

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.2

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА И УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА ТАУНИТ-М ДЛЯ РАДИОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. А. А. Бабаев^{1,*}, А. О. Саадуева¹, Е. И. Теруков², А. Г. Ткачев³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала, 367003 Россия

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

³Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

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

Поступила в редакцию 11.11.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

В кратком обзоре приводятся результаты исследования электропроводности и СВЧ свойства полимерных композитов на основе Таунит-М и шунгита для радиозащитных покрытий. Обнаружены аномалии поведения электропроводности композита при концентрации Таунит-М $\approx 50\%$. Приведены 1) технология получения Таунит-М, который можно вводить до 90 мас. % в подобранный полимер-бутадиен-стирольный латекс; 2) структурные и оптические свойства Таунит-М; 3) методики исследования высушенных слоев и СВЧ свойства; 4) кинетика высыхания, морфология и рельеф слоев композитов. Установлено, что полимерные композиты на основе лакокрасочных материалов с Таунит-М можно получить защитные покрытия с 80–90%-ным содержанием углеродных наночастиц.

DOI: 10.31857/S0044185621030074

1. 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. Особое значение имеет проблема индивидуальной защиты людей при выполнении ими различных работ в условиях высокочастотного ЭМИ. В зависимости от частоты ЭМИ имеет разную глубину проникновения в различные материалы. Отклик живых организмов на воздействии ЭМИ различных частотных диапазонов неодинаков. Предполагается, что наиболее сильный отклик организма человека и животных вызывают электромагнитное поле (ЭМП) и ЭМИ при совпадении их частоты с частотой параметрического резонанса отдельных систем организма. ЭМИ сантиметровых и миллиметровых длин волн действуют, в основном, на кожу человека, а дециметровые ЭМИ проникают на глубину 10–15 см, напрямую воздействуя на внутренние органы [1].

В зависимости от частотного диапазона, определяемого обычно коэффициентом отражения электромагнитных волн, РПМ подразделяют на широкодиапазонные и резонансные.

По структурному признаку различают однослойные, интерференционные, градиентные и комбинированные РПМ.

Однослойные РПМ, имеющие однородную по толщине структуру и обладающие диэлектрическими и магнитными свойствами, являются узкодиапазонными и обеспечивают эффективное поглощение электромагнитного излучения при толщине, равной четверти длины волны.

Конструктивно интерференционные радиопоглощающие материалы состоят из подложки и чередующихся диэлектрических и проводящих слоев. Диэлектрический слой, являющийся связующим, содержит в себе поглотитель (например, оксиды Fe), а проводящий – слой металлизированного волокна.

Градиентные радиопоглощающие материалы характеризуются многослойной структурой, обеспечивающей заданное изменение диэлектрической проницаемости в толщине материала. Наружный слой изготавливают из твердого диэлек-

трика с диэлектрической проницаемостью ϵ , близкой к 1 (например, из фенольного пластика, упрочненного кварцевым стекловолокном), следующие – из диэлектриков с более высокой диэлектрической постоянной ϵ (например, эпоксидной смолы с $\epsilon = 5$ или той же смолы с наполнителем с $\epsilon = 25$) и порошка-поглотителя (например, графитовой пыли). Описанная структура способствует минимальному отражению радиоволн от поверхности и увеличению их поглощения по мере проникновения вглубь материала [2].

Сложный механизм распространения электромагнитных волн и поглощения ЭМИ, а также технологические сложности синтеза материалов с заранее заданными электромагнитными свойствами в широком диапазоне частот обусловили большое разнообразие существующих экранирующих материалов и покрытий. Поглощение электромагнитной энергии происходит за счет диэлектрических и магнитных потерь, и потерь на проводимость, которые пытаются максимизировать для достижения максимума эффективности экранирования. Термопластичные ЭПМ для использования в качестве радиоэкранирующих разработаны на основе поликарбонатов, полиамидов, полипропилена, поливинилхлорида. В качестве наполнителей в них используют хлопья алюминия, стеклянные, углеродные, в том числе и металлизированные, металлические волокна, сажу [3].

Свойства отвержденных полимеров для композиционных материалов и ряда дисперсных наполнителей приведены в [4]. К наполнителям предъявляют ряд общих, а также специальных требований, соответствием которым позволяет придавать полимерным композитам необходимые свойства. К общим требованиям относятся высокая смачиваемость полимерным материалом, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность.

В последние годы в литературе появилась и широко дискутируется информация о возможном влиянии наноструктурированности на радиационную стойкость материалов. Из этого следует, что наноструктурированный материал будет обладать большей устойчивостью к ионизирующему облучению, чем микроструктурированный материал.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом замечательных качеств, являясь при этом объектами нанометрового масштаба. Они хорошо проводят электрический ток и тепло, прочны, устойчивы к механическим и температурным воздействиям. Однако работать с одиночными углеродными трубками сложно из-за малых размеров, сильного взаимодействия с электрическими и магнитными полями. Обойти трудности такого

рода можно, создавая на основе УНТ макроскопические материалы. Так, из УНТ можно изготовить материал, фактически представляющий собой бумагу, в которой вместо волокон целлюлозы использованы УНТ. В англоязычной литературе такой материал называют “buckypaper”. При этом УНТ объединены между собой в связки силами межмолекулярного притяжения Ван-дер-Ваальса и формируют устойчивый самоподдерживающийся материал за счет переплетения связок УНТ и отдельных УНТ, который сохраняет ряд их характеристик. Такие пленки из УНТ, так же как и композиты, содержащие УНТ, представляют особый интерес для создания высокоэффективных и недорогих систем защиты от ЭМИ микроволновых частот. В первую очередь это относится к фону электромагнитных помех, обусловленному широким использованием мобильных телефонов, микроволновых печей, компьютеров и т.д. Для защиты электронного оборудования в коммерческих применениях требуются материалы с эффективностью экранирования (за счет отражения, поглощения, интерференционного гашения) более 30 децибел (дБ). Для применений в военной отрасли необходимы материалы со значительно более высокой эффективностью экранировки ЭМИ – от 80 до 100 дБ.

Введение УНМ определенных концентраций в подобранную полимерную пленкообразующую матрицу, в принципе, может дать высокотехнологичный композиционный сверхвысокой частоты (СВЧ)-поглощающий материал, устойчивый к разнообразным внешним условиям.

Рассматривались проблемы исследования электрофизических характеристик более 250 композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу УНТ в основном от 0.001 до 10% [5]. Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью исследовали авторы [6]. Авторы [7] отмечают, что распределение расстояний между нанотрубками в точках контакта неоднородно. Проникновение между наполнителями одного слоя полимера приводит к уменьшению контактного сопротивления почти до величины сопротивления между нанотрубками, находящимися на ван-дер-ваальсовом расстоянии (3.4 Å) друг от друга [8]. Авторы [9–13] исследовали электрофизические свойства, [14–20] под давлением 9 ГПа в процессе компрессии и декомпрессии, [21–25] теплофизические свойства полимерного композита с большим содержанием многостенных УНТ 95%, где в качестве полимера использовался фторопластовый лак 5%. Впервые получены результаты исследования теплоемкости и термодиффузии полимерного композита на основе большого количества многостенных УНТ в области $300 \text{ K} \leq T < 450 \text{ K}$. Наблюдаемые максимумы теплоемкости и термодиффузии аналогичны максимумам сопротивления об-

наруженные ранее в этой области температур. Выявлены гистерезисы поведения теплоемкости и термодиффузии в процессе нагревания и охлаждения композита. Обнаруженные аномалии ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Электрофизические, теплофизические свойства, эластичность, упругость важны при создании композитов для радиозащитных покрытий.

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. 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 нанокompозитов 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 [26] приведены экспериментальные значения действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости композитов с УНТ в полиметилметакрилате и полианилине, определены как частотные зависимости в диапазоне от 8 до 12 ГГц, так и концентрационные. В большинстве исследований мало внимания уделяется отражению СВЧ сигнала от композитов в дальнем поле, хотя последнее имеет большое значение как для фундаментальных, так и для прикладных исследований. Более того, можно предположить, что потенциальная применимость таких композитных материалов для решения практических, в том числе специальных, задач по созданию РПМ вынуждает проводить многие исследования в условиях секретности, и потому большой объем литературы оказывается недоступен. В нашей стране подобные исследования, насколько нам известно, только начинают развиваться [27, 28].

Примечательно, что в большинстве композитов не наблюдается явной корреляции проводимости на постоянном токе и высокочастотной диэлектрической проницаемости при варьировании концентрации нанокремниевой фазы, тем самым, позволяя находить оптимум для согласованных требований по проводимости и СВЧ-поглощению. Это важно по той причине, что в токопроводящих композитах с низким сопротивлением, находящихся в ближней зоне передатчика, могут индуцироваться сильные ВЧ токи, которые способны разогревать их до температур, при которых полимеры начинают разрушаться. С другой стороны, в других применениях может оказаться необходимым подогреть покрытия, для чего необходимо наличие определенной ненулевой электропроводности.

Для создания композитных материалов, содержащих наноразмерные углеродные образования, представляется целесообразным использование недорогих материалов, доступных в больших количествах. К таким материалам можно отнести промышленно выпускаемые многостеночные УНТ (Таунит – различных модификаций) и функционализированные материалы на их основе и шунгит содержащий фуллерены. Данный обзор содержит краткое рассмотрение подходов, применяемых в исследованиях особо уделив внимание полимерным композитам на основе углеродных материалов Таунит-М и шунгит которые можно вводить в полимер в больших количествах.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТАУНИТА-М, СВОЙСТВА ШУНГИТА

2.1. Производство УНТ серии Таунит в ООО НаноТехЦентр основано на технологии CVD. В реактор загружается порошкообразный катализатор и приводится в контакт с углеводородами, которые выступают источником углерода. В качестве углеводородов применяется пропан-бутановая смесь. Процесс проводится в определенных режимах (температура 600–700°C, заданное соотношение и скорость подачи газовых компонентов), которые контролируются системой управления. Структура получаемых нанотрубок определяется главным образом применяемым катализатором, в качестве которого выступают сложные оксидные системы, содержащие каталитически активные металлы (железо, никель, кобальт, молибден) и оксидную матрицу с развитой поверхностью (оксиды магния и алюминия). На никельсодержащем катализаторе получают УНТ Таунит с конической структурой углеродных слоев и внутренним каналом. На катализаторах, содержащих железо, кобальт и молибден, получают УНТ Таунит-М с цилиндрической структурой углеродных слоев. Все эти катализаторы разработаны и производятся в ООО НаноТехЦентр. Историче-

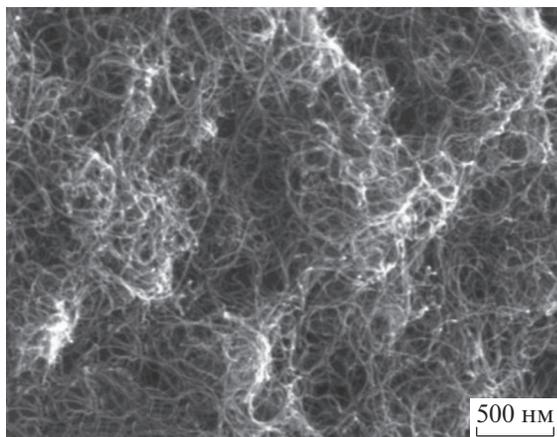


Рис. 1. Углеродный наноматериал Таунит-М производства ООО “НаноТехЦентр” (Тамбов).

ски первыми в ООО НаноТехЦентр были созданы реакторы тарельчатого типа с неподвижным слоем катализатора, которые после ряда усовершенствований работают и сейчас. Производительность такого реактора составляет порядка 100–200 г нанотрубок за технологический цикл, в зависимости от применяемого катализатора и времени роста. Определенный интерес представляют собой короткие УНТ типа Таунит-М, получаемые при малом времени роста (5 мин). Такие УНТ меньше агломерированы и лучше распределяются в различных средах.

Для лучшего совмещения с полярными и неполярными матрицами в ООО НаноТехЦентр нарабатываются опытные партии УНТ, поверхность которых функционализована кислородными группами путем окисления (гидрофильные, для полярных сред), или же модифицирована углеводородными группами (гидрофобные, для неполярных сред). Имеется также возможность наработки УНТ с другими типами модифицирования (фенолформальдегидными олигомерами, серой, полианилином, наночастицами ферритов и др.). Такие модифицированные нанотрубки представляют интерес для определенных задач (концентрированные водные дисперсии, резиновые смеси, эпоксидные композиции, адсорбенты и др.).

Для получения УНТ существуют различные способы получения катализаторов. Известны многочисленные катализаторы для получения УНТ методом каталитического пиролиза углеводородов, представляющие собой каталитически активные металлы, смесь каталитически активных металлов или их оксидных предшественников, нанесенные или распределенные на дисперсной матрице (носителе) [29–37]. Недостатками известных катализаторов этой группы являются малая активность, проявляющаяся в небольшом массовом выходе углеродных нанотрубок на единицу массы

катализатора, и невысокое качество получаемых нанотрубок, что проявляется в большом разбросе геометрических параметров УНТ, наличии большого количества дефектов структуры УНТ и значительных примесей углерода. Для устранения этих недостатков авторы [38, 39] получили новые катализаторы для производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов. Каталитический пиролиз углеводородов означает процесс, в котором происходит термическое разложение углеводорода (например, метана, пропана, бутана, этилена, пропилена, ацетилен, бензола, ксилола и др.) на частицах твердого катализатора, в результате чего образуется углерод в форме нановолокна либо нанотрубки. Описаны металлоксидные катализаторы для выращивания углеродных нанотрубок из газовой фазы, содержащие соединения переходного металла и более чем одну фазу оксидных соединений переходного металла. В качестве соединения переходного металла катализатор содержит два или три металла, выбранных из группы железа, кобальт, молибден, и соотношение атомов переходного металла, содержащегося в катализаторе в большем количестве, к сумме атомов переходных металлов, содержащихся в катализаторе в меньшем количестве, составляет от 1 : 0.1 до 1 : 0.805. Атомное отношение суммы переходных металлов к сумме алюминия и магния в катализаторах составляет от 0.02 до 1.5, а атомное отношение магния к сумме алюминия и магния в катализаторах составляет от 0.1 до 0.95. Технический результат: использование описанного катализатора обеспечивает высокий выход качественных углеродных нанотрубок с применением дешевого углеводородного сырья. Для получения полимерных наноконпозиционных материалов использован углеродный наноматериал Таунит-М, который представляет собой многостенные УНТ с диаметром от 10 до 30 нм и длиной больше 2 мкм (рис. 1).

2.2. В полимерных композитах используется уникальный природный материал шунгит. Шунгит состоит из углерода, часть которого состоит из молекул сферической формы – фуллеренов. Шунгит, называемый также аспид, лидит, парагон, фуллерит – докембрийская горная порода, занимающая по составу и свойствам промежуточное положение между антрацитами и графитом. Шунгитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные силикаты. Молекула фуллерена является органической молекулой, кристалл образованный такими молекулами (фуллерит) – молекулярный кристалл являющийся связующим звеном между органическим и неорганическим веществом. Интерес к использованию шунгита в качестве наполнителя вызван наличием в его составе некристаллического углерода и диоксида кремния – двух компонентов, по химической природе близких к техни-

ческому углероду (ТУ) и диоксиду (белая сажа). Минеральная и углеродная части шунгита химически не связаны друг с другом, они не разделяются даже при диспергировании Ш до размеров ≈ 1 мкм, обладают способностью вводиться практически во все полярные и неполярные полимеры. Шунгит в качестве наполнителя получают измельчением шунгитовых пород Карелии. Размер основной фракции частиц составляет 2–8 мкм. Введение наполнителя меняет морфологию полимера, в частности, степень кристалличности. Влияние шунгита на свойства ПК с его использованием исследовались многими авторами [40–46]. В основном шунгит используется взамен ТУ, что приводит к увеличению пластичности и улучшению перерабатываемости ПК. Шунгит может рассматриваться как усиливающий наполнитель, при этом количество его введения приводит к показателям соизмеримым с таковыми для ТУ, намного меньше (доли процента по сравнению с десятками для ТУ), что объясняется присутствием в шунгите фуллеренов.

3. СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Таунит получают путем каталитического пиролиза метана на специальном образе подготовленной подложке с нанесенным на нее катализатором (никель) в виде мелкодисперсного порошка. Исследовался как продукт, непосредственно получаемый из реактора, так и очищенный, в первую очередь, от примеси никеля, для чего проводилась обработка азотной кислотой. Зольность УНТ составляет $\approx 1\%$, преимущественно за счет остаточного содержания никеля [47]. В концевых участках углеродного волокна шевронного типа идентифицируются металлические частицы, происхождение которых объясняется захватом частиц катализатора при синтезе [48]. Смесь двух типов УНТ, параллельного и шевронного, представляет существенные затруднения как с точки зрения определения их относительного содержания, так и физического разделения УНТ по типу структуры. Для макроскопических количеств УНТ, на сегодняшний день не разработано методов, позволяющих сколь-нибудь эффективно решать эту задачу. Исследования методом Рамановской спектроскопии и микроскопии проведена характеристика УНТ [49, 50]. На рис. 2 приведена одна из характерных пар спектров. Пики в области 1320 – 1340 см^{-1} , как правило, соотносят с алмазной sp^3 фазой (точное значение для алмаза 1332 см^{-1}), однако надо принимать во внимание, что пиролитический графит имеет близкий пик 1355 см^{-1} . По параметрам дисперсии можно установить, что наблюдаемая линия соответствует именно нано-

графиту, а не алмазной фазе. Это подтверждается и наличием сильной полосы 1574 – 1584 см^{-1} , поскольку как монокристаллический, так и пиролитический графит обладают пиком 1580 см^{-1} [51]. Оптическая спектроскопия в видимой и ближней УФ областях позволяет оценить работу выхода электрона из УНТ. Полученные спектры характеризуются интенсивным пиком, соответствующим энергии порядка 5.0 эВ, а также, несколькими менее интенсивными пиками меньшей энергии. Эти пики вероятно обусловлены дефектами структуры, природа которых пока не ясна. На рис. 3 приведен спектр поглощения УНТ при комнатной температуре. Для энергий выше 5.0 эВ наблюдается заметный спад интенсивности поглощения. Такие величины работы выхода у углеродных структур характерны и для графита, и для алмаза. Интерес представляет вопрос об агрегации УНВ в макроскопическом масштабах. В пространстве между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинами с зазором примерно 70 мкм была введена водная дисперсия УНТ, при этом торцы были закрыты для предотвращения испарения воды. В воду были добавлены те же сурфактанты и в той же концентрации, что использовались при приготовлении композита на основе бутадиен-стирольного латекса. Через пять суток наблюдалась полная адсорбция воды нановолокнами, которые, по мере поглощения воды, выстраивались в фигуру, имеющую выраженный фрактальный характер (рис. 4). В закрытом объеме на поверхности УНТ происходит интенсивная адсорбция воды (с сурфактантами) и одновременная организация УНТ в сложную разветвленную структуру. Для полимерных композитов довольно высокое содержание воды непосредственно на разветвленной поверхности углеродного остова должно иметь существенное значение.

4. ПОЛИМЕРЫ И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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. Латексы не дорогие материалы среди веществ, способных эффективно формировать матрицу для введения в нее наноуглерода и в итоге получать латексные краски, в рецептуре которых УНМ будет заменять или играть роль красителя.

Полипиррол, при всех описанных практических трудностях, представляет, теоретический

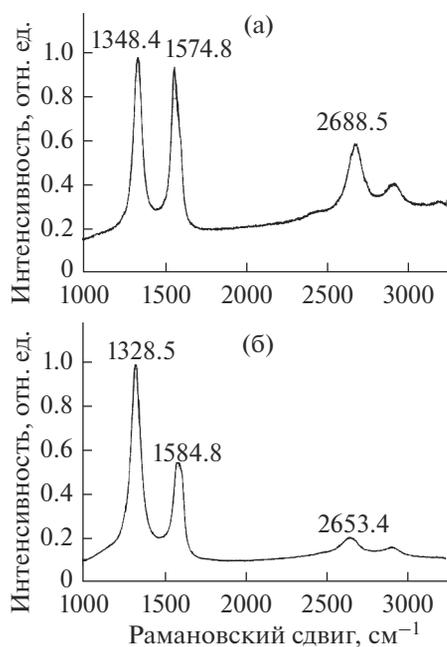


Рис. 2. Микрорамановская спектроскопия УНТ, дисперсия спектров при возбуждении (а) $\lambda = 0.514$ мкм, (б) $\lambda = 0.63$ мкм.

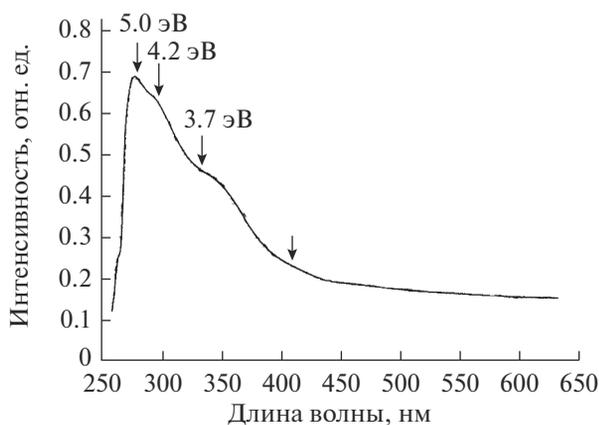


Рис. 3. Спектр поглощения УНТ.

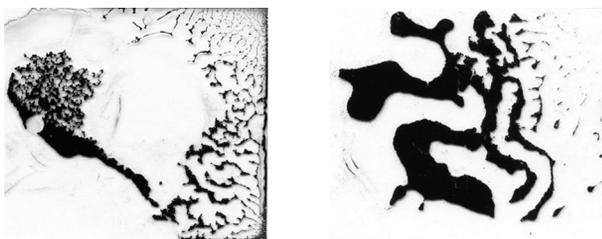


Рис. 4. Макроскопическая самоорганизация УНТ: размер кадра 29×25 мм. Слева – фронтальная размерность контура фрагмента.

интерес, позволяя глубже вскрыть природу взаимодействий полимера и УНМ, а 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 отвержденных эпоксидных смол.

Для приготовления композитов в качестве полимерных матриц использовались:

– *бутадиен-стирольный латекс*, приготовление композитов на его основе проводилось по технологии, применяющейся в современной лакокрасочной промышленности. В композит вводились УНМ, бутадиен-стирольный латекс, а также сурфактанты (поверхностно-активные вещества), коалесценты, гомогенизирующие получаемую смесь и пеногасители. Растворитель – вода, слои образуются при высушивании жидкой фазы.

– *растворимый полипиррол*, созданный по методике, описанной в [7]. Растворитель – хлороформ, получение твердой фазы производится при испарении растворителя, при комнатной температуре либо с нагреванием до $70\text{--}150^\circ\text{C}$.

– *поли(o-гидроксиамиды)*, синтезированы в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Получение твердой фазы осуществляется путем высушивания композитного лака при температуре 95°C . При термическом задубливании полимера вплоть до температуры 350°C происходит превращение поли(o-гидроксиамида) в полибензоксазол и, следовательно, кардинальное изменение физических свойств полимерной матрицы.

В качестве углерод-содержащего наполнителя использовались:

– карбоксилированные УНТ (КУНТ); Использование 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 вес. %.

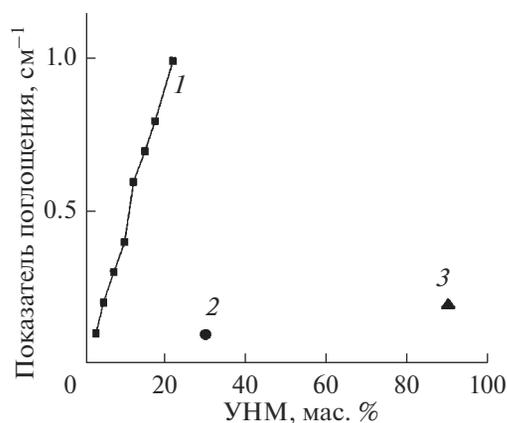


Рис. 5. Показатели поглощения защитных покрытий толщиной 200 мкм на основе модифицированных УНТ (1 – ПАНИ-УНТ, 2 – КУНТ, 3 – ЭФ-УНТ).

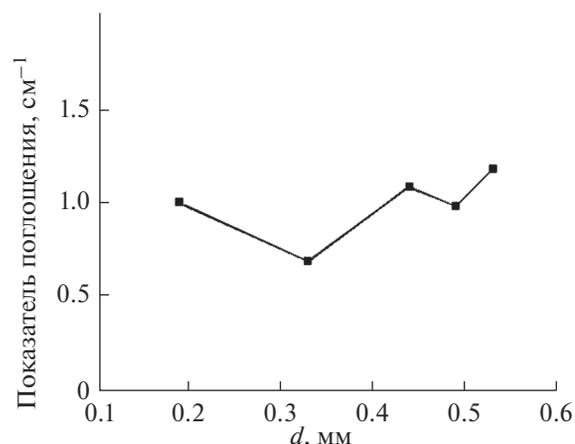


Рис. 6. Зависимость показателя поглощения от толщины защитного покрытия, концентрация ПАНИ-УНТ 22 мас. %.

– модифицированные полианилином УНТ (ПАНИ-УНТ); ПАНИ-УНТ (60% полианилина) представляет собой микродисперсный однородный порошок, удобный для введения в антикоррозийную красочную композицию, в которой кроме пленкообразователя (бутадиен-стирольный латекс) и антикоррозийного пигмента (фосфата цинка), входит только испытуемый образец, без посторонних наполнителей. Введение ПАНИ-УНТ в полимер приводит к быстрому росту вязкости композиции, что не позволило ввести более 22 вес. % этого порошка в полимерную композицию. При этом, содержание УНТ в готовом покрытии не превышало 8.8%.

– суперконцентрат УНТ в эпоксидных/феноформальдегидных смолах (ЭФ-УНТ); 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) – обычный 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 УНТ порядка 11%.

– шунгит (месторождения Карелии) как углеродсодержащий материал.

Слои, содержащие ПАНИ-УНТ, отличаются относительно высокой концентрацией и более однородным распределением УНТ по объему и ненулевой, хотя и низкой СВЧ поглощающей способностью (рис. 5, 6), что подтверждает необходимость повышения концентрации частиц УНТ в защитных покрытиях, если хотим добиться

значимых (с точки зрения практических применений) результатов [52].

На основе представленных модификаций УНТ (КУНТ, ЭФ-УНТ, ПАНИ-УНТ) заметного повышения концентрации углеродных наночастиц в конечных композитных слоях добиться не возможно по причине низкого начального содержания углеродных частиц в исходных компонентах.

Для сочетаний углеродного наполнителя и полимерной матрицы, которые не были отвергнуты, готовились серии композитов с различными долевыми соотношениями компонентов, что позволило в дальнейшем построить концентрационные зависимости ряда параметров композитных пленок.

5. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСУШЕННЫХ СЛОЕВ И СВЧ СВОЙСТВ

Неоднородность рельефа поверхности образцов исследовалась как на микроскопическом уровне, так и при статистическом усреднении по площади свыше 1 см². Высушенный композитный слой подвергался оптическому сканированию с высоким разрешением на площади в 4 см², затем для полученного массива графических данных вычислялся квадрат модуля двумерной производной значения яркости изображения (характеризующий относительную высоту рельефа) в каждой точке, и после чего усреднялся по всей площади с вычислением среднего арифметического и дисперсии. Для образцов УНМ в бутадиен-стирольном латексе этот параметр был определен как функция концентрации УНМ.

Исследование СВЧ поглощения и отражения от поверхности композитных слоев производилось на установке, в которой рабочая частота генератора варьировалась в диапазоне 38–43 ГГц,

излучатель имел щелевую конфигурацию, образец устанавливался в дальней зоне электромагнитной волны на подвижной консоли с электроприводом. Фиксация амплитуды прошедшей и отраженной волн осуществлялась с помощью двух рупорных антенн. Щелевой излучатель встроен в резонатор сложной конструкции, позволяющий обеспечить оптимальные условия формирования волны. Использовалась модуляция СВЧ сигнала прямоугольными импульсами с частотой следования 2–5 кГц и, соответственно, были применены частотно-селективные вольтметры Unipan, снабженные входами для синхросигнала, что обеспечивало повышенную стабильность их фазовых детекторов.

Пространственное перемещение образца относительно статично закрепленных излучателя и приемных антенн позволяет сканировать поверхность и, при надлежащей аналитической обработке, получать сведения об однородности пространственного распределения значений СВЧ поглощения и отражения по площади образца. Также эта методика позволяет давать и более точную оценку интегральных параметров, усредненных по всему образцу. Наличие автоматизированного привода, а также автоматизированного снятия показаний приборов и записи их в файл персонального компьютера, сопряженного с измерительной установкой, исключает необходимость присутствия оператора непосредственно при измерении, что существенно улучшает помехозащищенность системы, заметно уменьшает уровень шумов. Для цифровой фиксации измеряемых сигналов использовался АЦП производства National Instruments, управляемый программной моделью, созданной и работающей в среде LabView.

Описанная методика базируется на подходе, сформулированном и примененном в исследованиях [53, 54], где также показана и степень эффективности такого способа измерений в миллиметровом диапазоне.

Для изучения электрофизических свойств образцов была сформирована специализированная техническая и методическая база, ориентированная на учет всех специфических особенностей исследуемых композитов. Одним из важных моментов является разработка подложек с относительно сложным рисунком металлических контактов, на которые наносился и высушивался слой композита, после чего осуществлялось измерение электрофизических параметров. Все подложки выполнялись из стеклотекстолита, фольгированного медным слоем толщиной 40 мкм. Использовался литографический процесс, позволяющий разрешать параллельные изолированные контактные полоски шириной до 130 мкм и таким же расстоянием между собой. После вытравливания рисун-

ка контактов все подложки тщательно промывались этанолом, ацетоном и дистиллированной водой. В случае длительного хранения перед нанесением образцов медная поверхность восстанавливалась в 30% растворе HCl (либо кратковременно в водном растворе FeCl₃, поскольку на первых этапах взаимодействия CuO с FeCl₃ в водной среде, как известно, образуется HCl) с последующим промыванием в дистиллированной воде.

6. КИНЕТИКА ВЫСЫХАНИЯ, МОРФОЛОГИЯ И РЕЛЬЕФ СЛОЕВ КОМПОЗИТОВ

Кинетика высыхания слоя композита исследовалась тремя методами: контролем массы образца, то есть периодическим его взвешиванием; контролем проводимости по импульсной методике, предотвращающей электролизное разрушение сохнувшего слоя; и оптически, путем микрофотографирования высыхающего слоя.

На рис. 7 приведена временная зависимость изменения массы образца, обусловленная испарением воды. Отметим, что точка стабилизации массы образца на графике определена как место пересечения двух экспоненциальных асимптот, аппроксимирующих, соответственно, начальный и конечный участки кривой. С точки зрения механических свойств имеет смысл также учитывать момент визуального высыхания, когда вся поверхность образца перестает быть зеркально отражающей и, приобретает шероховатый рельеф, становится диффузно отражающей. Этот момент отвечает испарению воды только с поверхности слоя, но именно высохший поверхностный слой удерживает нижележащие внутренние слои, даже если те остаются полужидкими, от механических повреждений, а также от возможного их перетекания при перемещении и поворотах образца в пространстве.

Образование поверхностного слоя заметно затрудняет последующее испарение воды из нижележащих слоев, если таковая сохраняется. Поэтому появление поверхностного слоя должно сказаться на кинетике испарения, что, собственно, и наблюдается в отмеченной точке на приведенном рис. 7.

Аналогичная картина наблюдается и на временной зависимости электропроводности слоя. Соответствующий график приведен на рис. 8. Сравнивая эту зависимость с графиком на рис. 7, видим, что спад проводимости за время высыхания составил менее 3.8 раза, тогда как содержание воды уменьшилось по массе более чем в 6.5 раза. Из этого можно заключить, что вклад электролитической проводимости воды в общую проводимость высушенных покрытий может составлять не более 50–60%.

Дальнейшие опыты по удалению связанной воды (термическим и химическим способами) подтвердили, что уменьшение проводимости составляет не более 40–50%, в предположении сохранении структуры полимера и интерфейса на границе его с УНВ. Эти данные отвечают композиту с содержанием УНВТ 25–30% по массе в жидкой фазе и, возможно, не воспроизводятся в случае заметно меньших концентраций. Стабилизация проводимости, как и веса, соответствует визуальному высыханию слоя. Следует говорить о замедлении изменения проводимости, связанного с замедлением испарения воды, по причине формирования плотного высохшего поверхностного слоя. Примечательно, что моменты высыхания по весу и по проводимости хронологически почти совпадают.

Формирование поверхностного высушенного слоя отнюдь не означает, что морфология всего слоя оказывается окончательно сформированной, что видно из данных анализа микрорельефа сохнувшего слоя (рис. 9). Сопоставляя момент визуального высыхания слоя, совпадающего с точкой относительной стабилизации веса и электропроводности образца, видим, что микрорельеф продолжает формироваться и в течение заметного времени по достижении этой стадии. Во-первых, это может быть связано с процессом внутренней адсорбции воды; во-вторых, с дальнейшим, хотя и более медленным испарением ее из слоя; и, наконец, по причине возникновения механических напряжений под высохшим эластичным верхним слоем, вызывающих реорганизацию морфологической структуры. В целом, все эти процессы сопровождаются увеличением неоднородности рельефа, то есть, вопреки ожиданию формирования более гладкой поверхности благодаря эластичности высохшего латекса, напротив, кластеризация УНТ с образованием сети углеродных частиц, видимо, преобладает, и сложный разветвленный рисунок пронизывает весь образец. Примечательно, что такая картина является одним из основополагающих представлений теории перколяции о формировании так называемого бесконечного кластера, действительно, пронизывающего весь образец и формирующего скелет электропроводящей сети в толще диэлектрической среды.

Для высушенных слоев композитов с различными концентрациями УНВТ морфология поверхности наиболее разнообразна в масштабе 100 мкм–1 мм, куда попадают наиболее неоднородные участки формирующегося рельефа. Кроме того, концентрационная зависимость морфологии слоев нелинейна и даже немонотонна, с выраженным экстремумом в средней части. Для исследования были созданы две серии композитов на основе УНТ и бутадиев-стирольного латекса; в каждой из них концентрация УНТ менялась от 8 до 35% по массе в жидкой фазе; серии от-

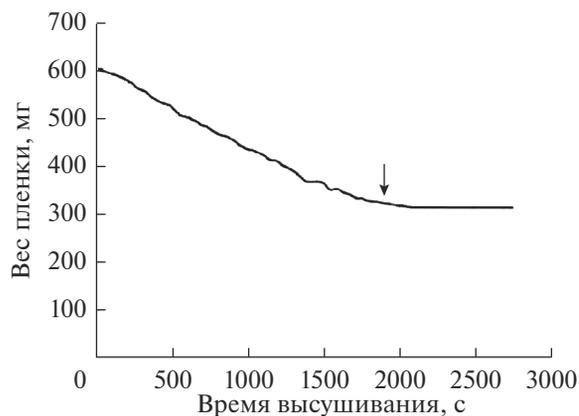


Рис. 7. Изменение веса образца в процессе высыхания.

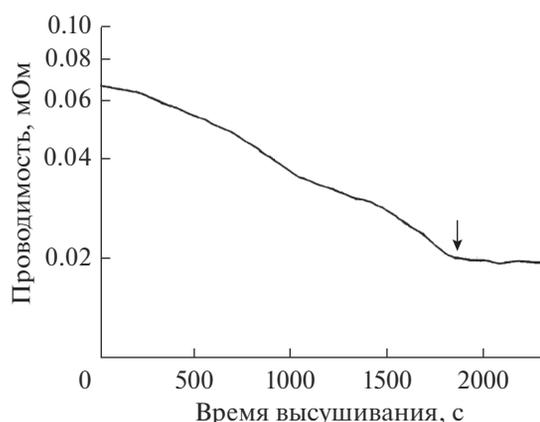


Рис. 8. Изменение проводимости образца в процессе высыхания.

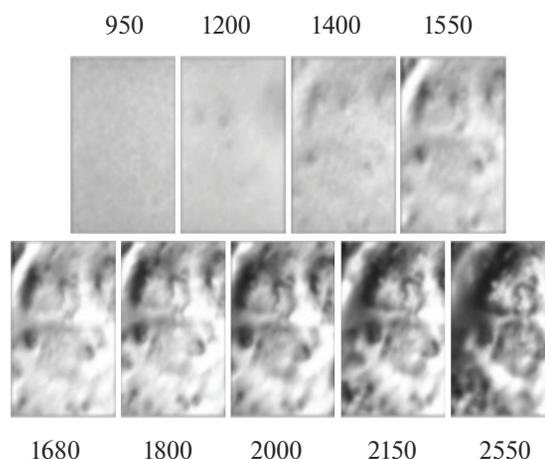


Рис. 9. Формирование рельефа высушиваемого слоя композита на основе УНТ (размер кадра 75 × 100 мкм, время отсчитывается от момента нанесения жидкого слоя в с).

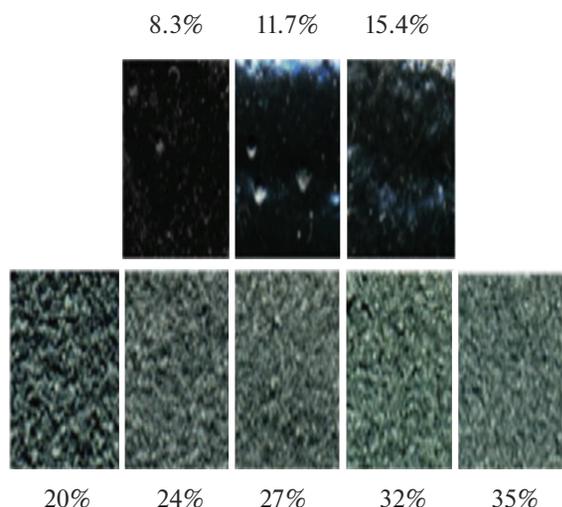


Рис. 10. Рельеф высушенных слоев композита (размер кадра 8×6 мм, указаны концентрации УНТ, мас. % в жидкой фазе).

личались соотношением содержания УНВТ и воды (без учета воды в латексе), которое поддерживалось постоянным для каждой серии. На рис. 10 приведены фотографии поверхностей образцов высушенных композитных слоев.

Четко видно появление сильно неоднородного рельефа вблизи концентрации 15–20% по массе в жидкой фазе. Это может быть объяснено как переход частиц УНТ от состояния с равномерным распределением по объему образца к сильно кластеризованной сети отдельных островков, разделенных разветвленными “долинами”. По мере увеличения концентрации УНТ пространство долин постепенно начинает заполняться частицами, вероятно, не присоединившимся к “островкам”, таким образом, средний рельеф становится более однородным.

Переход от однородной системы к сильно текстурированной происходит в весьма узком диапазоне концентраций и носит скачкообразный характер. Вероятно, фрактальная размерность наноуглеродной сети при этом так же скачкообразно должна уменьшиться, соответствуя переходу от неупорядоченной трехмерной совокупности “островков” к разветвленной двумерной сети.

Причина скачкообразного изменения размерности на настоящий момент однозначно не установлена, однако нужно заметить, что характерный размер оптически различимых неоднородностей слоя, соответствующего концентрации УНТ в 20%, составляет от 120 до 300 мкм, что сравнимо с толщиной самого слоя. Однако если бы имело место простое увеличение “островков” агрегированных УНТ с ростом концентрации, переход от 3D к 2D структуре совершался бы более плавно, а не скачкообразно. Должен существовать некото-

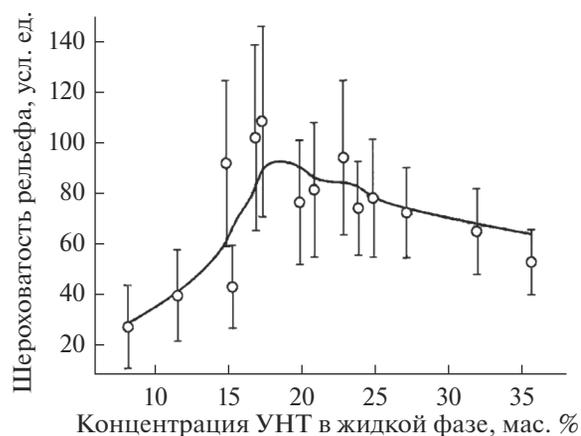


Рис. 11. Концентрационная зависимость неоднородности рельефа композита УНТ в бутадиен-стирольном латексе.

рый порог, при достижении которого процесс кластеризации УНТ, видимо, существенно меняет свой характер.

Показанные выше разнообразные проявления агломерации и самоорганизации УНТ играют здесь принципиально важную роль. Именно динамическое равновесие самоорганизации и энтропийного “сглаживания” (обусловленного, например, броуновским движением в жидкости, а также механическими напряжениями в слое при испарении растворителя) даже при малом нарушении приводит к заметному изменению свойств получаемых композитных слоев. Однако, не имея адекватной числовой модели, трудно обоснованно судить, насколько резкость наблюдаемого перехода может отвечать смещению баланса между вкладами самоорганизации и энтропии.

Видно, что в интервале 15–20% поверхность из гладкой превращается в сильно шероховатую с характерным размером неоднородностей 150–500 мкм, средняя величина которых медленно уменьшается с дальнейшим ростом концентрации. Расширив количество исследованных образцов и применив методику, описанную в разделе (методики исследования высушенных слоев и СВЧ свойств), были получены значения, соответствующие интенсивности рельефа, а также значение статистической дисперсии параметра рельефа по площади каждого из образцов. Обе величины представлены на графике как функция концентрации УНТ, причем средние значения рельефа даны как экспериментальные точки, а значения дисперсии как соответствующие погрешности измерения (рис. 11).

Для большего числа образцов зависимость имеет больший статистический разброс; тем не менее, выраженный скачкообразный переход и здесь вполне отвечает тому, что было заметно ви-

зуально на рис. 10, тем более, что и экспериментальные точки вблизи концентрации 15–18% не занимают промежуточных значений, полученных усреднением и сглаживанием.

7. ПРОВОДИМОСТЬ И СВЧ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ТАУНИТ-М И ШУНГИТА

На рис. 12 приведен график концентрационной зависимости проводимости образцов, измененной на малом постоянном токе [55, 56]. Концентрации здесь заданы в массовых процентах по твердой фазе.

Отметим, что явно выбивающиеся из общей тенденции точки, соответствующие пониженной проводимости в области концентраций 43–52%, проверены неоднократно и на различных образцах, равно как и прочие точки, подозрительные на то, что они являются артефактами.

Минимум этой зависимости соответствует концентрации, при которой происходит резкое изменение морфологии слоев, шероховатости рельефа, СВЧ свойств. Примечательно, что если показатели рельефа меняются на десятки процентов, то проводимость меняется на несколько порядков. Это позволяет допустить экспоненциальную зависимость проводимости от пространственных характеристик проводящей структуры, вблизи критической концентрации. Подобная зависимость, насколько известно, имеет место в модели прыжковой проводимости. Однако более последовательное объяснение обнаруженной зависимости можно дать, исходя из представлений теории перколяции. Явление перколяции (перехода изолятор-проводник) для таких композитных гетерогенных сред трудно описать в рамках строгой теории на основе выполненных многочисленных экспериментальных исследований, в частности для полимеров с добавками углеродных нанотрубок, графена, черного углерода (английское название “blackcarbon”), нано- и микрочастиц металлов

Поскольку в перколяционной модели нет зависимости от природы частиц и природы матричного изолятора, можно применять ее для большинства полимеров, наполненных порошкообразными материалами, типа “black carbon” (BC) и др.

Известно, что как частицы BC так и других наполнителей диспергируются в матрице в виде сгустков разных размеров и различной геометрической формы, изменяющихся в зависимости от степени насыщения наполнителем. Следовательно, и пороговая проводимость будет зависеть от этих характеристик наполнителя. В общем случае как объемные концентрации наполнителя, харак-

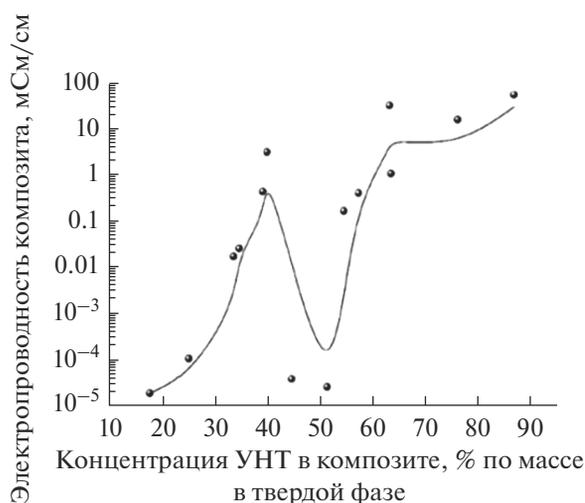


Рис. 12. Концентрационная зависимость электропроводности композита УНТ в бутадииен-стирольном латексе.

терные перколяционному пределу, так и ширина перехода изолятор-проводник определяются размерами агрегатов частиц, геометрией и ориентацией (положением) частиц в матрице. Согласно этой теории, вблизи порога протекания проводимость растет как:

$$\sigma = \sigma_0 (x - x_c)^t, \text{ при } x \geq x_c,$$

$$\sigma = 0, \text{ при } x < x_c,$$

где σ_0 – проводимость при 100% концентрации проводящей фазы (в нашем случае это УНТ), то есть при $x = 1$; x_c – критическая концентрация, соответствующая порогу протекания, t – критический индекс проводимости.

Известно, что для двумерной системы $x_c = 0.5$, для трехмерной – $x_c = 0.16$ [57, 158]. Если перестроить рис. 12 в линейных координатах, то те точки, в которых должны начинаться ветви степенной зависимости, аппроксимирующие соответствующие участки экспериментальной кривой, будут отвечать значениям 15–20 и 45–50%, или значениям $x_c = 0.15$ –0.20 и 0.45–0.50. Если предположение о равномерном распределении частиц УНТ в объеме образца при малых концентрациях и их кластеризации в крупные “островки” при достижении критической концентрации перевести на язык терминов теории перколяции, то следует говорить о трехмерной системе, переходящей в упорядоченную сеть островков во всех трех измерениях, сопоставимых с толщиной слоя, следовательно, ограниченных по локализации в одном направлении, а значит, двумерно организованных.

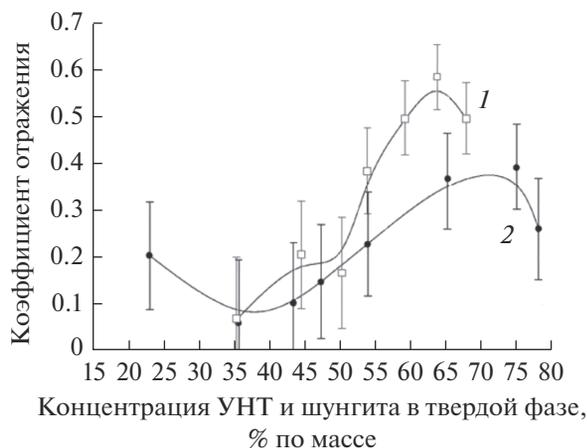


Рис. 13. СВЧ отражение композитными пленками на основе УНТ (1) и шунгита (2) в бутадиев-стирольном латексе.

Тем самым, минимум проводимости при концентрации ок. 50% в твердой фазе может быть объяснен переходом от трехмерной к двумерной организации системы, т.е. переходом к той стадии роста кластеров УНТ в слое, при котором их средний размер достигает по порядку величины толщины слоя.

Теоретической модели этого явления в литературе не найдено. Поэтому предлагаемая трактовка могла бы служить отправной точкой для более подробного изучения наблюдаемого эффекта. Тем не менее, теория перколяции не дает ответа на вопрос о характере механизма, вызывающего настолько резкое изменение размерности системы УНТ–полимер. Равно как и экспоненциальная зависимость проводимости от размерных параметров более тяготеет к основным закономерностям теории прыжковой проводимости, как отмечалось выше. Однако, основные положения этой теории, базирующиеся на квантово-механической модели, подробно разработанной для полупроводниковых и чистых полимерных систем, не могут быть непосредственно перенесены на наш случай. Вероятно, основное значение имеют расстояния не между отдельными УНТ, а между соседними макрокластерами, которые на много порядков превышают характерные дистанции туннелирования электронов. Поэтому внешняя схожесть зависимостей, тем не менее, вряд ли может описываться уравнениями, полученными для систем принципиально иной структуры.

Интерес к СВЧ свойствам УНМ вполне закономерен, в первую очередь, по причине высокого СВЧ поглощения в макроскопическом графите. Для оценки свойств композитов на основе УНТ мы сравнили их с аналогичными композитами на

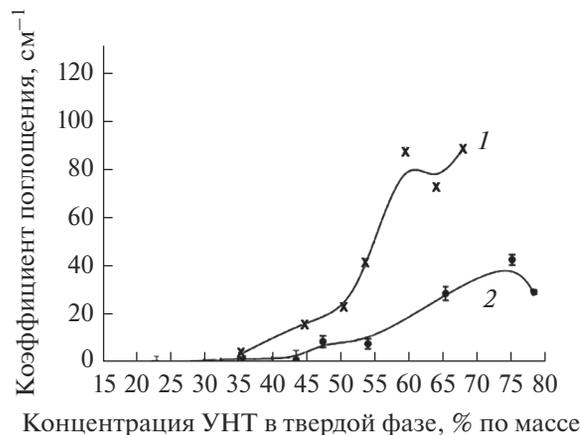


Рис. 14. СВЧ поглощение композитными пленками на основе УНТ (1) и шунгита (2) в бутадиев-стирольном латексе.

основе шунгита — минерала, состоящего не менее чем на 30% из углерода, не имеющего наноструктуры. Кроме того, оксиды алюминия, кремния и прочие соединения, обычные для подобных горных пород, также вносят свой вклад в поглощение микроволнового излучения.

На рис. 13 приведены значения коэффициента СВЧ отражения от образцов УНТ и шунгита в бутадиев-стирольном латексе, на рис. 14 — данные СВЧ поглощения соответствующих композитов. Отметим, что шкала концентраций пересчитана в массовые проценты по твердой фазе. Вследствие этого критическая концентрация, соответствовавшая резкому изменению характера рельефа, то есть 16–18% по массе в жидкой фазе, соответствует концентрации 45–55% по массе в твердой фазе, что получается пересчетом массовых долей после вычета вклада воды.

Кривые, на рис. 13 и 14 соответствующие композиту УНТ в поли(бутадиев-стироле), имеют не сильно выраженные, но все же заметные точки перегиба, как по отражению, так и по поглощению при концентрации, близкой к критической. Для композита на основе шунгита этот эффект не наблюдается. Это показывает, что морфология композитных пленок влияет на их СВЧ параметры, несмотря на то, что пространственный параметр неоднородности рельефа всех образцов составляет менее 5% от длины волны СВЧ излучения. Это значит, что морфология влияет на СВЧ свойства не прямо, но опосредованно, например, модулируя высокочастотную проводимость, которая, в свою очередь, отражается на показателе поглощения. Вероятно изменение морфологии свидетельствует об изменении структуры композита за счет кристалличности полимера.

Для образцов на основе шунгита примечательно уменьшение показателя поглощения для наивысшей концентрации, что повторяется на концентрационной зависимости электропроводности на постоянном токе этих композитов. Для композитов на основе УНТ концентрационная зависимость электропроводности на постоянном токе отличается от хода шунгитовых зависимостей, как СВЧ отражения, так и СВЧ поглощения, а значит, и высокочастотной проводимости. Единственным общим моментом в этих зависимостях остается только более или менее выраженное наличие критической концентрации на уровне 15–20% по массе в жидкой фазе или 45–50% по массе в твердой фазе.

Полученные данные по СВЧ поглощению композитных защитных покрытий представляют интерес с точки зрения разнообразных практических приложений. В первую очередь, это средства индивидуальной и коллективной защиты от СВЧ излучения.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы жидкофазные композитные лакокрасочные материалы на основе углеродных материалов и органического полимера бутадиен-стирольной латекс. Композиты позволяют наносить СВЧ защитные покрытия традиционными лакокрасочными методами. Для получения эффективных радиозащитных покрытий необходимо добиваться максимального содержания углеродных наноматериалов в композитах. Можно использовать в качестве защитного покрытия композит с 80–90%ным содержанием углеродных наночастиц в бутадиен-стирольном латексе.

Электропроводность композитных пленок характеризуется сложной зависимостью проводимости от концентрации УНТ, что требует отдельного изучения и адекватной интерпретации в рамках фундаментальной физики электропроводящих полимерных систем. В узком диапазоне концентраций обнаружен эффект стохастического “переключения”, выражающийся в скачкообразных изменениях проводимости образцов. В практическом отношении это может представлять интерес в сенсорных устройствах, системах защиты информации.

Особенный практический интерес вызывают радиопоглощающие свойства изучаемых композитов. одно из перспективных направлений – защита от СВЧ излучения как персонала, работающего с микроволновой техникой, так и разнообразных радиоэлектронных устройств. Сложная зависимость морфологии композитных слоев от концентрации в них УНМ позволяет в широких

пределах управлять их электрическими и радиопоглощающими свойствами, поэтому, имея лишь два исходных компонента – УНМ и пленкообразующий полимер – можно создавать серии композитов с заметно различающимися параметрами. Особый интерес представляют композиты для радиозащитных покрытий, где в качестве полимера используется фторопластовый лак, куда также можно вводить до 95% УНТ.

Работа выполнена в рамках проекта, реализованного в соответствии постановлением Правительства РФ № 218 (договор 02025310123) проекта РФФИ № 18-29-1912119.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубаренко К.С. // Апробация. 2015. № 2. С. 171–173.
2. Михайлин Ю.А. // Научные основы технологии. Т. 2. 2015. С. 488.
3. Смирнова С.А. // Конструкции из композитных материалов. 2016. № 1. С. 41–50.
4. Белоус А.И. // Космическая электроника. 2015. С. 488.
5. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенин Х.М. // УФН. 2015. Т. 85. № 3. С. 225–270.
6. Bell R., Payne M.C., Mostofi A.A. // Phys. Rev. 2014. В 89. Р. 145426.
7. Panazzi G.J. et al. // Phys. Chem. 2013. С 117. Р. 8020–8027.
8. Grimaldi C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. Р. 223114.
9. Babaev A.A., Aliev A.M., Khokhlov P.P., Nickolaev Yu.A., Terukov E.I., Freidin A.B., Filippov R.A., Fillipov A.K. // Thermophysical And Electrophysical Properties Of Composite Films Based On Multi-Layer Graphene And Modified Hydrocarbon Multi-Wall Nanotubes // Grafene Sceince Handbook: Size-Dependet Properties, Boca Raton, Florida, USA 2016. V. 5. P. 505.
10. 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. № 2. С. 404–409.
11. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. // Сборник трудов 9 Международной конференции. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. 2014, 7–10 июля, Санкт-Петербург. С. 43–45.
12. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. // Труды 17 Международного междисциплинарного симпозиума Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-17, Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный) Выпуск 17. Т. 1. С. 13–16, 2014.
13. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К. // VIII международной научно-технической конференции “Микро- и нанотехнологии в электронике”, 30 мая–4 июня, Нальчик 2016 г. С. 262–265.

14. *Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Arslanov T.R., Filippov A.K., Terukov E.I.* // International Journal of Modern Physics and Applications. 2015. V. 1. № 2. P. 39–44.
15. *Arslanov T.R., Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Terukhov E.I., Filippov A.K.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 20. P. 203103.
16. *Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Сборник трудов 9 Международной конференции. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. 2014, 7–10 июля, Санкт-Петербург. С. 46–48.
17. *Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Труды 17 Международного междисциплинарного симпозиума Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-17, Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный) Выпуск 17. Т. 1. С. 10–12. 2014.
18. *Арсланов Т.Р., Бабаев А.А., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 6. С. 841–844.
19. *Бабаев А.А., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Арсланов Т.Р., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Сборник материалов Международной конференции “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов” 10–13 ноября 2015 г., Москва ИНЕТ РАН. С. 551–553.
20. *Бабаев А.А., Арсланов Т.Р., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Труды VIII международной научно-технической конференции “Микро- и нанотехнологии в электронике” 30 мая–4 июня, Нальчик 2016 г. С. 386–389.
21. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 513–517.
22. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 5. С. 676–678.
23. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Труды 6 Международного междисциплинарного симпозиума “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. 16–21 сентября 2016, Нальчик. Ростов-на-Дону-пос. Южный. С. 36.
24. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Сборник трудов Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” 4–7 июля 2016 г., Санкт-Петербург. С. 47–49.
25. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Известия высших учебных заведений (физика). 2017. Т. 60. № 2. С. 27–30.
26. *Makeiff D.A., Huber T., Safille P.* // Defence R&D Canada- Atlantic, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2004-124. 2005. P. 20.
27. *Алексюк Г.П., Шаманин В.В., Бирюлин Ю.Ф., Теруков Е.И., Ткачев А.Г., Негров В.Л.* Пат. РФ. № 2325417. 2008. Бюл. № 15.
28. *Рудая Л.И., Шаманин В.В., Бирюлин Ю.Ф., Теруков Е.И., Ткачев А.Г., Климова Н.В., Курдыбайло Д.С., Марфичев А.Ю.* Пат. РФ. № 2373246. 2009. Бюл. № 32.
29. *Dupuis A.C.* // Progress in Materials Science 2005. V. 50. P. 929.
30. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены // Учебное пособие–М. Логос. 2006. С. 376.
31. *Resasco D.E., Kitiyanan R., Harwell J.H., Alvarez W.* // United States Patent Application 20020165091. 2002. Int. Class BOIJ 023/88.
32. *Resasco D.E., Kitiyanan R., Harwell J.H., Alvarez W.* // United States Patent Application 20080107588. 2008. Int. Class DOIF 9/12 20060101 DOIF 009/12.
33. *Moy D., Chishti A.* // United States Patent Application 20010014307/ 2001. DOIF 009/12.
34. *Flahaut E., Paigney A., Laurent Ch., Marliere Ch., Cyastel F., Rousset A.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 3803.
35. *Ma J., Moy D.* // United States Patent Application 2008. Int. Class. COIB 13/00 20060101, COIB 013/00, COIB 13/14 20060101, COIB 13/14.
36. *Resasco D.E.* // United States Patent Application 20060057055 2006 Int. Class. DOIF 9/12 20060101, DOIF 009/12, BOIJ 21/18 20060101, BOIJ 021/18.
37. *Zyang Q., Qian W., Wen Q., Liu Y., Wang D., Wei F.* // Carbon 2007. V. 45. P. 1645.
38. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Ткачев М.А.* // Патент 2009140251/04. 2009. С. 18.
39. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Иванова И.В.* // Патент 2010124595/04. 2010. С. 8.
40. *Тимофеева В.А., Соловьева А.Б., Ерина Н.А., Рожков С.С., Кедрин Н.Ф., Зархина Т.С., Нецадина Л.Ф., Рожкова Н.Н.* // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск 2006. С. 145–155.
41. *Глебова Ю.А.* // Автореферат канд. хим. наук. Казань 2016. С. 24.
42. *Нурмухаметова А.Н.* // Автореферат канд. хим. наук. Казань 2012. С. 20.
43. *Княченко Е.А.* // Автореферат канд. хим. наук. Казань 2012. С. 20.
44. *Абдуллин М.З.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 11. С. 118.
45. *Галиханов М.Ф., Каримов И.Ф.* // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 661.
46. *Шаганов О.Г., Янов В.В., Зенитова Л.А.* Вестник Казанского технологического университета. 2016. № 15. Т. 19. С. 113.
47. *Алексеев А.Г., Штагер Е.А., Козырев С.В.* // Физические основы технологии Stealth. СПб.: ВВМ. 2007. С. 138.
48. *Золотухин И.В., Голев И.М., Маркова А.С., Панин Ю.В., Соколов Ю.В., Ткачев А.Г., Негров В.Л.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. С. 28.
49. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* // ЖТФ. 2010. Т. 90. С. 430.

50. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* // Вестник Дагестанского государственного университета. 2019. Т. 34. Вып. 1. С. 7.
51. *Андреев В.Д., Начальная Т.А., Созин Ю.И., Семенович В.А., Гончаро А.Ф., Габрусенок Е.В.* // Труды I международного семинара по алмазным пленкам. М. 1991. С. 18.
52. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 416.
53. *Tselik V., Prikhod K., Ragutis A., Vengalis B.* // Tech. Phys. Lett. 1993. Т. 19. № 12. С. 120.
54. *Мастеров М.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 5. С. 31.
55. *Теруков Е.И., Бабаев А.А., Ткачев А.Г., Жилина Д.В.* // ЖТФ. 2018. Т. 99. С. 1075.
56. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* Сб. трудов Российской конф. С-Петербург. 2019. С. 188.
57. *Равич Ю.И., Немов С.А.* // Изд-во СПбГТУ. 1995. С. 14.
58. *Демьшев С.В., Косичкин Ю.В., Ларчев В.И., Ляпин А.Г., Попова С.В., Скроцкая Г.Г., Случанко Н.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 573.