достигнуть, составляет только 3%.

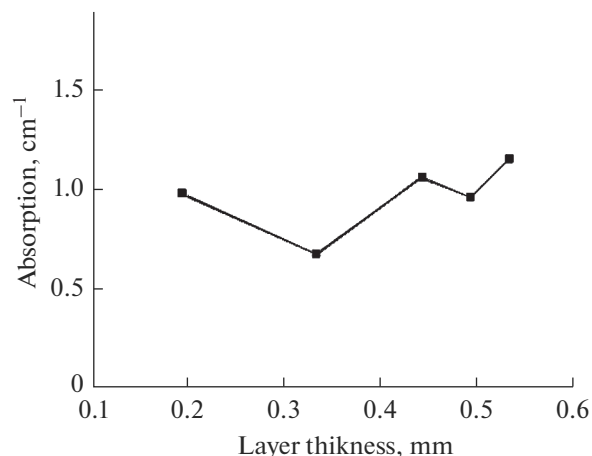
20%-ый концентрат ЭФ-УНТ ввести непосредственно в красящий состав оказалось невозможно, поэтому ЭФ-УНТ использовали в виде раствора этого конденсата в хлороформе (сод. 13.8 вес. %). В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) – промышленный отвердитель для эпоксидных смол. К раствору в хлороформе добавили 10 вес. % ПЭПА и после тщательного перемешивания наносили на стеклянные пластинки методом налива. Отверждение проводили после улетучивания хлороформа при температуре 80°C в течение 3-х часов. Получили однородные твердые покрытия, с содержанием УНВ порядка 11%.

ПАНИ-УНТ (60% полианилина) представляет собой микродисперсный однородный порошок, удобный для введения в антикоррозионную красочную композицию, в которой кроме пленкообразователя (бутадиев-стирольный латекс) и антикоррозионного пигмента (фосфата цинка), входит только испытуемый образец, без посторонних наполнителей. Введение ПАНИ-УНТ в краску приводит к быстрому росту вязкости композиции, что не позволило ввести более 22 вес. % этого порошка в красочную композицию. Таким образом, содержание УНВ в готовом покрытии не превышало 8.8%.

Исследование СВЧ характеристик полученных композитных покрытий, нанесенных на одну



**Рис. 1.** Показатели поглощения защитных покрытий толщиной 200 мкм на основе модифицированных УНВ (1 – ПАНИ-УНТ, 2 – КУНТ, 3 – ЭФ-УНТ).



**Рис. 2.** Зависимость показателя поглощения от толщины защитного покрытия, концентрация ПАНИ-УНТ 22 мас. %.

сторону стеклянных пластин, показало, что покрытия на основе материалов КУНТ и ЭФ-УНТ не обладают заметными СВЧ поглощающими свойствами (рис. 1). По-видимому, это обусловлено невысоким содержанием углеродных частиц в конечных композитных материалах в случае с водной пастой или морфологией конечных пленок с неоднородным (капсулированным как в исходном продукте) распределением углеродных частиц по объему в случае концентрата ЭФ-УНТ. Слои, содержащие ПАНИ-УНТ, отличаются относительно высокой концентрацией и более однородным распределением УНВ по объему и ненулевой, хотя и низкой СВЧ поглощающей способностью (рис. 1 и 2), что подтверждает необходимость повышения концентрации частиц УНВ в защитных покрытиях, если мы хотим добиться значимых (с точки зрения практических применений) результатов.

Лабораторный метод получения композитного защитного покрытия УНВ (ПАНИ-УНТ) – полипиррол включает следующие стадии:

- очистка мономера пиррола и растворителя толуола;
- приготовление раствора пиррола в толуоле (вакуумирование и дегазирование);
- дозировка компонентов полимеризационной системы в стеклянную ампулу (внутри магнитная мешалка в стекле): УНВ (ПАНИ-УНТ); поверхностно-активное вещество (неонол АФ-9-10) и радикальный инициатор – дициклогексилпероксикарбонат;
- вакуумирование и дегазирование системы с использованием форвакуумного насоса;
- введение раствора пиррола в толуоле;
- запаивание реакционной ампулы для отделения от вакуумной системы;

– полимеризация пиррола при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке при температуре 50°C в течение 12 часов;

– вскрытие ампулы и отливание пленки на стекле;

– высушивание пленки в термостате при температуре 140°C.

Получение термостойкого защитного материала УНВ-поли(*o*-гидроксиамид):

– 20% поли(*o*-гидроксиамида) смешивали с 80% *N*-метил- $\alpha$ -пирролидона или диметилацетамида, смесь набухает в течении 12 часов;

– к раствору полимера добавили 10% УНВ;

– перемешивали в течение 2–3 ч при комнатной температуре;

– полученную суспензию нанесли на стекло с помощью специального устройства – ракли;

– сформированные пленки подвергли сушке при 130°C в течение 1 ч, средняя толщина пленок составляла 200 мкм.

Высушенные при 130°C пленки подвергались ступенчатому термозадубливанию на воздухе (150°C 15 мин, 200°C 15 мин, 250°C 15 мин, 300°C 15 мин, 350°C 30 мин). Пленки после термической обработки не растрескивались, целостность слоя не нарушалась. Пленки обладают высокой химической стойкостью. Они не растворяются в органических растворителях, стабильны по отношению к крепким кислотам и щелочам, различным типам плазмы, удаляются только 98%-ной азотной кислотой и кислородной плазмой. Пленки выдерживают нагревание до 400°C на воздухе и 450°C в инертной атмосфере до 1 ч, потери массы не превышают 5%.

Для выбора оптимальных соотношений УНМ и полимерных матриц и для проведения сопоста-

**Таблица 1.** Сравнение морфологии и механических свойств композитных пленок

	Углеродные нанотрубки (УНТ)	Углеродные нановолокна (УНВ)	Шунгит
Бутадиен-стирольный латекс	Высокая адсорбция воды и ПАВ на УНТ, высокая неоднородность слоя (высота рельефа превышает среднюю толщину слоя), низкая адгезия, низкая степень упорядочения УНТ	Высокие прочность и пластичность, лучшие, чем для чистого латекса, агрегация УНВ с образованием 2D доменной структуры при высоких концентрациях, высота рельефа менее средней толщины слоя	Высокая гладкость рельефа (высота менее 0.1 ср. толщины слоя), высокая однородность, наличие критической концентрации, ниже которой высоки прочность и гибкость, свыше – резкое снижение адгезии, прочности слоев, разрушение их при высыхании
Стирол-акрилатный латекс		Такой же тип агрегации УНВ, хорошие прочность и пластичность, высокая вязкость	
Эпоксидная композиция ХТ-116	Высокие прочность и твердость, хорошая однородность слоев, возможность механического ориентирования при отверждении по методике, описанной в [6]	Высокая пластичность, мало зависит от доли УНВ, низкая термостойкость, однородная структура, микроскопически гладкий рельеф	Нет данных
Эпоксидный клей ЭДП		Пластичность выше, чем для чистого ЭДП, растет с ростом доли УНВ, возможность сепарации и ориентирования по [6], те же свойства рельефа	
Растворимый полипиррол	Нет данных	Возможность сепарации и упорядочения УНВ, очень низкая адгезия и механическая прочность, сильная стратификация в жидкой фазе	
Поли(о-гидроксиамид)		Чрезвычайно высокие адгезия и прочность слоев, высокая термостойкость, термозадубленные слои хрупки	

вительных сравнений были приготовлены разнообразные сочетания УНВ, УНТ, а также шунгита с поли(бутадиен-стирольным) латексом и алкидными смолами, поли(о-гидроксиамидами), переходящими при термообработке в термо-, хемо-, плазмо- и радиационно-стойкие полибензоксазолы. Для каждой комбинации наносились и высушивались слои, затем оценивались их свойства по разным параметрам. Ниже приведены сводные таблицы свойств созданных композитов, отдельно рассмотрены их механические характеристики и электрофизические параметры (см. табл. 1 и 2).

Следует отметить, что, несмотря на сложность приготовления и невысокие прочностные свойства композитов на основе растворимого полипиррола, они обладают одним существенным отличием от большинства других композитов. В этом случае УНВ вводятся в мономер заранее, до начала реакции полимеризации. Поэтому формирующиеся полимерные цепи имеют высокую

вероятность проникновения сквозь сложно переплетенную структуру глобул УНВ, становясь, таким образом, частью углеродной системы. Это увеличивает эффективную площадь интерфейса УНВ – полимер и, возможно, способствует разрушению крупных глобул на более мелкие, гомогенизируя в итоге композитную смесь.

Следует отметить, что важно соблюдать соотношение концентраций УНВ и полимера, чтобы не получить систему, склонную к спонтанному разрушению на отдельные структурные элементы. Возможно, именно об этом нежелательном эффекте свидетельствует наблюдавшаяся нами высокая склонность приготовленных композитов к стратификации за очень короткое время (10–30 мин) при хранении их в жидкой фазе. По совокупности приведенных сведений можно выделить УНВ как материал, обеспечивающий высокую электропроводность композитов на основе

**Таблица 2.** Сравнение электрофизических свойств композитных пленок

	Углеродные нанотрубки (УНТ)	Углеродные нановолокна (УНВ)	Шунгит
Бутадиен-стирольный латекс	Адсорбированная вода вступает в электрохимические реакции, препятствуя измерению параметров структуры при низких плотностях тока и разрушая слои при повышенных плотностях тока	Немонотонная концентрационная зависимость проводимости, сложное поведение вольт-амперной характеристики, максимум проводимости свыше 80 мСм/см	Измеримые значения проводимости достигаются при концентрациях шунгита, превышающих критическую, для сохранения прочностных свойств композита. Концентрационная зависимость проводимости однородна, вольт-амперная характеристика близка к омической
Стирол-акрилатный латекс		То же, максимум проводимости не менее 10 мСм/см	
Эпоксидная композиция ХТ-116	При концентрациях, сохраняющих прочностные и морфологические свойства матрицы, проводимость ниже 0.5 мСм/см	При концентрациях, сохраняющих прочностные и морфологические свойства матрицы, проводимость ниже 0.5 мСм/см	Нет данных
Эпоксидный клей ЭДП			
Растворимый полипиррол	Нет данных	Максимум электропроводности не ниже 40 мСм/см, чувствительность проводимости к механическим напряжениям рыхлого слоя	
Поли( <i>o</i> -гидроксиамид)		Проводимость незадубленного – не менее 10 мСм/см, задубленного – менее 1 мСм/см	

многих полимеров, сохраняя при этом (а иногда даже улучшая) их прочностные качества.

В отличие от УНВ, при содержании УНТ выше 15 вес. % композиционные материалы теряют пленкообразующие свойства – наносимые покрытия часто рассыпались “в порошок”. Вероятно использование УНТ в композитах на основе дисперсий полимеров, благодаря наличию внутренних полостей, ограничивается чрезвычайно высокой адсорбцией растворителя (воды, в первую очередь) частицами УНТ, что приводит как к “высыханию” композита и ухудшению морфологии, так и к активному участию воды в электрохимических процессах, вплоть до электролиза воды. Такие системы, нанесенные на подложки с металлическими контактами, долгое время сохраняют электрохимическую разность потенциалов, приводя, в том числе, к эрозии контактов и, в дальнейшем, к целостному разрушению структуры.

Использование шунгита для приготовления композитов, в целом, позволяет достичь более ровных поверхностей, такие композиты обладают более предсказуемыми свойствами, концентрационные зависимости многих параметров для них монотонны. Однако ни высокие показатели проводимости, ни наблюдение специфических эффектов связанных с кластеризацией частиц, ни примечательные электрофизические свойства не

отмечены для этого класса композитов. Их с успехом можно использовать для сравнения с композитами на основе УНВ как типичный пример механической смеси проводящей и диэлектрической фаз, подчиняющейся законам теории перколяции в широком диапазоне концентраций (для проводимости теория перколяции описывает шунгитовые композиты в области концентраций шунгита от 0 до 80–85% по массе в твердой фазе) [9].

Выбор полимера для приготовления композитов на основе УНМ требует предварительной постановки задачи. Для приложений, где необходимы высокая термо-, хемо-, плазмо- и радиационная стойкость, оптимальным решением является поли(*o*-гидроксиамиды). Для большинства практических применений в атмосферных условиях более выгоден поли(бутадиен-стирол), который, к тому же, является экологически чистым полимером, одним из синтетических аналогов природного каучука. Наконец, латексы одни из наименее дорогих материалов среди веществ, способных эффективно формировать матрицу для введения в нее наноглерода и в итоге получать латексные краски, в рецептуре которых УНМ будет заменять или играть роль красителя.

Полипиррол, при всех описанных практических трудностях, представляет, как сказано выше, заметный теоретический интерес, позволяя глубже

вскрыть природу взаимодействий полимера и УНМ, но с практической точки зрения подобные композиты не имеют перспектив, поскольку “растворимый” полипиррол является нестабильным “экзотическим” продуктом.

Эпоксидные матрицы не обеспечивают приемлемого уровня электропроводности и СВЧ поглощения. Введение в них УНМ представляет заметный интерес лишь с точки зрения модификации механических, пластических и трибологических свойств уже твердых эпоксидных смол.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы жидкофазные композитные лакокрасочные материалы на основе углеродных наноматериалов и органических полимеров: модификации карбоксилированных углеродных нанотрубок (КУНТ), суперконденсат многостенных углеродных нанотрубок в эпоксидных фенолформальдегидных смолах (ЭФ-УНТ), нанотрубки модифицированные полианилином (ПАНИ-УНТ). Установлено, что покрытия на основе материалов КУНТ, ЭФ-УНТ обладают слабыми СВЧ-поглощающими свойствами. ПАНИ-УНТ отличаются относительно более однородным распределением УНВ и более высокой СВЧ поглощающей способностью. Защитные слои формируемые на основе композиций УНВ с поли(*o*-гидроксидами) после сушки и прогрева до 350°C обладают термо, хемо, плазмо

и радиационно стойкими свойствами. Показано, что имея два исходных компонента – УНВ и пленкообразующий полимер, можно создавать серии композитов с заметно различающимися параметрами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенин Х.М.* // УФН. 2015. Т. 85. № 3. С. 225–270.
2. *Bell R., Payne M.C., Mostofi A.A.* // Phys. Rev. 2014. В 89. Р. 145426.
3. *Panazzi G.J. et al.* // Phys. Chem. 2013. С 117. Р. 8020–8027.
4. *Grimaldi C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013 102. Р. 223114.
5. *Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К.* // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 2. С.404–407.
6. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 513–517.
7. *Makeiff D.A., Huber T., Saville. P.* Complex Permittivity of Polyaniline–Carbon Nanotube and Nanofibre Composites in the X-band: PMMA Composites. – Defence R&D Canada – Atlantic, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2004-124, 2005. С. 20.
8. *Алексеев А.Г., Штагер Е.А., Козырев С.В.* Физические основы технологии Stealth. СПб.: ВВМ. 2007. С. 138.
9. *Теруков Е.И., Бабаев А.А., Ткачев А.Г., Жилина Д.В.* // Журн. технической физики. 2018. Т. 88. № 7. С. 1075–1079.