

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

На правах рукописи
Урванов Сергей Алексеевич

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОСТРУКТУРАМИ

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация на соискание
ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Мордкович В.З.

Троицк, Москва - 2016

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор	11
2. Экспериментальная часть.....	47
2.1. Материалы.....	47
2.2. Приборы и методы исследования	50
2.2.1. Комплексный термический анализ.....	50
2.2.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ).....	50
2.2.3. Установка для механических испытаний	52
2.2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	52
2.2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	53
2.2.6. Методика измерения прочностных характеристик модифицированного углеродного волокна	55
3. Модифицирование углеродного волокна углеродными наноструктурами.....	58
3.1. Метод модифицирование углеродного волокна фуллеренами	58
3.2. Исследования образцов углеродных волокон, модифицированных фуллеренами.....	64
3.2.1. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС	64
3.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ)	70
3.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия).....	77
3.2.4. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	80
3.3. Влияние модифицирования углеродного волокна фуллеренами на прочностные характеристики.....	82
3.4. Модифицирование углеродного волокна углеродными нанотрубками.....	84
3.4.1. Выбор и оптимизация условий модификации УВ углеродными нанотрубками.	84
3.4.2. Метод пропитки углеродных материалов раствором соли металла-катализатора	86
3.4.3. Методы с применением защитного слоя оксида алюминия	90

3.4.5. Оптимизация условий модификации УВ углеродными нанотрубками. Осаждение катализатора из газовой фазы.....	100
3.4.6. Процесс модифицирования УВ нанотрубками	100
3.4.7. Изучение влияния температуры процесса CVD получения УНТ	102
3.4.8. Влияние способа нанесения катализатора на процесс CVD получения УНТ....	106
4. Композиционные материалы на основе модифицированного углеродного волокна	120
4.1. Композиционные материалы с использованием эпоксидных матриц.....	120
4.1.1. Изготовление образцов КМ.....	120
4.1.2. Фрактография образцов КМ на основе МУВ методом РЭМ.....	120
4.2. Композиционные материалы с использованием эластомерных матриц.....	122
4.2.1. Применение натурального каучука для создания композиционного материала на основе углеродного волокна.....	122
4.2.2. Применение силиконов для создания композита на основе углеродного волокна	126
4.2.3. Применение полиуретана для создания композитов на основе углеродного волокна	127
4.2.4. Механические свойства композиционных материалов с использованием эластомерных матриц.....	129
4.2.5. Фрактография образцов КМ на основе МУВ углеродными нанотрубками методом РЭМ.....	131
4.2.6. Влияние модификации УНТ на теплофизические свойства КМ.....	132
4.2.7. Сила межфазного сдвига	133
5. Заключение	136
Основные результаты и выводы	139
Литература	142

Введение

Актуальность темы исследования

Высокопрочные армированные композиционные материалы (КМ), которые в настоящее время производятся промышленностью в России и за рубежом, имеют серьезные ограничения физико-механических и иных полезных свойств, вызванные как хрупкостью и недостаточной стойкостью традиционных эпоксидных связующих, так и слабой адгезией между армирующим волокном (УВ) и связующим. Кроме того, КМ для ответственных применений, например, для аэрокосмической области, требуют очень дорогих (в 3-10 раз дороже рядовых марок) специальных марок волокна.

Получение КМ, преодолевающих эти недостатки, очень актуально и может не только улучшить ситуацию в традиционных областях применения, но и открыть новые отрасли, как, например, общее судостроение и строительство. Углеродные нановолокна/нанотрубки и углеродные волокна (УВ) обладают выдающимися прочностными характеристиками наряду с низким удельным весом и относительной термической и химической стойкостью.

Градации углеродных волокон и сравнение свойств волокон между собой и другими материалами представлены на рис. 1[1]¹:

¹ Мордкович В.З. Химическая промышленность сегодня, №2, 2003

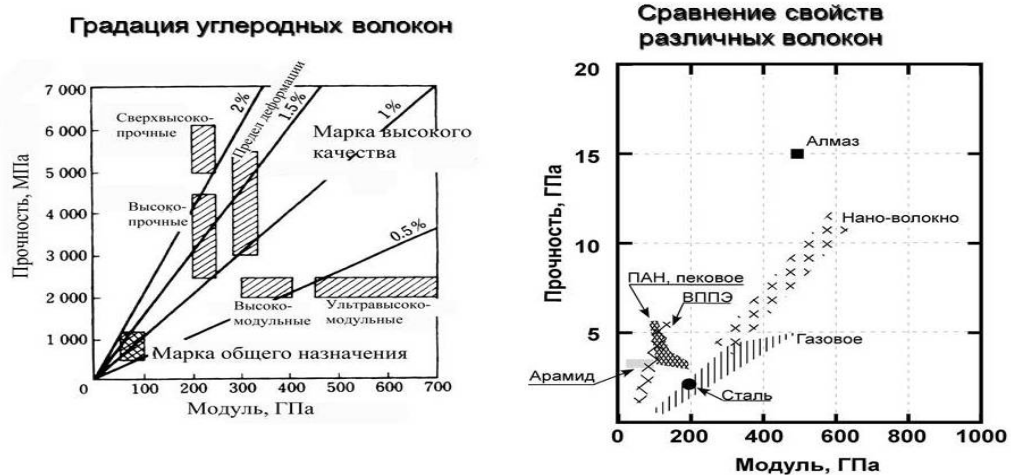


Рис. 1. Разнообразие углеродных волокон и их свойства в зависимости способа получения [1]

Армированные композиты аэрокосмического и судостроительного класса дорогостоящие, необходимость замены их на более дешевую альтернативу актуальна. Углеродные нанотрубки и эластомеры являются дешевыми в производстве материалами, поэтому замена углеродного композита аэрокосмического и судостроительного класса на рядовые углеродные композиты является перспективной, коммерчески привлекательной задачей. Модификация углеродных волокон фуллеренами и нанотрубками повышает сцепление/адгезию между армирующим волокном и связующим, благодаря чему модификация дешевого волокна может дать композит, не уступающий по свойствам композиту на дорогом специальном волокне.

Композиционные материалы на основе углеродных волокон находят широкое применение в многих сферах: от производства спортивного инвентаря, до деталей автомобильной, судостроительной, авиа- и космической промышленности. По этой причине разработка и совершенствование как самих КМ, так и их компонентов являются актуальными. Существует ряд методов по улучшению характеристик КМ. Эти методы можно разделить по следующим основным направлениям:

предварительное модифицирование наполнителя (волокна), модифицирование связующего (полимерной матрицы) и разработка процесса изготовления материала.

Существует ряд методов предобработки УВ, однако большинство из них связаны с разрушением поверхностных слоев волокна физическими или химическими методами. Модифицирование УВ углеродными наноструктурами, одновременно может повлиять положительно как на свойства самих волокон, так и свойства КМ, поэтому исследования и разработки в данной области представляют интерес. Более того использование модифицированных волокон позволит расширить круг применимых полимеров.

Несмотря на то, что УВ используются в промышленности уже несколько десятилетий, до сих пор реализация их потенциала является трудной задачей. Получаемые в промышленности УВ, как правило, имеют дефекты в своей структуре, чего крайне трудно избежать при многостадийном процессе, в результате которого и формируется структура конечного УВ. В этой связи исследования, посвященные постобработке УВ, обладают непосредственной практической значимостью. Перспективным здесь выглядит использование фуллеренов, которые, во-первых, обладают высоким «средством» к графитовой поверхности в связи с химически сходной природой, во-вторых, фуллерены вступают в реакцию полимеризации и теоретически способны химически связываться с графитом.

В последнее десятилетие появилось множество работ по модифицированию УВ углеродными нанотрубками (УНТ). Основным методом, используемым при этом, является каталитическое химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD). Несмотря на то, что процесс получения УНТ изучается в течение последних двадцати лет, многие проблемы, в том числе влияющие на

модифицирование УВ, до сих пор недостаточно исследованы, в результате итоги такого модифицирования трудно прогнозируются.

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

Цель и задачи диссертации

Анализ литературы показывает, что использование углеродных нанотрубок в качестве модификатора положительно влияет на адгезионную составляющую между углеродным волокном и различными полимерными матрицами. В работе исследован данный тип модификатора и влияние его на свойства получаемых композиционных материалов на основе эластомеров.

Таким образом, в работе поставлена следующая цель.

Цель диссертационного исследования: модифицирование углеродных волокон углеродными наноструктурами и исследование влияния данного модифицирования как на свойства УВ, так и на свойства КМ на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. разработка методики нанесения и последующей иммобилизации фуллерена C_{60} на поверхности УВ;
2. оптимизация способа модифицирования УВ углеродными нанотрубками;
3. исследование микроструктуры поверхности и свойств модифицированных волокон;

4. изготовление и испытание образцов КМ с последующим изучением границы «полимер-волокно»;
5. исследование влияния модификаций на физические свойства КМ.

Научная новизна

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

Впервые предложен способ и разработана методика нанесения и иммобилизации фуллерена на жгуты УВ, включающая в себя пропитку жгутов раствором фуллерена и фотополимеризацию лазерным излучением с длиной волны 514 нм. Впервые показано, что фуллерен C_{60} способен связываться с поверхностью углеродного материала, значительно меняя свойства последнего.

Разработан оригинальный метод модифицирования УВ УНТ. Впервые для данной модификации применили нанесение слоя из водного золя на основе $Al(OH)_3$.

Впервые изучено влияние модификации УВ углеродными нанотрубками на межфазный контакт с эластичными матрицами: натуральным каучуком, полиуретаном и силиконом. Разработана оригинальная методика для измерения энергии межфазного контакта для КМ с эластичной матрицей.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты по модификации углеродного волокна фуллеренами позволят использовать данный тип модификации для улучшения получаемых в промышленности низкопрочных углеродных волокон. Получены сведения об условиях получения модифицированных УВ являются заделом для разработки КМ на основе дешевых

УВ. Разработанный способ модификации УВ фуллеренами позволяет улучшить их физикомеханические характеристики. В то время, как модификация углеродных волокон УНТ приводит к увеличению адгезии на границе волокно-полимер в композиционных материалах, что позволяет создавать углепластики, устойчивые к расслоению при нагрузках. Модификация УВ фуллеренами приводит к повышению прочности самих УВ, в то время как модификация УНТ повышает сцепление/адгезию между армирующим волокном и связующим, благодаря чему модификация дешевого волокна может дать композит, не уступающий по свойствам композиту на дорогом специальном волокне.

Разработанные методы модификации углеродного волокна углеродными нанотрубками позволят получать композиционные материалы с повышенной стойкостью к расслоению.

Разработанные композиционные материалы на основе углеродного волокна и эластомеров обладают значительной трещино- и влагостойкостью по сравнению с классическими композитами на основе эпоксидных смол и могут расширить область применения композиционных материалов на основе углеродного волокна.

На защиту выносятся следующие положения и результаты

- Метод модификации УВ фуллереном C_{60} .
- Метод модификации УВ углеродными нанотрубками, включая предварительную подготовку и условия синтеза.
- Результаты исследования свойств УВ после модификации.
- Результаты исследования влияния модификации на границу «матрица-наполнитель» в КМ.

Апробация работы и публикации

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

1. Литературный обзор

1.1. Углеродное волокно

Углеродное волокно (УВ) представляет собой химически чистый материал, состоящий на 99,9% из углеродных нитей диаметром 6-10 мкм [2]. Оно является уникальным материалом, совмещающим в себе крайне высокие величины прочности на разрыв ($\sigma \approx 5-6$ ГПа) [3] и модуля упругости ($E \approx 400-550$ ГПа) [3], и в то же время обладающим низкой плотностью ($\rho \approx 1.6-1.9$ г/см³) и химической инертностью.

Причиной как высокого модуля упругости, так и высокой предельной прочности на разрыв УВ является чрезвычайно высокая энергия взаимодействия атомов углерода в плоскости атомных слоев сравнимая с алмазной: около 7,8 эВ/атом[3].

Модуль упругости промышленного волокна является стабильной характеристикой, так как определяется конечной температурой термообработки и степенью вытяжки исходного полимера, а в случае получения УВ еще и карбонизацией полимерного волокна. В свою очередь реальная прочность волокна зависит от трещин и других структурных дефектов. Поэтому стабильные прочностные характеристики является трудной задачей, которую в промышленности решают с помощью получения гомогенного и чистого полимерного сырья.

Для получения углеродных волокон существует целый ряд углеродных прекурсоров. К ним относятся нефтяные пеки, гидратцеллюлоза и её производные, а также сополимеры на основе полиакрилонитрила (ПАН).

Процесс получения углеродных волокон из полиакрилонитрила является многостадийным. Однако можно выделить несколько основных этапов: формование нитей из предельного раствора, окислительная стабилизация

(низкотемпературный пиролиз) при температурах 200°C - 400°C и карбонизация при температурах 800°C - 1500°C. Для некоторых марок волокна дополнительно проводят процесс графитации, т.е. перевод большей части аморфного углерода в волокне в графитоподобные кластеры. Варьируя упорядоченность структуры исходных волокон и условия высокотемпературной обработки (карбонизации или графитации), можно регулировать степень ориентации и кристалличность УВ, а также их физико-механические свойства.

УВ на основе ПАН-волокон имеют более высокие значения прочности и модуля, в сравнении с волокнами, полученными из других прекурсоров. В зависимости от значений прочности и модуля упругости волокна подразделяют на высокомодульные и высокопрочные.

Композиционные материалы

Основной областью применения УВ является изготовление композиционных материалов (КМ). В сочетании с полимерными, керамическими или металлическими матрицами (связующими) получают композиционные материалы с различными механическими характеристиками.

Армированные пластики, так ещё называют композиционные материалы в промышленности, широко используют в авиационной и спортивной технике, судостроении и автомобилестроении.

Следует отметить, что при сопоставимых величинах прочности и жесткости известных конструкционных материалов важным преимуществом армированных пластиков является крайне низкая плотность. Например, величина предельной прочности на разрыв алюминия составляет 80-100 МПа, а предельная прочность углепластика на основе УВ равна 150-300 ГПа, в то же время масса детали будет на 40-50% меньше, что играет важную роль при изготовлении деталей самолетов [4].

На свойства полученных композиционных материалов также существенное влияние оказывает полимерная матрица. Полимерные матрицы для композиционных материалов подразделяются на термопласты (способные обратимо переходить при нагревании в высокоэластичное, либо вязкотекучее состояние) и реактопласты (переработка которых в изделия сопровождается необратимой химической реакцией). Типичные представители термопластов: полиэтилены, поликарбонаты, полиэфирэфиркетоны; типичные представители реактопластов: эпоксидные и фенолформальдегидные смолы. Как правило, на основе термопластов обычно изготавливают композиционные материалы дисперсионно-наполненные, то есть наполняют измельченным УВ, равномерно распределенным в полимере. Композиты на основе реактопластов чаще являются армированными, то есть наполненными длинными непрерывными волокнами. Исследований по использованию эластомеров в качестве полимерной матрицы композиционных материалов очень мало. В таких работах [5] речь чаще идет о дисперсионно-наполненных композиционных материалах (компаундах), которые содержат измельченные углеродные волокна.

Полимерная матрица прежде всего придает материалу структурную целостность. На конечные характеристики композита сильное влияние оказывают химическая структура полимера, его макроскопические свойства и условия отверждения. Также существенное влияние оказывают характеристики границы раздела волокно – матрица (адгезионная составляющая). Для передачи нагрузки от матрицы к волокну адгезия должна быть достаточно большой. Но в то же время не должна быть излишне большой (касается жестких матриц), так как в противном случае волокна не отслаиваются от матрицы, снижается энергия разрушения, и композит оказывается хрупким [2,4,5].

К волокнам, используемым в композиционных материалах с различными матрицами предъявляются совершенно различные требования. В композиционных материалах с полимерными матрицами должны использоваться волокна, имеющие высокую жесткость, малую плотность и высокую прочность при растяжении, сжатии и сдвиге [2].

Существуют ряд способов по увеличению адгезионной составляющей. Большая часть методов посвящена различным методам обработки УВ, направленной на увеличение активной поверхности, прививании функциональных групп (функционализации), создании точечных дефектов и т.п. Наиболее часто применимыми являются методы окислительной обработки: плазмохимической, кислотнo-щелочной и других [4,6]. Например, авторы [7] наблюдали увеличение прочности адгезионного взаимодействия в 1,5 – 3 раза после обработки предварительно отмытых волокон в поле низкотемпературной высокочастотной плазмы (плазмохимическая модификация). Как правило, к серьезным недостаткам подобных методов можно отнести существенное понижение прочности углеродных волокон в связи с возникновением большого числа дефектов на поверхности монофиламентов. Поэтому одним из перспективных и изучаемых в последние годы эффективных способов регулирования (увеличения) адгезионной прочности является модифицирование УВ различными наноструктурами. Модифицирование позволяет уменьшить остаточные напряжения на границе раздела, улучшить смачивание связующим поверхности волокна и регулировать механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы [8]. В литературе есть множество примеров [9], в которых исследуют влияние углеродных нанотрубок в роли модификатора для увеличения энергии межфазного взаимодействия. К примеру, модификация углеродными нанотрубками в работе [10] увеличила энергию межфазного взаимодействия до 470%.

Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) известны давно [11,12] и представляют собой протяженные цилиндрические структуры диаметром 1-100 нм. Стенки УНТ могут содержать от одного до нескольких отдельных слоев углерода, состоящих из правильных шестиугольников с атомами углерода в вершинах. Окончание нанотрубки представляет собой полусферу, в которой вместе с гексагонами имеются по шесть пентагонов. Изгибы УНТ обусловлены наличием в структуре пентагонов и гептагонов на боковой поверхности.

Механические и термические свойства УНТ являются уникальными и определяются несколькими факторами: высокой прочностью углерод-углеродных связей, рекордно большой плотностью упаковки атомов, отсутствием или малой плотностью дефектов структуры. Модуль упругости зависит от их диаметра, хиральности и дефектности и достигает 1,25 ТПа [6]. Однослойные нанотрубки характеризуются высоким значением коэффициента теплопроводности (при 100К достигает 37, при комнатной около 3) [6]. Эти значения соответствуют теплопроводности алмаза и превосходят её, но отличается тем, что проявляются лишь в направлении вдоль оси нанотрубки. В зависимости от структуры нанотрубки могут быть проводниками или изоляторами. Известно, что угол закручивания нанотрубки определяет её электрические свойства. И углеродные нанотрубки могут обладать баллистической проводимостью, т.е. независимую от длины резистора, площади его поперечного сечения и не сопровождающуюся выделением теплоты. По этой причине УНТ называют квантовыми резисторами [6].

Существует несколько основных способов получения углеродных нанотрубок [2,4,13]:

- расщепление в электрической дуге графитовых электродов в атмосфере инертного газа (как правило, гелия или аргона);

- лазерная абляция;
- химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ или chemical vapor deposition - CVD)

При модификации УВ, используемых в композиционных материалах, в основном используют метод CVD (рис. 2), выращивая УНТ на поверхности УВ, пропитанного катализатором (Fe, Ni, Co и др.) и покрытого защитным слоем (например, оксидом алюминия, оксидом кремния и др.) в специальных реакторах. Условия синтеза могут быть различны (используемые газы, скорости потоков, температура печи, время синтеза и др.) [12].

Так как синтез наноструктуры – это сложный многомолекулярный процесс, на него влияет множество различных факторов.

Список параметров, влияющих на рост УНТ[12]:

- концентрация необходимых для синтеза реагентов;
- время синтеза;
- тип катализатора;
- давление в реакторе;
- геометрическая форма реактора;
- температура синтеза;
- скорости потоков газа и их соотношения между собой;
- положение образца в печи.

Механические и теплофизические свойства композиционных материалов после модификации

Модификация композиционных материалов УНТ приводит к изменению итоговых различных механических свойств. В работе [9] энергия межфазного контакта УВ с УНТ – полимер увеличилась на 175%. К примеру, в работе [14] после модификации жесткость (модуль упругости) вырос на 15-20%, а прочность на разрыв незначительна упала на 14%. Также незначительное падение прочности на 10% и увеличение адгезии на 94% после модификации УВ нанотрубками в композиционных материалах наблюдается в работе [15]. Подобные изменения механических свойств композиционных материалов определяются именно наполнителем, в данном случае УВ, модифицированным УНТ. Стоит отметить, что механические характеристики отдельного полимера, используемого без УВ или без УВ+УНТ, отличаются от последних на порядки, в меньшую сторону.

Практически все данные по исследованию теплопроводности КМ свидетельствуют об увеличении теплопроводности при добавлении УНТ [16]. Авторы [17] изучили, как на теплопроводность влияют УНТ. Образцы с 1 вес.% неочищенных УНТ показали увеличение теплопроводности при 40 К в 705 раз, и в 1,25 раза при комнатной температуре [17].

Модификация углеродного волокна нанотрубками

Для придания углеродным волокнам особых свойств и специфической активности в зависимости от их дальнейшего применения проводят обработку поверхности углеродного волокна или их модификацию различными способами [18,19,20,21]: путём окисления в газовой или жидкой фазах [20], электрохимическим окислением, обработкой плазмой, «физическое» и «химическое» активирование поверхности [21] и т.д. Часто проводят и физическую и химическую модификацию исходных углеродных волокон [22,23] одновременно, например, дополнительная термообработка углеродных материалов с последующей

химической (электрохимической) обработкой - окислением азотной кислотой, щелочной обработкой или импрегнированием химически активными веществами.

Так, при армировании углеродными волокнами полимеров проводят обработку поверхности волокна с целью повышения адгезии. Такая обработка представляет собой обычно слабое окисление поверхности волокон, не снижающее их прочностных характеристик. Традиционно окисление осуществляют в жидкости электролитическим методом.

Адгезия на границе раздела фаз углеродное волокно–полимерная матрица определяется следующими факторами:

- (1) механическое зацепление, обусловленное проникновением полимера в микро-, мезо- и макропоры на поверхности углеродного волокна;
- (2) химические связи на границе раздела фаз;
- (3) поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Наибольший вклад в силу адгезионного взаимодействия вносят факторы (1) и (2). Образование химических связей в системе углеродное волокно–полимерная матрица определяется химически активными функциональными группами на поверхности углеродного волокна. В реальном случае при обработке поверхности увеличивается число кислотных функциональных групп и повышается прочность материала в целом. При использовании высокомодульных углеродных волокон адгезия на границе раздела фаз определяется преимущественно механическим зацеплением вследствие шероховатости поверхности углеродных волокон этого типа [19].

При армировании углеродными волокнами металлов необходимо повышать смачиваемость углеродного волокна жидкими сплавами на основе Al и других металлов. Для этого на поверхность углеродных волокон методом химического осаждения в газовой фазе наносят тонкую пленку TiB (восстанавливая газовую смесь $TiCl_4 + BCl_3$ парами Zn при температуре $700^\circ C$), затем, не допуская контакта

с воздухом, волокна покрывают расплавленным металлом.

Высокотемпературной активацией в среде водяного пара или CO_2 при 600-1000°C получают углеродные волокнистые материалы с высокими адсорбционными свойствами: объемом сорбирующего пространства 0,3-0,9 $\text{см}^3/\text{г}$ и активной поверхностью 500-2000 $\text{м}^2/\text{г}$. Обработкой углеродных волокнистых материалов окислителями (нитраты), концентрированными растворами кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) и другими реагентами получают катионообменники. Аминированием углеродных волокнистых материалов с предварительным хлорированием или без него в парах аммиака или пиридина при нагревании получают анионообменники [24].

Углеродные волокна также подвергаются дополнительной обработке, которая представляет собой обработку поверхности волокна и нанесение замасливателей. Эта операция позволяет повысить совместимость углеродного волокна со связующим и облегчает переработку волокон. В качестве покрытий применяются поливиниловый спирт, эпоксидные смолы, полиимиды и другие материалы. Основной целью нанесения покрытий является улучшение связи волокон со связующим, поскольку именно этот фактор в значительной степени определяет механические свойства материалов на основе углеродных волокон, в особенности — сдвиговую прочность композитов. Наиболее эффективной технологией нанесения покрытий на волокна (как в отношении влияния на свойства композита, так и в отношении стоимости) является жидкостная окислительная обработка. Работы в направлении поиска методов повышения связи углеродного волокна со связующим продолжаются и в настоящее время [25].

Импрегнирование углеродных волокон химически активными веществами осуществляется пропиткой волокнистых материалов целым рядом солей, то есть введением в исходные волокна или активированные углеродные волокна солей различных металлов (Pt, Ir, Pd, Cr, V, Ag, Mn, Cu, Co, Ni, Fe и др.) и восстановлением

последних при термической обработке получают металлсодержащие углеволокнистые материалы с высокой каталитической активностью [19]. Подбор этих солей, инклюдирование нано- и микрочастиц металлов является сложным способом модифицирования, при этом нано- и микрочастицы металлов являются и катализаторами, и одновременно в ряде случаев увеличивают сорбционную способность углеродного материала.

В настоящее время для улучшения механических свойств углеродных волокон и композитов на их основе исследуются различные подходы, в том числе и выращивание на поверхности углеродного волокна других углеродных структур, например, углеродных нанотрубок или нановолокон. Такая модификация поверхности приводит к изменению свойств, например, существенно улучшается межфазный контакт на границе матрица – волокно в композите [26], увеличиваются механические свойства получаемого волокна [27, 28], существенно возрастает гидрофобность волокна [29] и т.д. При этом, однако, некоторые исследователи отмечают ухудшение механических свойств в зависимости от условий нанесения наноструктур на поверхность волокна [29, 30], например, значительное влияние оказывает температура газофазного осаждения, наличие на поверхности аппрета и т.д.

Модификация поверхности приводит к изменению свойств, в первую очередь, существенно улучшается межфазный контакт на границе матрица – волокно в композите [31, 32, 33, 34, 35, 36] (рис. 2), причем в отдельных случаях энергия межфазного взаимодействия может возрастать на 470% [23]. Модификация также приводит к изменению механических свойств получаемого УВ [30, 37, 38], существенно возрастает его гидрофобность [39], площадь активной поверхности [40] и т.д. Практически во всех изученных работах по теме исследования для модифицирования УВ углеродными нанотрубками используют метод CVD.

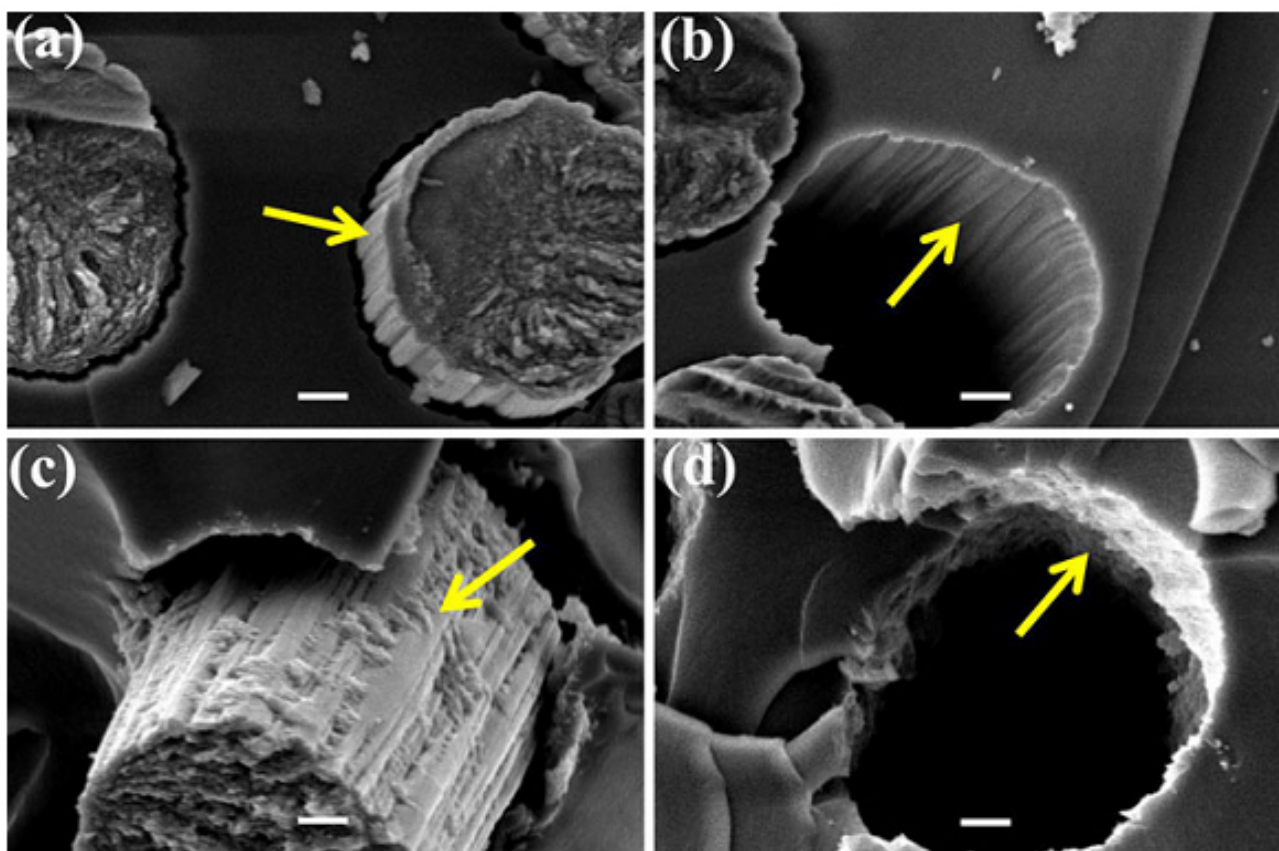


Рис. 2. РЭМ-изображения области разрушения композиционного материала «УВ/эпоксидная смола» на основе: (а) и (b) исходного УВ; (с) и (d) модифицированного УНТ [30]. Размер шкалы 1 мкм.

Стоит подчеркнуть, что модифицирование поверхности при помощи УНТ можно проводить не только на УВ: ряд исследований посвящен модификации с помощью УНТ керамических волокон [41, 42, 43, 44], при этом в композиционных материалах на основе модифицированных таким образом волокон повышалась энергия межфазного контакта в некоторых случаях на 348%. В работе [45] авторы модифицировали УНТ кварцевые волокна, но в данном случае энергия межфазного взаимодействия повысилась лишь на 15%.

УВ превосходят по физикомеханическим характеристикам керамические и

стеклянные волокна, однако при использовании в качестве подложки УВ, волокна могут разрушаться в процессе образования УНТ за счет взаимодействия частиц катализатора с углеродом волокна.

Многие исследователи отмечают ухудшение механических свойств в зависимости от условий нанесения наноструктур на поверхность волокна [31, 35, 42-46].

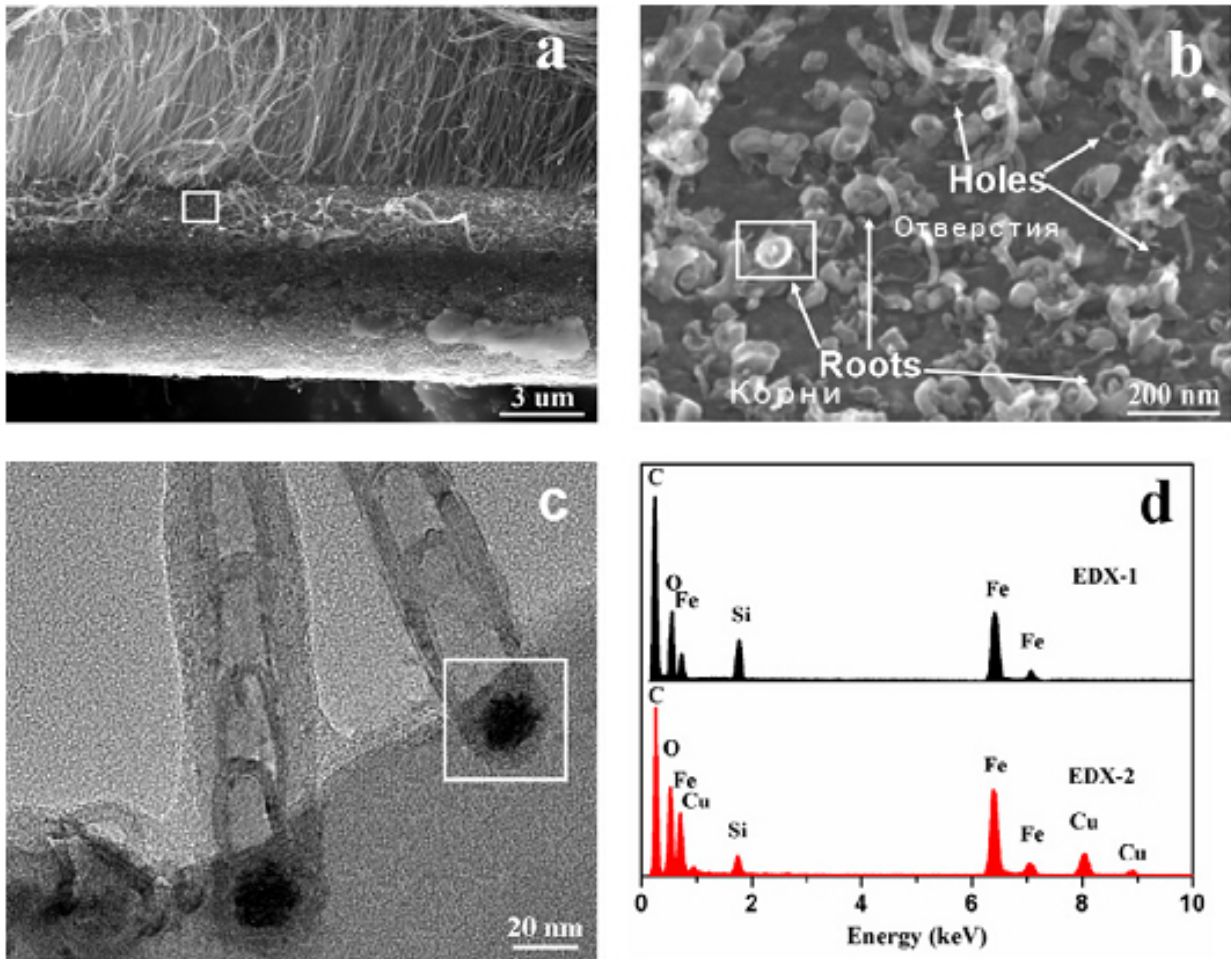


Рис. 3 «Корневой» механизм образования УНТ: (а) РЭМ изображение поверхности УВ после удаления части УНТ; (б) увеличенное изображение области, отмеченной на (а) белым квадратом; стрелки указывают на «корни» УНТ и отверстия в поверхности УВ;

(с) полученное на просвечивающем электронном микроскопе изображение среза образца УВ, модифицированного УНТ, в КМ с эпоксидной смолой;
 (d) энергодисперсионный элементный анализ областей отмеченных на (b) (спектр черного цвета) и (с) (спектр красного цвета) [35].

Значительное влияние оказывает температура газофазного осаждения, наличие на поверхности аппарата и т.д. [46]. Влияние условий модифицирования на газофазное осаждение нанотрубок на УВ подробно исследованы в работах [30, 31, 34, 35, 42, 47, 48, 49, 50, 51, 52,]. Влияние температуры на процесс образования нанотрубок на волокнах подробно изучено в работах [30, 34, 35, 42, 43, 45, 46].

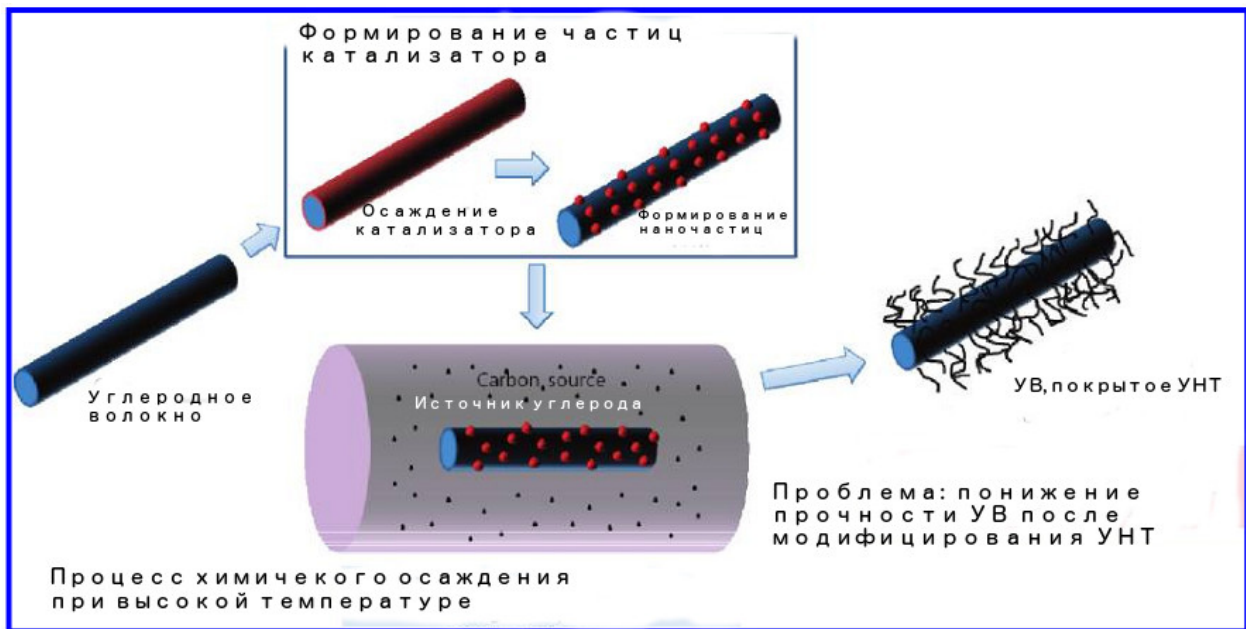


Рис. 4. Схематическая диаграмма каталитического получения УНТ методом CVD на поверхности УВ [50].

Авторы работы [47] отмечают, что при обработке волокна с нанесёнными частицами никеля значительная деградация волокна заметна уже при 800-900°C, а в работе [34] показано, что при 500°C на волокне образуются только углеродные слои, в то же время в работе [42] отмечается, что ниже температуры 723°C (точка образования эвтектоида на диаграмме железо-углерод) нанотрубки

образовываются медленно, но ухудшения механических свойств волокна не происходит. Также в работе [51] указано, что при температурах выше 850°C при использовании в качестве катализатора железа происходит увеличение пористости образца вследствие его перекристаллизации.

Следует отметить, что температура влияет не только на изменение свойств самого волокна, но и на продукты, получаемые при газофазном осаждении на УВ. Так в работе [48] показано, что при газофазном разложении этана с использованием частиц Ni на УВ, полученном из ПАН-волокна, при температуре 650°C происходит рост филаментного углеродного депозита, тогда как выше этой температуры частицы катализатора начинают зауглероживаться, что приводит к уменьшению образования филаментного углерода и преимущественному образованию сферического аморфного углерода. Однако следует подчеркнуть, что для каждого углеводородного прекурсора имеются свои границы образования УНТ [48]. Например, использование смеси 91,5 % метана, 6,7 % этана и 1,8 % пропана расширяет температурный диапазон образования УНТ по сравнению с чистым этаном. Ещё более широкого диапазона температур образования УНТ удаётся добиться разбавлением газовой смеси водородом [48]. Также авторы [48] отмечают, что при добавлении водорода при одинаковых условиях увеличивается доля УНТ в депозите.

В работе [53] показано, что на углеродных нановолокнах при нанесении металлического железа методом магнетронного напыления нанотрубки не образуются при газофазном осаждении ацетилена в интервале температур от 650 до 800°C, тогда как использование никеля приводит к росту нанотрубок. По предположению авторов, такое протекание процесса связано с различной растворимостью углерода – в железе он растворяется лучше, чем в никеле.

С другой стороны, согласно [34], на железе при низкой температуре

образуется аморфный углерод, тогда как при высокой температуре частицы металла реагируют с подложкой и перестают служить активаторами образования УНТ. При этом температурный интервал для образования нанотрубок на углеродном волокне с использованием в качестве катализатора железа и в качестве источника углерода метана является 650-800°C [34]. Концентрация катализатора также влияет на соотношение УНТ/аморфный углерод. Так в работе [54] показано, что при больших концентрациях катализатора на волокне (в исследуемом случае - кобальте), частицы металла агломерируются, образуя крупные частицы, которые не являются активными центрами образования УНТ, а приводят к образованию аморфного углерода. Также при сравнении одних и тех же условий, показано, что использование кобальта приводит к более равномерно распределённым нанотрубкам, чем железо и никель [20].

В работе [42] исследовано влияние аппрета на свойства получаемых волокон с нанесёнными УНТ, где показано, что при получении УНТ при 800°C у волокон с аппретом понижается прочность на разрыв, тогда как при использовании волокна без аппрета эта величина практически не изменяется.

В литературе описано несколько способов получения на поверхности углеродных волокон углеродных нанотрубок или нановолокон. Существуют работы, в которых модифицирование поверхности УВ нанотрубками происходит без применения метода CVD, а с использованием, например, электрофореза [34]. В работе указано, что прочность и модуль такого волокна возросли по сравнению с исходным на 16% и 41% соответственно, однако увеличить энергию межфазного взаимодействия удалось лишь на 68 %, что заметно ниже энергии межфазового взаимодействия в композиционных материалах на основе УВ, модифицированного УНТ методом CVD. Авторы [30] функционализировали УНТ и готовили коллоидный раствор на их основе, затем в этот раствор погружали УВ, поверхность

которого была предварительно обработана кислотой. В результате, при приложении потенциала к УВ нанотрубки осаждались на поверхности УВ и «фиксировались» с помощью активных групп. Использование такого приема позволило авторам избежать возможных потерь в механической прочности. Но в большинстве случаев для образования УНТ на поверхности углеродного волокна используют процесс CVD и поэтому необходимо наличие катализатора.

Часто катализатором для данного процесса являются переходные металлы подгруппы железа: железо, кобальт или никель. В литературе описаны методы, когда частицы катализатора предварительно наносили на поверхность методом физического осаждения из газовой фазы, например, магнетронным распылением [47, 55], методом осаждения с использованием электронного пучка [56], методом термического напыления [57], электрохимическим осаждением [51], предварительной пропиткой волокна раствором соли металла [28, 35, 46, 50, 51, 58] или суспензией наночастиц металла [27, 34] и т.д.

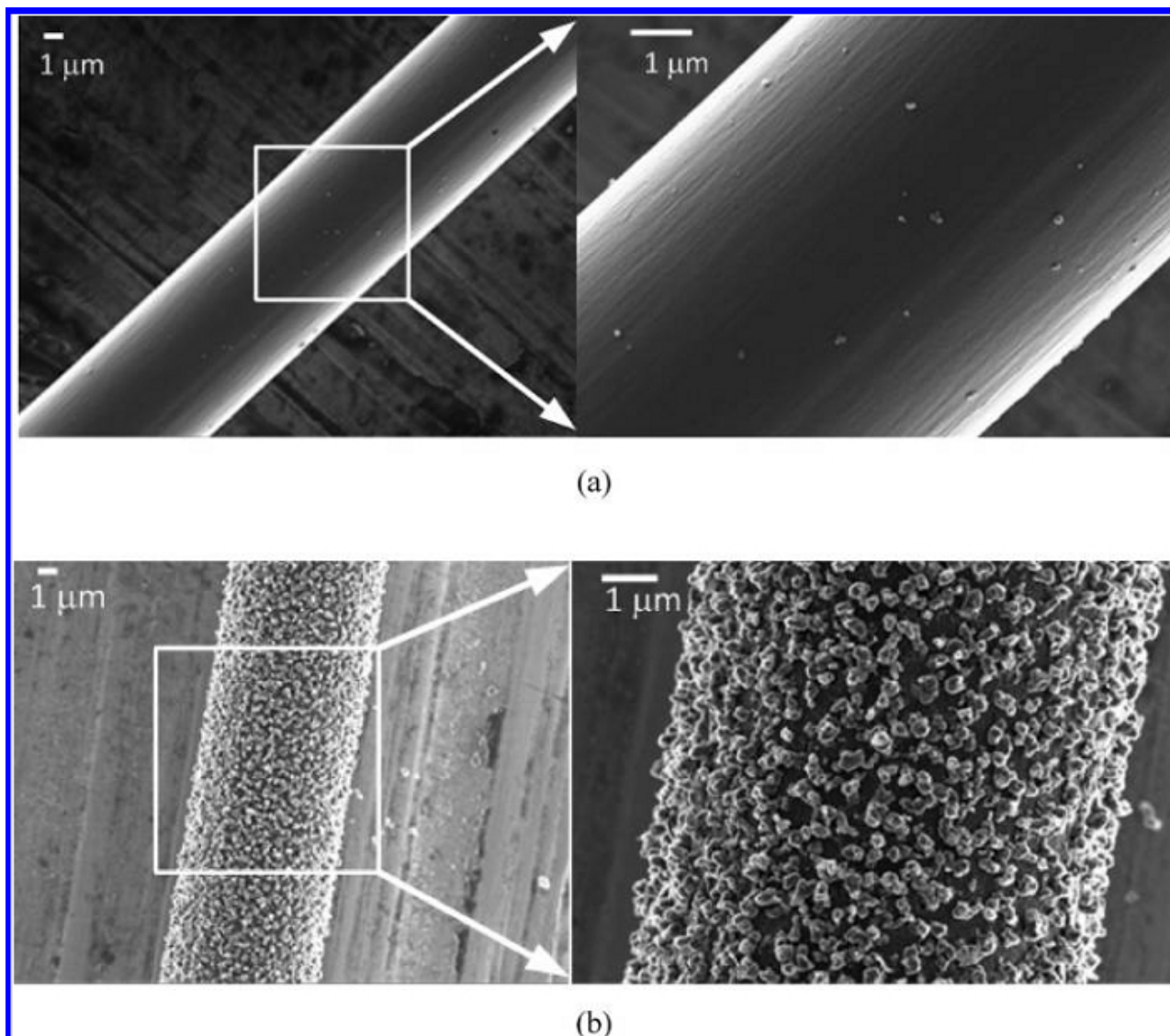


Рис. 5. Морфология поверхности УВ: (а) после нанесения частиц катализатора напылением; б) после образования углеродных наноструктур [50].

Также описаны методы, когда получение УНТ на поверхности волокна осуществляется без предварительного нанесения катализатора на поверхность, а при постоянном поступлении летучего соединения металла-катализатора в процессе газофазного осаждения трубок [59, 60]. Однако в работе [61] указывается, что в отсутствие водорода, образование УНТ происходит в малой степени, как и с использованием в качестве катализатора ферроцена при его постоянном поступлении в реактор без предварительной пропитки волокна солью железа или

тем же ферроценом, так и при одной пропитке волокна без постоянного поступления ферроцена из газовой фазы.

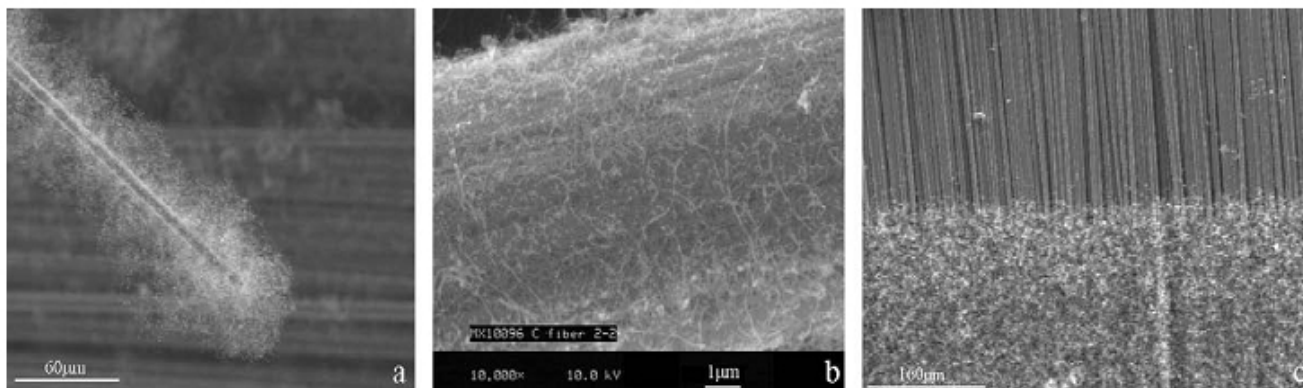


Рис. 6. РЭМ-изображения УВ, покрытого УНТ: (a,b) одиночный филамент УВ; (c) пучок УВ, частично покрытого УНТ при использовании маски при нанесении катализатора напылением [62].

Существенное значение имеет то, что метод осаждения катализатора влияет на распределение и плотность получаемых УНТ. Так, в работе [34] при одинаковых условиях получения УНТ при магнетронном распылении катализатора получают более плотное покрытие из УНТ, вследствие более равномерного распределения металла, чем при электрохимическом осаждении металлического железа с пошаговой развёрткой потенциала.

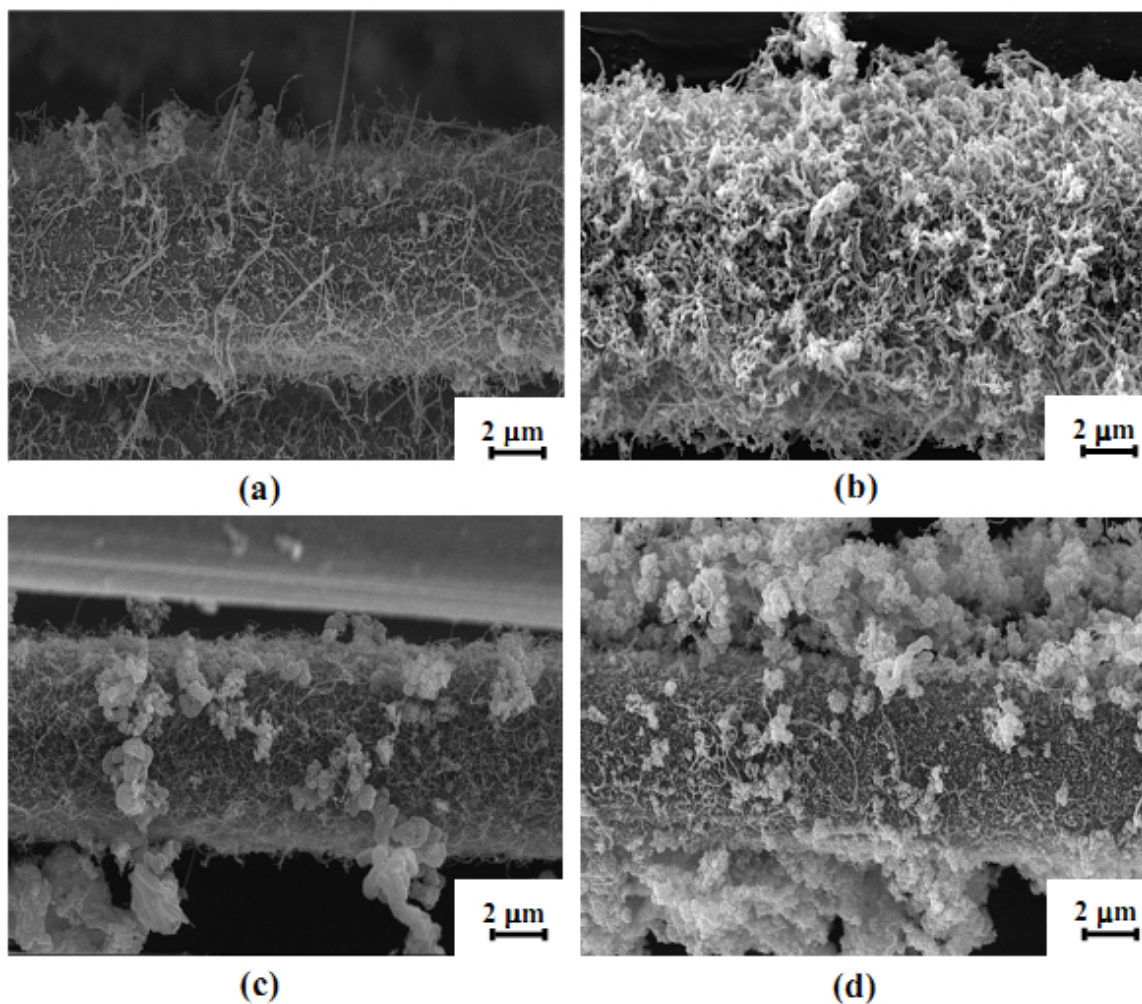


Рис. 7. РЭМ-изображения филамента УВ с УНТ, полученными на катализаторе осажденном из газовой фазы при разных условиях: а) поток водорода 100 мл/мин, температура 800°C; б) поток водорода 300 мл/мин, температура 800°C; в) поток водорода 100 мл/мин, температура 800°C; г) поток водорода 300 мл/мин, температура 900°C [60].

Следует отметить, что размер частицы катализатора определяет диаметр и природу УНТ. Так, на частицах железа больше 5-6 нм не происходит рост одностенных нанотрубок [63]. При больших размерах частиц, образуются МУНТ, причем диаметр частицы катализатора определяет внешний диаметр УНТ [64].

Такая прямая зависимость диаметра МУНТ от диаметра частицы катализатора наблюдается, по крайней мере, до 220 нм [63]. Стоит, однако, отметить, что некоторые авторы [63] филаментные образования с диаметром более 100 нм называют не МУНТ, а нановолокнами. Стоит отметить, что слишком большие частицы не приводят к образованию филаментного углерода (нанотрубок или нановолокон), а зауглероживаются и образуют аморфный углерод [54].

Получение частиц железа нанометрового размера при осаждении солей и комплексов на поверхность субстрата с последующим восстановлением описано в работах [35, 54]. В работах [35, 54] волокно пропитывается солью железа (например, нитратом), который затем разлагается и восстанавливается в токе водорода. Другой способ нанесения частиц железа для получения УНТ предложен в работе [62]. В роли прекурсора для получения нанометровых размеров железа выступает ферритин – природный глобулярный железосодержащий белковый комплекс, который в виде водного раствора наносился на подложку из оксида кремния. При разложении ферритина удаётся получить дискретные частицы железа с бимодальным распределением частиц по размеру (1-2 нм и 3-5 нм). При получении частиц железа нанометрового размера, часто прекурсорами являются оксиды железа.

Для получения частиц оксидов железа используют всевозможные органические прекурсоры, например ацетат железа в органическом растворителе [65]. При этом удаётся получить частицы оксида железа с размерами от 3 до 13 нм [54]. При твёрдофазном разложении ацетата железа удаётся получить частицы оксиды железа с размерами 15-20 нм при 400°C [66]. Согласно данным ТГА [67] ацетат железа (II) при нагревании начинает терять массу с ~150°C, и при 250-280°C доходит до постоянной массы, что указывает на его полное термическое разложение. В работе [68] указывается, что ацетат железа (III) на воздухе начинает

разлагаться при 180°C и заканчивает при 300°C , однако в атмосфере азота температуры начала и конца термического разложения смещаются в область более высоких температур, например, в атмосфере азота при 328°C ещё фиксируется эндо-эффект разложения.

Следует отметить, что УВ обладают низкой смачиваемостью и при нанесении катализатора методом пропитки могут возникнуть трудности в полноте смачиваемости поверхности волокна. Поэтому при использовании осаждения соли катализатора из раствора, необходимо предварительно подготовить поверхность УВ, например, путем функционализации или повышения удельной поверхности и развитием пористой структуры. Например, авторы [52] отмечают важность предварительной подготовки поверхности при образовании УНТ на углеродной подложке методом каталитического газофазного осаждения углеводородов с использованием железного катализатора, тогда как в работе [55] указывается на необходимость обработки при использовании любого катализатора из триады железа. Необходимо добавить, что многие исследователи отмечают улучшение смачиваемости полимерами модифицированного волокна по сравнению с исходным (рис. 8-9).

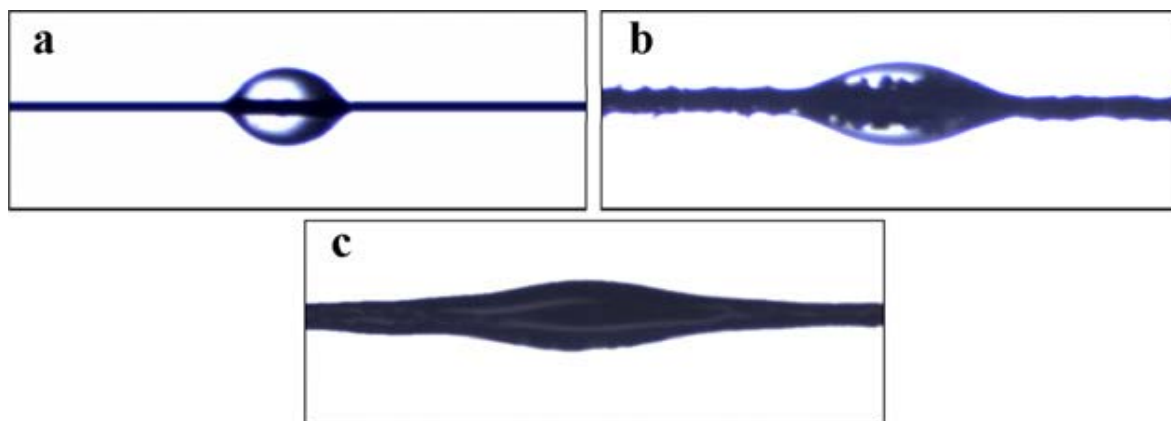


Рис. 8. Смачиваемость УВ. Капля эпоксидной смолы на филаменте УВ (оптическая микроскопия): (а) исходное волокно; (b) и (c) волокно, модифицированное УНТ

[35].

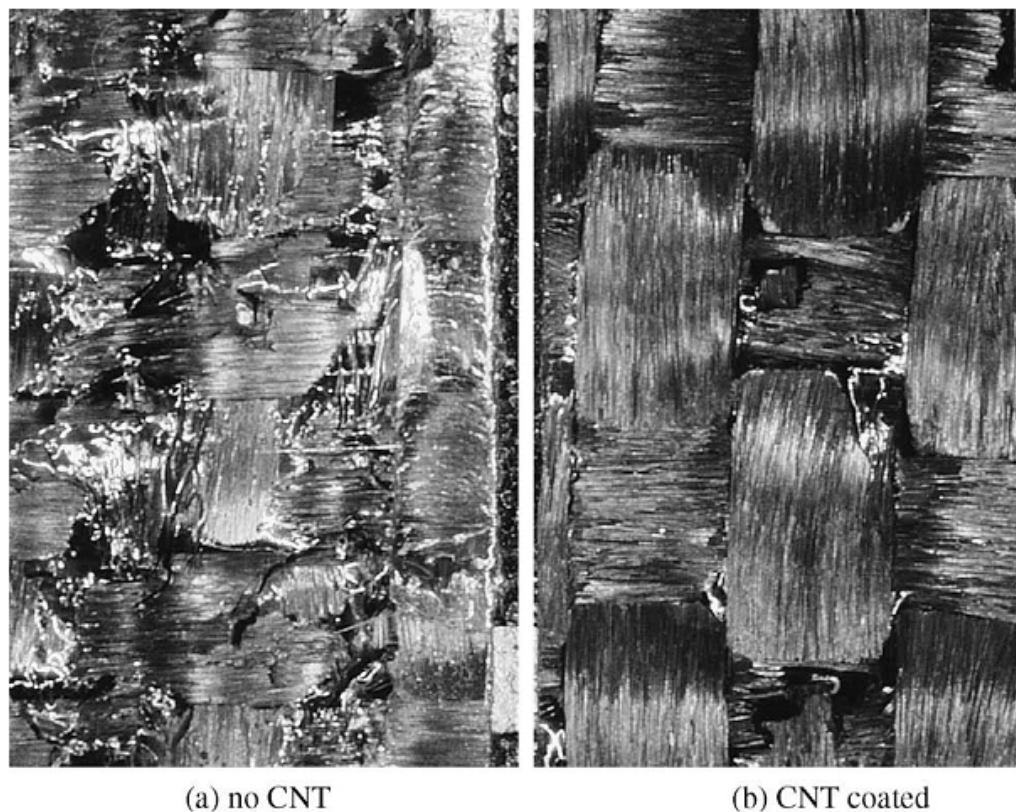


Рис. 9. Демонстрация улучшения смачиваемости УВ эпоксидной смолой [57]. Поверхность КМ в оптическом микроскопе: а) без УНТ; б) с УНТ.

Интерес представляют работы, в которых вместо предварительной обработки используют метод нанесения защитного слоя на УВ. Например, в работе [47] МУНТ выращивали методом CVD на поверхности волокна при температурах 700-800°C, при этом поверхность предварительно покрывали альфа фазой вытяжки из пека. В результате такое покрытие не только повышало смачиваемость УВ, но и предотвращало взаимодействие частиц катализатора с поверхностью монофиламентов УВ во время процесса образования УНТ. В работах [35, 48] авторы покрывали поверхность УВ пленкой оксида кремния, затем модифицировали УВ

нанотрубками методом CVD без видимых потерь в прочности УВ.

В работе [54] предложено наносить катализатор методом пропитки подложки (углеродной ткани) коллоидным раствором соли железа (гель на основе кремния) с последующим восстановлением в токе водорода. В этом случае слой катализатора кроме частиц железа содержит оксид кремния [65]. Авторы утверждают, что полученные нанотрубки не снимаются с ткани ни химическим (обработкой в кислоте), ни физическим методами.

Также хорошо известно [69, 70, 71], что оксид алюминия может использоваться как жаропрочное покрытие для УВ, и в то же время подложки из оксида алюминия отлично подходят для получения массивов УНТ. Например, в работе [72] получали массив УНТ на подложке из оксида алюминия на пластинке кремния методом CVD, используя смесь водорода, аргона и этилена, при температуре 750°C. Авторы [73] получали УНТ на пористом оксиде алюминия (анодном алюминии) методом CVD при более низких температурах 550-650°C с применением ацетилена в качестве источника углерода. В их работе также отмечено, что уменьшение температуры процесса получения приводит к возрастанию дефектности УНТ.

Модифицирование углеродного волокна наноуглеродными частицами, которые обладают высокой поверхностной энергией, представляется весьма многообещающим, поскольку улучшают свойства полимерных композиционных материалов.

Таким образом, синтез на поверхности углеродного волокна углеродных нанотрубок приводит к увеличению адгезионной прочности между полимерной матрицей и углеродным волокном. Всевозможные поверхностные обработки УВ для повышения их адгезионного взаимодействия с полимерными матрицами повышают коэффициент реализации прочности до (50–55) %.

На основе проделанного аналитического обзора научно-технической литературы сделан вывод, что наиболее эффективным способом модифицирования углеродного волокна является модификация УВ нанотрубками синтезом их на поверхности УВ методом CVD. Наиболее подходящим катализатором процесса являются элементы из триады железа. Также представляют интерес литературные данные по предотвращению деградации волокна во время синтеза с помощью использования защитных слоев между УВ и катализатором.

Модификация углеродного волокна фуллеренами

Модифицировать УВ можно также фуллеренами и фуллеренподобными материалами. При этом на поверхности монофиламентов УВ образуются фуллереновые наноструктуры [74], повышающее прочность волокна и изменяющие его адгезионные свойства. Также вероятен процесс встраивания фуллеренов в дефекты волокна с их последующей полимеризацией и тем самым «залечивающих» имеющиеся в УВ дефекты. Этому способствуют высокое сродство фуллеренов и графитовой поверхности. В работе [75] смоделировали взаимодействия фуллеренов и монослоя графита - графена. И установили, что межмолекулярные взаимодействия без образования ковалентной связи, обусловленные лишь силами Ван-дер-Ваальса играют важную роль в формировании связи между адсорбированными молекулами фуллерена и графена. Например, в работе [76] экспериментально применили это свойство фуллеренов в создании элемента для солнечных батарей. Авторы [74, 75] делают вывод, что при нековалентном взаимодействии фуллеренов и графена образуется общая электронная структура, что способствует адсорбции фуллерена на графите и подобных ему структурах (рис. 10-11).

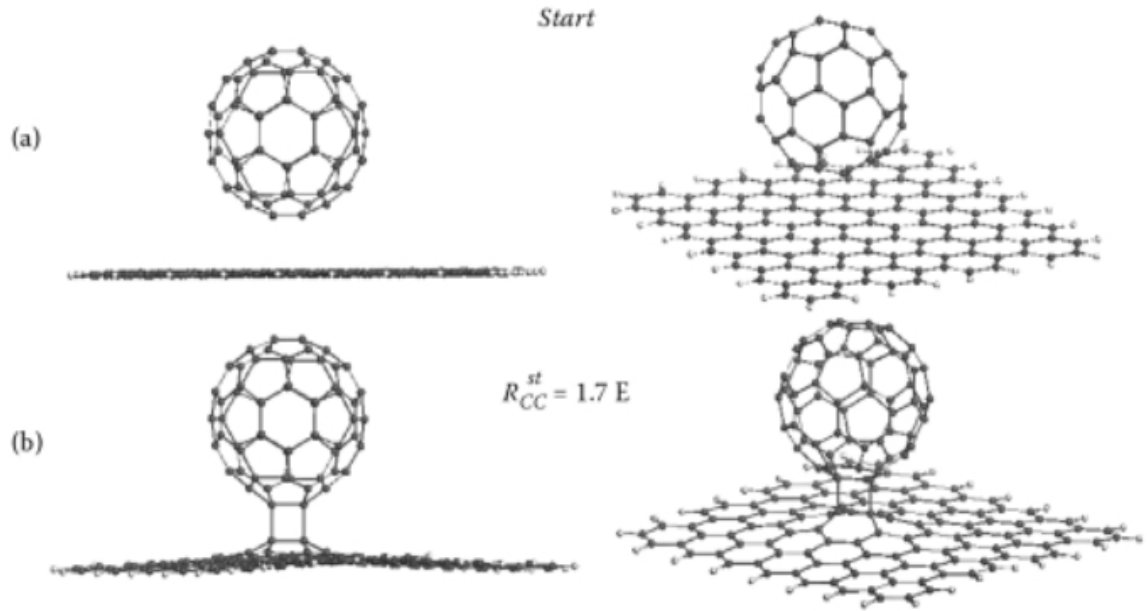


Рис. 10. Схематичное построение процесса присоединения молекулы фуллерена C_{60} к монослою графита (графену): а) сближение на необходимое расстояние, б) присоединение с образованием двух ковалентных связей «С–С» [74].

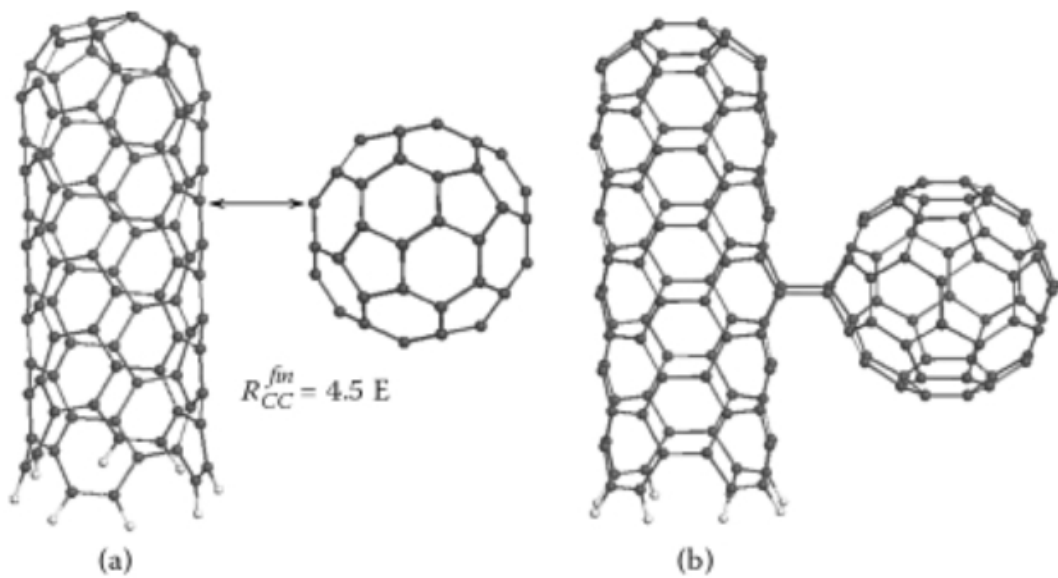


Рис. 11. Схематичное построение процесса присоединения молекулы фуллерена C_{60}

к боковой стороне однослойной углеродной нанотрубки: а) сближение на необходимое расстояние, б) присоединение с образованием двух ковалентных связей «С–С» [74].

Фуллерены можно рассматривать не только как потенциально сильный инструмент для увеличения прочности и эластичности материала, они также существенно улучшают антистатические свойства материала. Как правило, даже незначительные количества добавленного фуллерена способны влиять на свойства модифицированного материала [77].

Фуллерены и фуллереноподобные материалы представляют собой каркасные однослойные либо многослойные молекулы, состоящих из сочетания углеродных гексагонов и пентагонов. Наиболее стабильными и получаемыми в наибольших количествах из них являются молекулы C_{60} и C_{70} , однако существуют и более тяжелые гомологи, например, C_{240} и C_{380} . В твердом состоянии эти молекулы существуют в форме кубических молекулярных кристаллов (фуллеритов). Эта структура более изотропна по сравнению с графитоподобными структурами обычных аморфных углеродных пленок. Фуллерены – единственная форма углерода, которая без функционализации способна образовывать растворы в жидких растворителях. В частности фуллерен C_{60} хорошо растворим в сероуглероде и многих органических растворителях, и особенно хорошо в ароматических соединениях толуоле, ксилоле, бензоле и ряда органических растворителях [78].

Фуллерены склонны к полимеризации под различными типами внешних воздействий, когда между молекулами вследствие реакции $[2+2]$ циклоподсоединения образуются sp^3 -связи. Например, в работе [79] авторы облучали фуллерит на основе фуллерена C_{60} потоком нейтронов и на основании спектроскопии КРС показали, что под воздействием такого облучения молекулы фуллерена скорее полимеризуются, чем разрушаются. В работе [80] изучали

влияние высокоэнергетического электронного облучения ($E_e=1,8$ МэВ) при дозовых нагрузениях от 1,0 до 20,0 МГр на кристаллическую структуру, электронные и колебательные спектры пленок фуллеритов C_{60} . Согласно данным спектроскопии КРС радиационные повреждения во всем используемом интервале доз поглощения приводили к незначительной деградации молекул C_{60} . В основном радиационное дефектообразование способствовало сшивкам соединенных молекул, что приводило к димеризации и полимеризации кристаллической структуры фуллеритов. В работе [81] авторы использовали фотокаталитическую реакцию с помощью 9-мезитил-10-метилакридиниум иона для запуска процесса олигомеризации фуллеренов. Также в литературе есть данные по исследованию полимеризацию фуллерена под воздействием температуры [82], механоактивационной обработки [83], при высоких давлениях [84, 85].

Однако наиболее удобным и применимым способом воздействия является воздействие с помощью электромагнитных волн. При этом фуллерен переходит в фотополимеризованную фазу [86, 87], нерастворимую в органических растворителях, а между молекулами фуллеренов формируются прочные ковалентные связи.

Согласно литературным данным [78, 88] протекание фотополимеризации фуллерена затруднено в присутствии кислорода. В первую очередь, по той причине, что окисление фуллерена даже более выгодный энергетически процесс, чем полимеризация. Атомы кислорода связываясь с молекулой фуллерена, оттягивают электронную плотность на себя, что препятствует дальнейшему процессу полимеризации. В связи с чем эксперименты с фуллеренами проводят в инертной среде, например, в атмосфере азота или аргона, или вакууме. С другой стороны переход фуллеренов в нерастворимое состояние в присутствии кислорода также может представлять интерес, например, с точки литографии [89].

В статье [90] фотополимеризация фуллеренов C_{60} начинает происходить при облучении с интенсивностью в диапазоне от 1 до 100 Вт/см². Однако, в работе [91] отмечается, что при интенсивности облучения выше 17 Вт/см² начинает происходить процесс термодеструкции полимерной фазы за счёт нагрева лазером. Согласно [91] при интенсивности облучения 17 Вт/см² температура образца достигает порядка 370 К. Следует отметить, что при средней интенсивности облучения в 10-20 Вт/см² для полимеризации в бескислородных условиях необходима суммарная доза облучения равная 20 кДж/см² [91].

Одним из наиболее чувствительных методов определения наличия фуллеренов в образце является метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Согласно [92] наиболее интенсивная $A_{g(2)}$ -мода фуллерена наблюдается при 1469 см⁻¹, а при фотополимеризации молекул фуллерена интенсивность данной моды уменьшается одновременно с появлением и увеличением интенсивности при 1458 см⁻¹. Однако при исследовании образцов, обработанных лазером, достоверно установить сдвиг $A_{g(2)}$ -моды крайне сложно из-за близости этих пиков и низкого значения величины сигнала 1458(1) см⁻¹ (относительно сигналов G- и D-мод). Согласно [93] наиболее интенсивная $A_{g(2)}$ -мода фуллерена наблюдается при 1469 см⁻¹, а при фотополимеризации молекул фуллерена, интенсивность данной моды уменьшается одновременно с появлением и увеличением интенсивности при 1458 см⁻¹. Ещё одной причиной смещения $A_{g(2)}$ моды фуллерена, возможно, является присутствие в образце кислорода, т.к. согласно [93] у молекулы $C_{60}O_2$ в области 1465 см⁻¹ также наблюдаются колебания.

Обнаружено, что фуллерен, полимеризуясь, способен образовывать связи не только между собственными молекулами, но и с двойными связями в графитоподобных структурах или, например, в органическом полимере [94, 95]. В работе [92] авторы готовили раствор функционализированных многостенных

нанотрубок. Функционализированные карбоксильной и аминными группами УНТ в комплексе с C_{60} подвергали микроволновому излучению. Авторы статьи на основании ИК и КРС-спектров доказали, что между УНТ и C_{60} возникла связь, и кроме того, вероятно, произошла полимеризация C_{60} . В работе [93] использовали фуллерен C_{60} как наполнитель для изопренового каучука. Образовавшаяся связь между полимеризованными молекулами фуллерена и полиизопрена играла ту же роль, что и дисульфидные мостики в трехмерносшитых каучуках после процесса вулканизации, то есть фуллерен выступал в роли агента-вулканизатора. Также следует подчеркнуть, что добавление фуллеренов в изопреновый каучук привело к улучшению прочности на растяжение и модуля Юнга, вплоть до 49% и 88%.

Методы нанесения фуллеренов на подложки. Выбор и обоснование метода нанесения фуллеренов на УВ

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

Получение покрытий из пленок фуллеренов достаточно хорошо представленная в литературе тема. Особенно большое внимание уделено фуллерену C_{60} , как наиболее доступному по сравнению с другими фуллеренами. Существует ряд методов получения тонких пленок фуллерена: методы тиснения, методы термического испарения с последующей сублимацией в вакууме с различными модификациями [96], метод сверхзвукового молекулярного пучка [97], напыление на подложку спреем раствора C_{60} , методы с использованием “spin-coating”, методы пропитки и др. [98, 99, 100, 101].

Также следует отметить, что, несмотря на существенные отличия в методах нанесения, авторы указывают на тот факт, что, если предполагается проводить дальнейшую полимеризацию пленки фуллеренов, то необходимо избавиться от присутствия кислорода, так как он встраивается в структуру фуллерита и препятствует процессу полимеризации. Более того, авторы утверждают, что диффузия кислорода усиливается при облучении пленок фуллерена.

Задача нанесения фуллеренов на поверхность углеродного волокна в некотором приближении является частным случаем задачи о получении тонких пленок фуллерена. Однако в рассматриваемом случае важной особенностью нанесения является волокнистая структура субстрата, что затрудняет доступ фуллеренов вглубь материала экспериментального образца. Данная проблема накладывает соответствующие ограничения при выборе методов нанесения фуллеренов. Применение таких методов как сублимация или нанесение спреем не дает удовлетворительных результатов по той причине, что нанесение происходит в основном на фронтальную поверхность жгута углеродного волокна. Среди прочих наиболее приемлемым методом нанесения является пропитка в насыщенном растворе фуллерена.

Фуллерен – это практически единственная форма углерода, которую можно перевести в истинный раствор, не прибегая к функционализации различными гидрофильными либо лиофильными группами, как в случае, например, с УНТ. Также в аналитическом обзоре приведен ряд подходящих растворителей для фуллерена C_{60} , например, сероуглерод, толуол, ксилол, бензол и др.

Одним из лучших растворителей в этом списке является сероуглерод: растворимость фуллерена в нем составляет 7,9 г/л [102]. Более того сероуглерод является летучим веществом, что позволяет быстро избавляться от него как от растворителя при просушке образцов. В связи с тем, что высокая концентрация

вещества в растворе способствует более быстрому и полному покрытию поверхностей в исследованиях по нанесению фуллеренов на УФ растворы C_{60} в сероуглероде являются крайне перспективным прекурсором.

Однако токсичность, а также взрывоопасность смесей паров сероуглерода с воздухом накладывает дополнительные требования к работе с данным растворителем. Поэтому для пропитки жгутов углеродного волокна в качестве растворителя для фуллерена также подходит легкодоступный и низкотоксичный (класс опасности - 3) толуол, растворимость фуллерена C_{60} в котором составляет 2,9 г/л[102].

Вторым важным этапом в формировании фуллереновой фазы на углеродном волокне является процесс полимеризации фуллерена. В аналитическом обзоре приведен ряд методов по получению полимеризованных фаз фуллерена. Интерес представляет метод фотополимеризации. В литературе есть предположения, что фотополимеризация в фуллерене может проходить даже при облучении солнечным светом. Процесс фотополимеризации можно инициализировать, используя некогерентные источники излучения, потому как главное условие – достаточное количество энергии должно быть передано молекуле фуллерена для перехода в возбужденное состояние. В литературе указывают, что главным фактором является количество поглощенной энергии. Поэтому использование лазера известной мощности с длиной волны, которую фуллерены поглощают, является наиболее предпочтительным. Таким образом, в данном исследовании для проведения процесса фотополимеризации фуллерена предполагается использовать аргоновый лазер с длиной волны 514 нм и мощностью и 1,3 Вт.

Полимеризация пленок фуллерена C_{60}

Впервые свидетельства о получении фотополимеризованной фазы фуллерена были получены в работе [103] в ходе исследования кластеров фуллерена C_{60}

методом КР-спектроскопии. Следует отметить, что полимеризация происходила под действием лазера видимого или ультрафиолетового диапазона. Механизм образования ковалентной связи между молекулами C_{60} , (реакция [2+2] циклоприсоединения), при которой двойные связи соседних молекул разрываются и восстанавливаются уже между молекулами, был предложен в той работе и, до сих пор, рассматривается как наиболее вероятный. Данная реакция должна протекать в случае, когда двойные углеродные связи соседних молекул C_{60} ориентированы параллельно и находятся на расстоянии ближе, чем на 4.2 \AA [104].

Поглощение молекулой фуллерена квантов света переводит ее в возбужденное состояние, что, в свою очередь, приводит к возможности процесса возникновения σ -связи между двумя молекулами C_{60} за счет разрыва их внутренних π -связей. Следует отметить, что полученный в результате фотополимеризации материал нерастворим в обычных растворителях [101], что характерно для трех- или двумерноспитых полимерных структур.

Автор [96] предполагает, что любые образцы C_{60} , подверженные облучению солнечным светом, должны содержать некоторую фракцию полимерной фазы. Однако C_{60} очень эффективно поглощает свет, и поэтому только пленки тоньше, чем 10 мкм могут быть полностью полимеризованы [96]. Эффективность фотополимеризации зависит от времени экспозиции образца и мощности используемого излучения. Так, например, в работе [105] отмечается, что при температуре 300 К плотность мощности лазерного излучения $\Phi = 50 \text{ мВт/мм}^2$ достаточна для получения полимеризованной фазы фуллерена C_{60} , свободного от кислорода, за 1 час (толщины пленок – 200-500 нм). Однако в работе [97] отмечено, что деструкция молекулярной структуры фуллерена для термически осажденных пленок начинает происходить уже при мощностях 4 Вт/мм^2 и выше. На рис. 12 приведена зависимость изменения КР-спектра в области характеристичной $A_{g(2)}$ -

моды от дозы облучения пленки фуллерена, полученной с помощью сверхзвукового молекулярного пучка [97]. Из приведенной зависимости следует, что превращения в пленке происходят даже при достаточно малых дозах облучения. Однако, следует подчеркнуть, что величина изменения в направлении образования полимеризованной фазы тем больше, чем выше доза облучения. Таким образом, необходимо решить задачу поиска такой мощности обработки нанесенного на УВ фуллерена, чтобы проводить полимеризацию как можно более полно, но не допускать деструкции молекулярной структуры фуллерена.

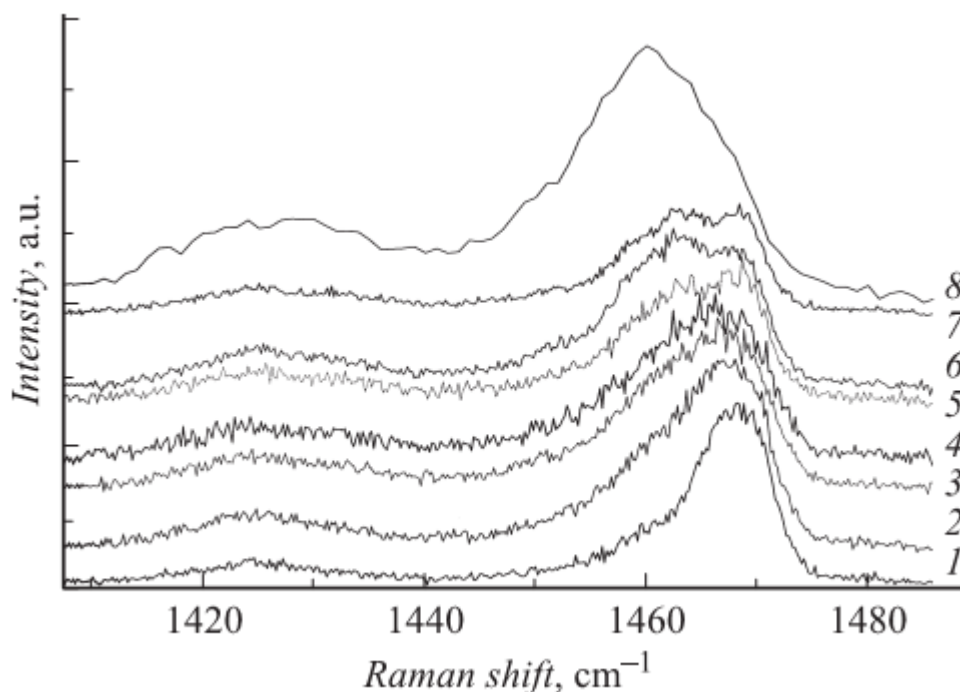


Рис. 12. Изменение формы спектров комбинационного рассеяния в области $A_g(2)$ моды фуллерена C_{60} от дозы облучения: 1) 2,9; 2) 5,82; 3) 8,76; 4) 11,7; 5) 14,6; 6) 25,1 7) 40,0; 8) 83 Дж/мм²[97].

Влияние температуры на процесс фотополимеризации исследовано в работах [123-126, 106]. Было установлено, что механизм [2+2] циклоприсоединения имеет место, если молекулы свободно вращаются. В этом случае существует некоторая

вероятность, что двойные связи придут в достаточно близкий контакт для образования ковалентных связей между молекулами.

В литературе уделено особое внимание влиянию кислорода на процесс фотополимеризации. Установлено, что молекулы кислорода диффундируют в кристаллическую решетку фуллерена и располагаются в октаэдрических порах ГЦК решетки [107]. Согласно [108], при выдержке образца в атмосфере O_2 (~1 атм) в отсутствие лазерного облучения внедренный кислород ограничен в приповерхностном слое толщиной примерно 20 нм. Однако, при облучении аргоновым лазером с мощностью излучения 3 Вт/см^2 , кислород проникает вглубь образца и распределяется по всему объему. В КР-спектрах пленок C_{60} , полученных в присутствии O_2 резко возрастает интенсивность линии 1469 см^{-1} , которая характерна также и для спектра C_{60} , свободного от кислорода, ниже температуры ориентационного упорядочения [109,110]. Авторы связывают это с тем, что присутствие внедренного кислорода ограничивает свободное вращение молекул C_{60} – эффект, сходный с ориентационным упорядочением. Следовательно, препятствует фотополимеризации. Действительно, исследования, проведенные в работе [111], показали, что внедренный кислород делает C_{60} устойчивым к фотополимеризации.

При наличии сорбированного кислорода в решетке, лазерное излучение (используемая плотность мощности составляла 75 Вт/см^2 , время облучения – 30 мин.) не приводило к полимеризации [96]. Авторы [112] утверждают, что использование лазерного облучения высокой мощности (150 Вт/см^2) вызывает необратимые изменения (в частности, исчезновение линии 1469 см^{-1}) в КР-спектре пленки C_{60} , выдержанной на воздухе (насыщенной кислородом). Авторы объясняют это явление диффузией O_2 из пленки на поверхность под действием сильного лазерного излучения и образованием слоя из аморфного углерода на

поверхности пленки C_{60} , который препятствует проникновению кислорода в объем пленки. Исследования фотополимеризации при различных температурах с помощью КР-спектроскопии позволили обнаружить различие в типе полимерной фазы фуллерена, полученной при 300 и 380 К [113]. Фотополимеризация при температуре 380 К ведет к образованию, в основном, димеров, в то время как материал, полимеризованный при 300 К, содержит кластеры большего размера.

Изучению различных аспектов процесса фототрансформации C_{60} – его температурной зависимости, кинетики, механизма – посвящен ряд работ [102, 103, 107, 109-114, 115, 116, 117], однако прямые структурные данные о фотополимеризованной фазе очень ограничены. В основном это обусловлено экспериментальными трудностями получения такой полимеризованной фазы в количествах, достаточных для рентгеноструктурного анализа. В работе [102] отмечается, что в процессе полимеризации C_{60} сохраняет исходную ГЦК решетку с небольшим изменением параметра (0.1 \AA).

Таким образом, согласно литературным данным фуллерен достаточно легко можно полимеризовать с получением прочных твердых пленок и, также возможно, «пришивать» к графиту и графитподобным поверхностям. Также нужно отметить, что фуллерен C_{60} хорошо растворим в таких растворителях как сероуглерод и толуол, поэтому для его нанесения на поверхность УВ можно использовать методы пропитки.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

В основе композиционных материалов используется ПАН-волокно (полиакрилонитрильное) марки «УКН-М-12к-1». Оно имеет следующие характеристики:

- диаметр филамента – 7 мкм
- прочность – 3039 МПа
- плотность нити – (1.75 0.04)
- модуль упругости – (22020) ГПа
- разрушающее напряжение отдельного филамента при растяжении – не менее 3.2 ГПа
- массовая доля аппрета на нити – (1.0) %

Ниже представлены характеристики из паспортных данных образцов углеродных неаппретированных нитей (Табл. 1). Прочность и модуль упругости углеродных нитей согласно паспортным данным измерены на испытательной машине Instron, рабочая длина образца 10 мм, скорость нагружения 1 мм/мин.

Таблица 1. Характеристики образцов углеродных нитей

№	Характеристики образцов	РОВИЛОН	УКН-5000
		-5	
1	Диаметр, мкм	5,4	6,7
2	Прочность, МПа	5076,0	2691,5
3	Модуль упругости, ГПа	268,8	340,7

4	Удлинение на филаменте, %	1,91	0,8
5	Разрывная нагрузка на нить, кг	24	18,46
6	Удлинение нити, %	0,78	0,59
7	Плотность, г/см ³	1,74	1,69
8	Линейная плотность, текс	610,0	580,0
9	Содержание аппрета ПВС, %	нет	нет

Для подготовки УВ к синтезу использовали следующие материалы: спирт этиловый технический 96% (ЧДА), ацетон (ЧДА), раствор нитрата алюминия (ЧДА), порошок ацетата железа 95% (ЧДА), дистиллированную воду, полученную в лаборатории двойным дистиллированием.

Для синтеза УНТ на поверхности УВ использовали материалы: спирт абсолютный 99,9% (ЧДА), тиофен 99% (ЧДА).

Используемые газы: гелий (99,999%) и водород (99,999%).

Используемые для композиционных материалов полимеры: силиконовый каучук (Uniflex-9945, на основе полидиметилсилоксана), полиуретан (марка РМС790, рис. 13).

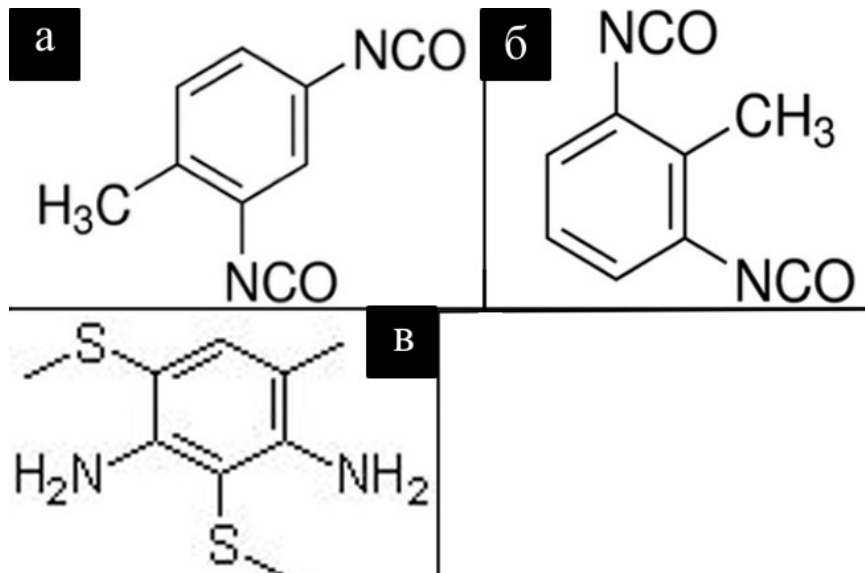


Рис. 13 Структурные составляющие полиуретана РМС 790: 2,4 – толуилنديизоциан (а), 2,6 – толуилنديизоциан (б), ди(метилтио)-толуол диамин (в).

2.2. Приборы и методы исследования

2.2.1. Комплексный термический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter 449F1 фирмы Netzsch. Данный прибор позволяет получать данные о свойствах и поведении материалов в зависимости от температуры в окислительной или инертной атмосфере в температурном диапазоне от 20 до 1600°C. Разрешающая способность весов 0,025 мкг.

2.2.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7600F (рис. 15а) оснащен энерго-дисперсионным и волновым спектрометрами. Ток зонда до 200 нА, что позволяет проводить качественный и количественный микроанализ с пределом обнаружения для В-0,0063 %; С-0,0068 %; N-0,0495 %; О-0,014 % (EDX, Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

Таблица 2. Характеристики растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7600F.

№	Характеристика	Описание
1	Пространственное разрешение	1,0 нм при 15 кВ, 1,5 нм при 1 кВ в режиме GB2,5 нм при 1 кВ в РЭМ режиме 3 нм при 15 кВ, на рабочем отрезке 8 мм и токе зонда 5 нА (режим анализа).

2	Электронная пушка	Термополевая, типа Шоттки
3	Ускоряющее напряжение	От 0,1кВ до 30 кВ
4	Диапазон токов пучка	От 10^{-12} до 210^{-7} А
5	Диапазон увеличений	От x25 до x1000 000
6	Столик образцов	Большой, эвцентрического типа, диапазон перемещений по разным осям: X:70 мм, Y:50 мм, Z: от 1,5 до 25 мм. Наклон от -5 до +70 градусов. Вращение 360 градусов.
7	Операционная система	MS Windows XP

2.2.3. Установка для механических испытаний

Испытания прочности углеродного волокна проводили на измерительной установке Instron. Использовали датчик на 100 мН, обладающий точностью определения до 0,5 мН и чувствительностью до 1 мН.

2.2.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования образцов методом РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре модели PHI 5500 ESCA, изготовитель - фирма Physical Electronics Industries (США), отделение Perkin Elmer.

Исследование образцов состава УВ-УНТ методом РФЭС включало также анализ элементного состава и идентификацию функциональных групп на поверхности этих образцов на различных этапах технологических операций.

Определение элементного состава проводилось по обзорным спектрам, функциональные группы изучали по спектрам высокого разрешения углерода C1s. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 200 Вт. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало 8×10^{-8} Па. Крепление образцов УНТ на держатель спектрометра осуществляли следующим способом: пробу УНТ помещали на индиевую подложку, компактно собирали и вдавливали в In. В результате получали площадки сплошного покрытия УНТ размерами в несколько миллиметров.

Молярные доли (атомные концентрации) элементов определяли по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий элементов, зарегистрированных в обзорных спектрах, методом факторов относительной чувствительности, используя возможности программного обеспечения PC ACCESS ESCA V7.2c.

Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг. Обработку спектров

ВР проводили аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов. Для аппроксимации использовали смесь функций Гаусса и Лоренца с добавлением асимметрии для пика 1 и π - π^* сателлитов в спектре C1s. Шкалу энергии связи калибровали по положению основного пика спектра C1s – 284,5 эВ.

Погрешность приводимых значений энергий связи составляет $\pm 0,2$ эВ, погрешность оценки относительной интенсивности отдельного пика в спектре ВР после его аппроксимации составляет ± 5 %. Относительная погрешность определения атомных концентраций кислорода, кремния и других примесей составляет от 10 до 30 %.

2.2.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Для получения спектров комбинационных рассеяния света (КР-спектроскопии) экспериментальных образцов УВ, модифицированных фуллеренами, применяли установку inVia Raman microscope. Также для исследований использовалась установка для получения спектров комбинационных рассеяния света (КРС) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments), с notch-фильтрами для подавления возбуждающих лазерных линий. Источником возбуждающего света служит лазер STABILITE 2016: Образцы исследованы при возбуждении лазером с длиной волны 538 нм.

Методика измерения теплопроводности

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

$$\lambda(T) = a(T) \times \rho(T) \times C_p(T) \dots \dots \dots (1)$$

Для измерения плотности использовались метод гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических электронных весах 770-60 («Керн», Германия).

Измерение температуропроводности

Измерение температуропроводности проводили методом лазерной вспышки на приборе LFA 457 NETZSCH laser flash system GERATEBAU GmbH. Принцип определения температуропроводности следующий. Лицевая сторона тестируемого образца цилиндрической формы равномерно нагревается несфокусированным импульсным лазером. На задней стороне тестируемого образца измеряется повышение температуры как функция времени. Математический анализ этой функции температура/время позволяет определить температуропроводность $\alpha(T)$.

Методика измерение теплоемкости

Определение удельной теплоемкости образцов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 8000 (PerkinElmer, Inc., США) и прилагаемого к калориметру программного обеспечения. Использовали метод измерения теплового потока при сканировании в температурном интервале 10-50 °С.

Теплоемкость определялась путем сравнения теплового потока от образца и эталона, входящего в тепловой комплект прибора. В качестве эталона использовался сапфир (Sapphire Disk 0219-1268 Qty1). Измерения проводились в атмосфере азота (чистота 99,98 %). При расчетах использовались значения массы образцов и эталона, измеренные с помощью аналитических весов KERN 77060 (KERN, Германия) с точность 0,1 мг.

Перед измерениями прибор (DSC 8000) калибровали по температуре с использованием эталонов (In, Sn), а также по мощности нагревателей и тепловому потоку в соответствии с инструкцией по эксплуатации DSC 8000.

Для определения теплоемкости в точке 50 °С выполняли следующие измерения. Проводили измерения тепловых эффектов при сканировании в температурном интервале 10-50 °С со скоростью 20 °С/мин:

- пустого образцового контейнера и пустого эталонного контейнера;
- образцового контейнера с образцом и пустого эталонного контейнера;
- образцового контейнера с образцом сапфира и пустого эталонного контейнера.

Сначала измеряли тепловой эффект при сканировании по температуре пустых алюминиевых контейнеров H_K . Затем образец помещали в контейнер образцовой ячейки, а затем в образцовую ячейку калориметра. Измеряли тепловой эффект при температурном сканировании образца H_O . Затем образец сапфира (эталона, входящего в тепловой комплект прибора) с известной теплоемкостью помещали в контейнер образцовой ячейки, а затем в образцовую ячейку калориметра. Измеряли тепловой эффект при температурном сканировании эталона $H_Э$. Теплоемкость образца C_{pO} вычисляли по формуле:

$$C_{pO} = C_{pЭ} (m_Э/m_O)(H_O - H_K)/(H_Э - H_K) \dots \dots \dots (2)$$

где $C_{pЭ}$ – теплоемкость эталона (сапфира), $m_Э$ – масса эталона; m_O – масса образца.

Измерение теплоемкости проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 8000.

2.2.6. Методика измерения прочностных характеристик модифицированного углеродного волокна

Для оценки эффективности использования методов модифицирования УВ углеродными нанотрубками исследовали влияние процесса получения УНТ на прочностные характеристики УВ.

Пределную прочность на разрыв и модуль упругости при растяжении измеряют как на образцах отдельных монофиламентов согласно американскому стандарту ASTM D4018 [118] – 11 и ГОСТ 10213.2-2002 [119], так и на образцах пучков волокон, предварительно пропитанных связующим и отвержденных, описанный в японском промышленном стандарте JIS R 7606: 2000 [120]. Вторым способом используют при испытании на растяжение углеродных волокон, используемых в углепластиках. Этим методом измеряют как прочность, так и модуль упругости при растяжении выпускаемых промышленностью углеродных волокон. В настоящем исследовании вторым способом измерения углеродного волокна на разрыв не применим, так как предполагает использование полимерных связующих, таких как эпоксидная смола. В то время как предсказать поведение других полимеров и влияние на процесс измерения затруднительно без дополнительных исследований.

Для определения модуля упругости и предельной прочности на разрыв углеродного волокна использовали следующий метод измерения.

Вырезали бумажные рамки из миллиметровой бумаги определенного размера: длина 40 мм, ширина 20 мм; внутренний вырез – длина 20 мм, ширина – 10 мм.

Далее отрезать жгут углеродного волокна, для которого предполагается провести измерения физико-механических характеристик, длиной около 50 мм. Под дополнительным освещением и увеличительным стеклом, на белой бумаге отделяется один филамент углеродного волокна.

Данный филамент аккуратно за края с помощью цианоакрилатного клея крепится на подготовленную бумажную рамку. Образец нумеруется.

Для набора статистических данных для каждого углеродного волокна (исходного/обработанного/модифицированного и т.д.) необходимо изготовить не менее 30 образцов (рис. 14).

Следующий этап – это измерение диаметра филамента. Данная задача успешно решается с помощью оптического микроскопа (в решаемой задаче приемлемое увеличение – в 1000 раз) и необходимого программного обеспечения для обработки фотографий, полученных с помощью оптического микроскопа. Для получения точного значения диаметра филамента углеродного волокна необходимо проводить не менее трех замеров. После получения данных заполняется таблица, с учетом проделанной ранее нумеровки.

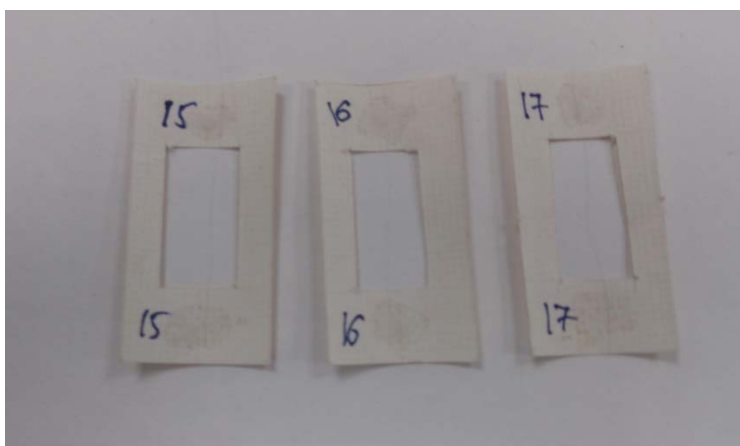


Рис. 14. Образцы УВ, приготовленные для механических испытаний монофиламента.

Далее филаменты УВ рвут с помощью испытательной машины для измерения прочностных характеристик (Instron). Непосредственно перед измерением после закрепления концов филамента в захватах установки боковые стороны бумажные рамки разрезают. Для каждой заготовки (рамка+филамент) определяют силу, которую необходимо приложить для разрыва отдельного филамента углеродного волокна.

Основную погрешность вносит определение диаметра, так как данный процесс может быть затруднен следующими факторами: сложность отделения единичного филамента приводит к ситуации, когда наклеено два и более филаментов; затрудненность фокусировки на филаменте при его колебании, вызванном внешними факторами.

В итоге, используя измеренный диаметр и силу, рассчитывают предельную прочность на разрыв и модуль упругости по формулам (1-3):

$$S = \pi \times \frac{d^2}{4} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{F}{S} [\text{Па}] = [\text{Н/м}^2] \quad (2)$$

$$E = \frac{F}{S} \times \frac{x}{\Delta x} [\text{Па}] = [\text{Н/м}^2] \quad (3)$$

где S – прочность поперечного сечения филамента, d – измеренный диаметр филамента; F – сила, полученная при разрыве филамента; σ – предельная прочность на разрыв; x – длина рабочей зоны филамента; Δx – удлинение образца; E – модуль упругости.

3. Модифицирование углеродного волокна углеродными наноструктурами

3.1. Метод модифицирование углеродного волокна фуллеренами

Предварительная подготовка УВ

Внедрение фазы полимеризованного фуллерена на поверхность углеродного волокна является многостадийной задачей. Необходимо отметить, что взаимодействие фуллеренов с поверхностными слоями монофиламентов углеродного волокна будет затруднено, если на поверхности монофиламента присутствует дополнительная фаза.

В случае УВ данной фазой являются вещества, входящие в состав аппрета. Более того, аппрет, являясь замасливателем, имеет свойство накапливаться на дефектах и в микротрещинах. С другой стороны, именно дефекты и микротрещины поверхности служат «посадочной площадкой» для фуллеренов, и являются областями волокна, где необходима реализация эффекта «залечивания», который, предположительно, и обеспечивают фуллерены.

Поэтому, исходя из вышесказанного, встает вопрос об удалении аппрета с поверхности углеродного волокна.

Согласно данным, полученным в ходе исследований исходного волокна с помощью приставки EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy – энерго-дисперсионной спектроскопии) на растровом электронном микроскопе аппрет, присутствующий на используемом углеродном волокне, содержит натрий, предположительно в виде солей жирных кислот.

В настоящем исследовании удаление аппрета проводили аналогично данной процедуре в ходе модификации УВ углеродными нанотрубками, а именно: аппрет первоначально удаляли с поверхности УВ смесью ацетона и этанола в объемном соотношении 1:1. Затем для дополнительной очистки образцы волокна отжигали в печи в инертной среде при температуре 800°C с последующей очисткой в дистиллированной воде с применением ультразвука.

Подготовка раствора фуллера

Для пропитки углеродных волокон использовали фуллерен C_{60} (с содержанием массовой доли C_{60} не менее 99,98 %), синтезированный в ИМХ РАН (г. Нижний Новгород). Фуллерен представлял собой высокодисперсный порошок черного цвета (рис. 15). В качестве растворителя для C_{60} выбраны толуол и сероуглерод.

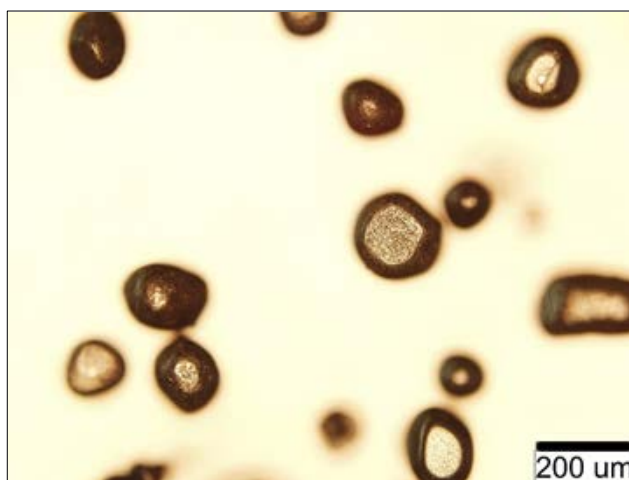


Рис. 15. Кристаллы фуллерита из фуллерена C_{60} . Фотографии, полученные на оптическом микроскопе.

По литературным данным [127] предельная растворимость фуллерена в сероуглероде составляет 7,9 г/л при стандартных условиях (25°C), а предельная растворимость C_{60} в толуоле возрастает с понижением температуры раствора и составляет (2,8–4,0) г/л в диапазоне температур от 25 при 0°C , поэтому пропиточный раствор фуллерена готовили из расчета предельных растворимостей C_{60} . Процедуру взвешивания фуллеренов можно проводить и на открытом воздухе, так как кристаллы фуллерита достаточно устойчивы к окислению при непродолжительных контактах с воздухом, однако после растворения фуллерена в толуоле его устойчивость к окислению кислорода воздуха значительно падает, и поэтому помещать фуллерен в колбу для приготовления раствора необходимо в инертной атмосфере (рис. 21).



Рис. 16. Насыщенный раствор фуллерена C_{60} в толуоле.

Стадия подготовки раствора фуллерена C_{60} в выбранном растворителе (толуоле и сероуглероде) включала следующие операции:

1. в аргоновом боксе вакуумировали емкость для образцов с целью удаления кислорода воздуха и вносили 200 мг фуллерена;
2. в другую емкость отмеряли 60 мл толуола либо 25 мл сероуглерода, через который барботировали аргон в течение (10–15) мин;
3. в емкость с фуллереном вносили растворитель, после чего пространство над раствором фуллерена заполняли аргоном и герметизировали;

4 растворяли фуллерены в течение не менее 5 ч, причем в случае толуола при температуре 0 °С, периодически взбалтывая.

Пропитка углеродных волокон раствором фуллерена

Все операции с пропиткой УВ также проводили в потоке аргона. Пропитка УВ раствором фуллерена включала следующие операции:

1. образцы предварительно очищенных УВ марки «УКН-12000» длиной 100 мм в потоке аргона помещали в колбу объемом 250 мл, наполненную наполовину насыщенным раствором фуллерена C₆₀;
2. пространство над раствором фуллерена с углеродными нитями в растворителе заполняли аргоном и герметизировали;
3. пропитывали в течение суток при температуре 0 °С;
4. удаляли растворитель при продувке аргоном;
5. каждый образец в отдельности в потоке аргона (во избежание окисления фуллеренов) вытягивали в стеклянную трубку (Пирекс);
6. сушили в потоке аргона, затем герметизировали трубку.

Иммобилизация C₆₀ на поверхности УВ

Пропитанные фуллереном углеродные нити подвергали обработке в герметизированной трубке в лаборатории КР-спектроскопии электромагнитным излучением видимого диапазона с длиной волны 514 нм. Для этого образец закрепляли на держателе предметного столика в горизонтальном положении, и после фокусировки лазерного излучения облучали его, периодически прокручивая трубку с образцом вдоль её длины на пол-оборота, и так по всей его длине. Фокусировка лазера путем комбинации зеркал и линз проводилась таким образом, чтобы пятно лазера представляло собой область, ограниченную эллипсом с длиной малой полуоси 4 мм, а длиной большой полуоси 50 мм. Образец облучали при мощности лазера в диапазоне 0,7-2,0 Вт, при этом

суммарная доза облучения образца длиной 100 мм составляла от 4,5 до 9 кДж, а удельная доза облучения – от 6 до 12 Дж/мм².

Таким образом, получена серия экспериментальных образцов углеродных волокон, модифицированных фуллеренами различной степени чистоты (от масс.10 % до масс.99,5%).

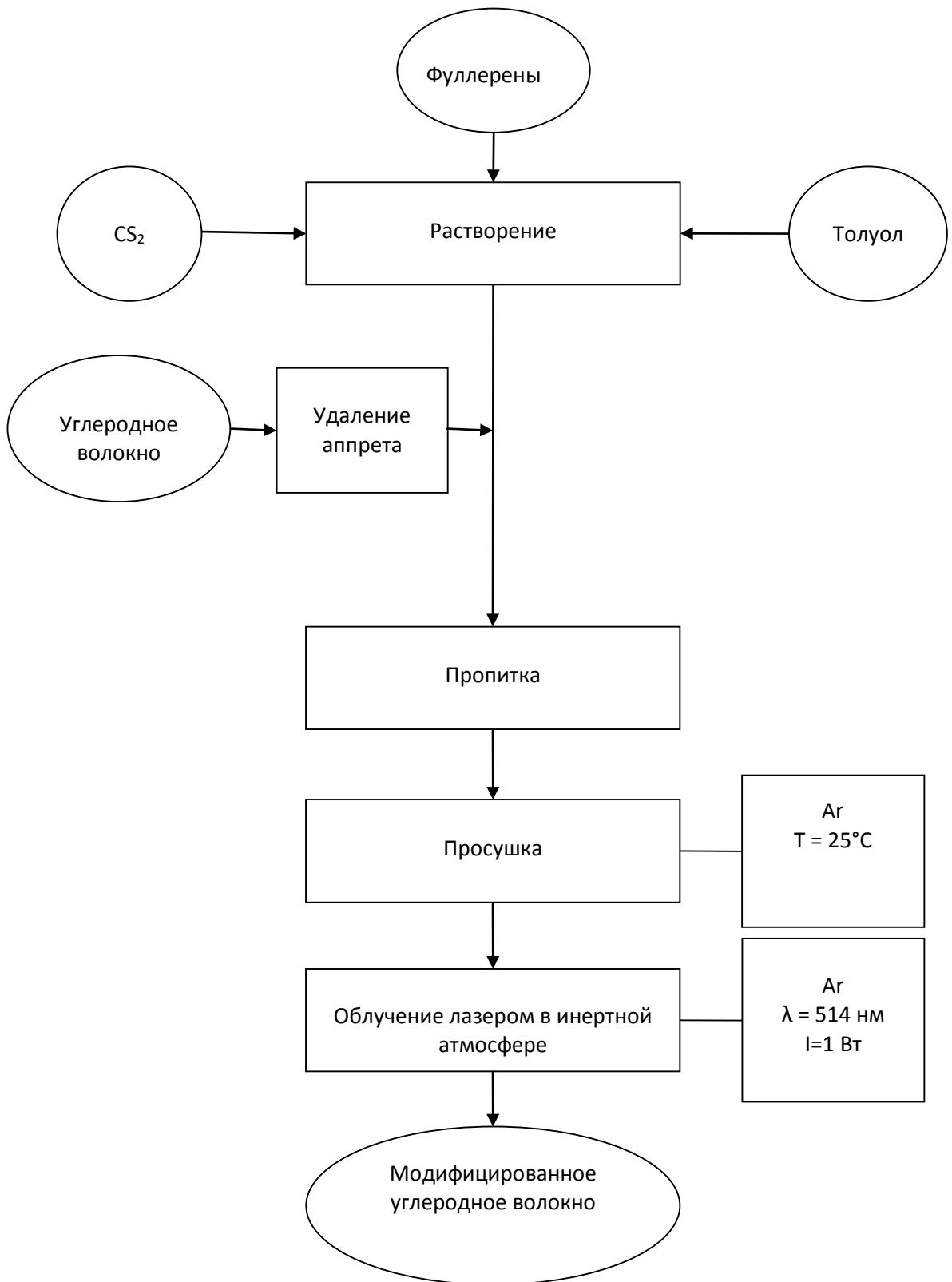


Рис. 17. Блок-схема получения модифицированного фуллеренами УВ.

3.2. Исследования образцов углеродных волокон, модифицированных фуллеренами.

3.2.1. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС

Модельные спектры C1s

Для исследования УВ, модифицированных фуллеренами, была предложена модель покрытия УВ фуллеренами C_{60} . Качество модификации УВ фуллереном можно контролировать по изменению рентгеновского фотоэлектронного спектра C1s. При пропитке УВ фуллеренами не происходит изменения элементного состава поверхности волокна, на обзорных спектрах не появляется дополнительных элементов. Меняется электронная структура атомов углерода, что должно приводить к изменению спектра C1s. Оценить эти изменения можно, смоделировав спектры УВ с покрытием C_{60} : $УВ+C_{60}$.

Для модели, в которой фуллерен C_{60} закрепляется на отдельных участках волокна в виде наслоений толщиной более 10 нм, т.е. более 3λ , и с общей площадью покрытия менее 100 %, рентгеновский фотоэлектронный спектр углерода C1s образцов $УВ + C_{60}$ должен представлять собой линейную комбинацию спектров C1s образцов УВ и C_{60} :

$$I(E)_{УВ+C60} = aI(E)_{УВ} + bI(E)_{C60} \quad (1)$$

где a и b – коэффициенты взвешивания, равные площади открытого волокна и площади C_{60} соответственно;

$I(E)_{УВ}$ и $I(E)_{C60}$ – экспериментальные спектры чистого волокна и чистого фуллерена, соответственно;

$I(E)_{УВ+C60}$ – синтетический спектр волокна, покрытого фуллереном.

Используя экспериментальный спектр C1s, полученный на порошке C_{60} , и спектр полностью очищенного волокна, получили 9 синтетических спектров по формуле (1) для значений a и b , равных от 0,1 и 0,9 до 0,9 и 0,1 соответственно через шаг в 0,1.

Несмотря на то, что при съемке спектров непроводящих порошков C_{60} может иметь место положительная зарядка поверхности образца и, как следствие, смещение спектра $C1s$ от его номинального значения - 284,5 эВ, полагаем, что в случае образцов УВ + C_{60} электрический контакт двух материалов должен приводить к уравниванию уровней Ферми УВ и C_{60} . В таком допущении при центровке спектров $I(E)_{УВ}$ и $I(E)_{C60}$ на $E_{св} = 284,5$ эВ были получены 9 спектров. Результаты для четырех комбинаций значений a и b представлены на рис. 18.

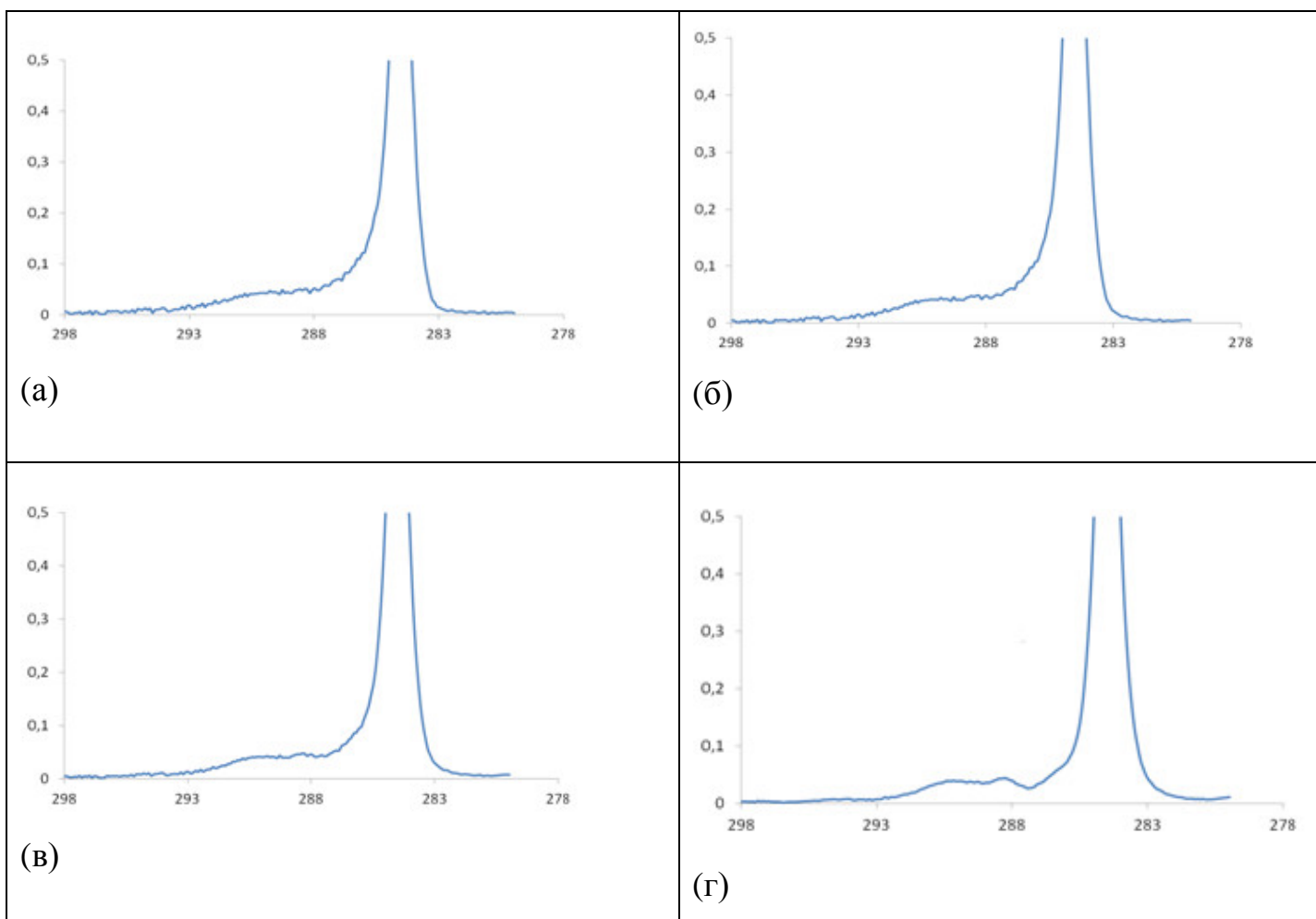


Рис. 18. Синтетические спектры $C1s$, полученные линейной комбинацией спектров УВ и C_{60} с коэффициентами взвешивания: а) $a=0,9$ и $b=0,1$; б) $a=0,7$ и $b=0,3$; в) $a=b=0,5$; г) $a=0,9$ и $b=0,1$.

Экспериментальные образцы УВ, модифицированные фуллеренами

Анализ спектров $C1s$ экспериментальных образцов УВ,

модифицированных C_{60} , УВ + C_{60} , первой серии (очистка растворением), очищенной отмывкой в смеси спирт-ацетон, показал, что они далеки от модельных спектров (рис. 19). Основная часть спектра состоит не из одного пика, а из 2-х или 3-х пиков, причем сравнение выделяет те же пики, что и в образцах с неудаленным аппретом. Кроме того, в обзорных спектрах обнаружен кислород (таблица 3), содержание которого в порошке C_{60} не превышает 1 ат. %.

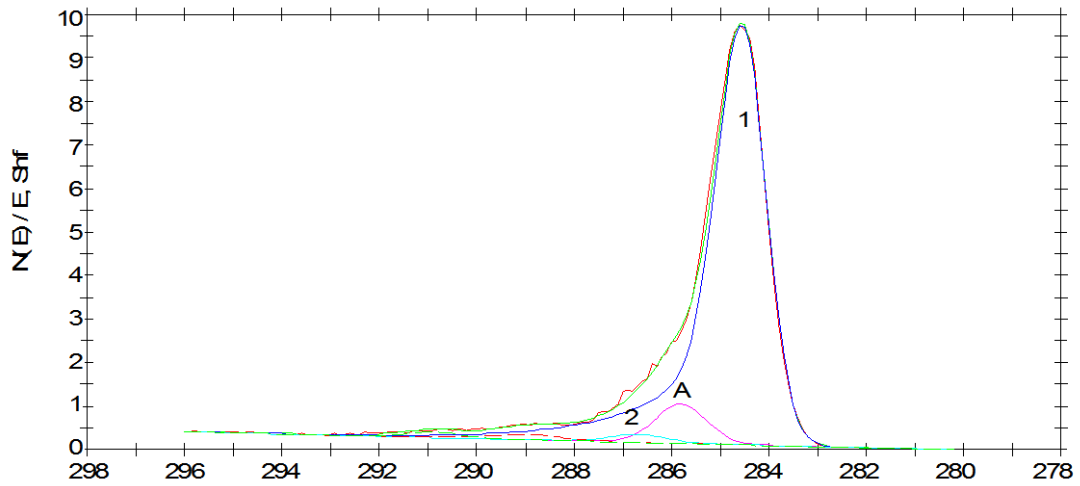
Таблица 3. Концентрации кислорода (ат. %) и относительные интенсивности углеродных пиков на поверхности образцов УВ + C_{60} и C_{60} .

№	Описание образцов	X(O)	Относительная интенсивность пиков C1s, %	
			I _A (углеводороды)	I _{2+I₃} (связи с кислородом)
1	C_{60}	< 1 %	-	-
2	Исходное УВ УКН-12000	11,0	18	18
3	УКН 12000 + C_{60} (толуол) облучение лазером	6,0	7,5	2,0
4	УКН 12000 + C_{60} (сероуглерод) облучение лазером	8,5	8,0	1,5

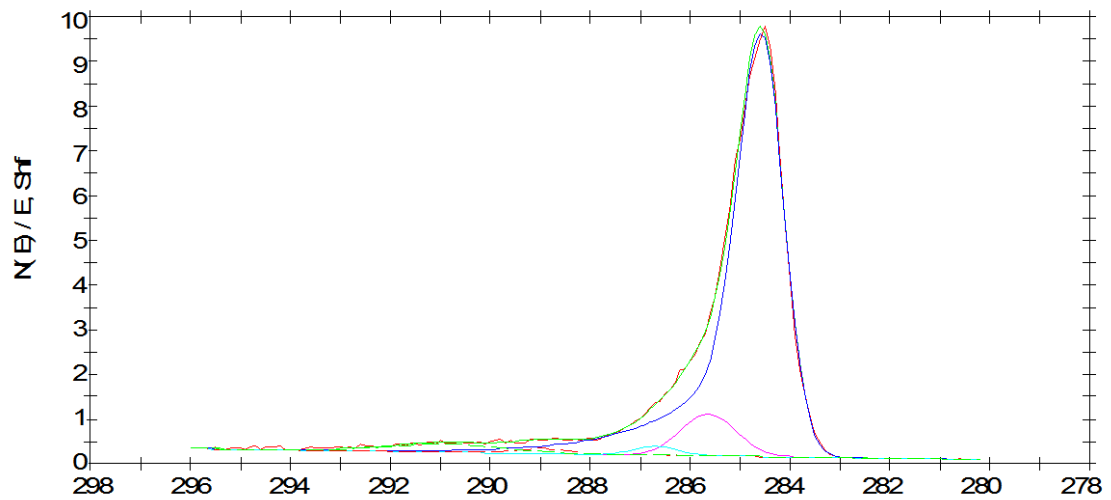
Как видно из сравнения данных таблицы 3, после пропитки УВ фуллеренами все показатели уменьшились. Уменьшение концентрации кислорода и доли пиков А, 2 и 3 можно объяснить тем, что фуллерены частично закрыли поверхность волокна. Таким образом, предположительно, поверхность УВ закрывается слоем C_{60} , то сигнал от УВ, а, значит, от кислорода и дополнительных пиков в спектре C1s падает. Чем меньше значения показателей X(O), I_A и I_{2+I₃}, тем больше степень покрытия волокна частицами C_{60} . Так, по данным таблицы 3 можно сделать вывод, что на всех трех образцах УВ + C_{60} присутствуют частицы C_{60} , т.к. концентрация кислорода на их поверхности и доля дополнительных пиков ниже, чем в образце после удаления аппрета. Более

эффективно покрыты образцы № 3 и 4, менее – образец № 5.

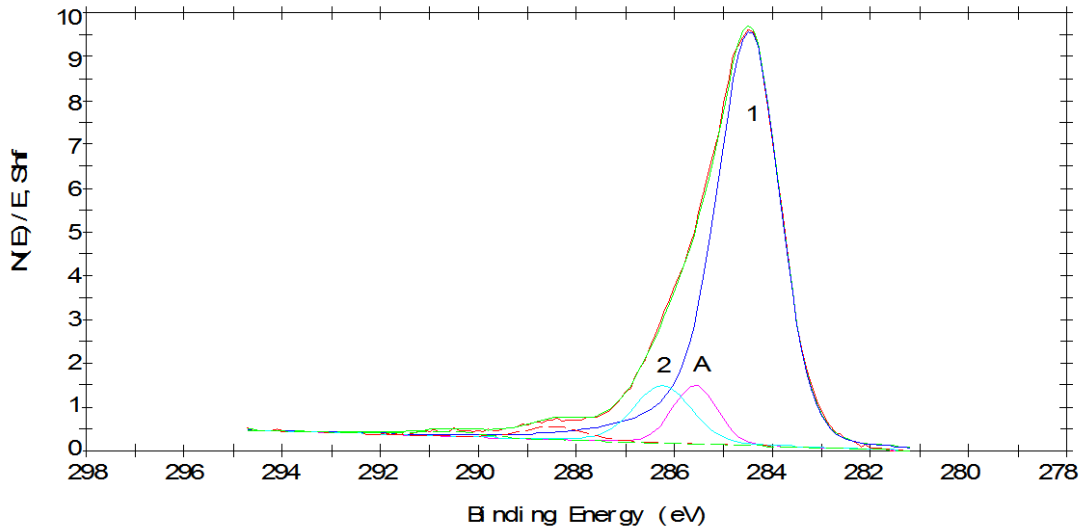
Таким образом, результаты РФЭС серии образцов УВ+С₆₀ подтвердили образование на поверхности УВ нового слоя, предположительно, состоящего из фуллеренов.



a)



б)



в)

Рис. 19 Спектры C1s образцов: а) № 3, б) №4 и в) № 5.

Оценка полимеризации фуллерена

Молекула фуллерена состоит из sp^2 связанных атомов, при полимеризации часть атомов становятся sp^3 -гибридизованными, что можно зафиксировать методом РФЭС.

Для оценки доли sp^3 и sp^2 связанных атомов можно разработать методику, основанную на анализе спектра C1s и спектра плазменных потерь всех валентных электронов, в рамках которой установлен количественный критерий *RAT*, характеризующий количество атомов с определенным типом гибридизации.

Значение *RAT* вычисляют, как отношение площади спектра на участке АВ к площади спектра на участке АС (рис. 20) на широком спектральном участке, включающем спектр C1s (участок АВ) и его сателлит (участок АС), вызванный потерями на возбуждение плазменных колебаний всех валентных электронов - $\sigma+\pi$ - плазмон. Максимальное значение коэффициента *RAT* соответствует 100 % sp^2 связи, минимальное – 100% sp^3 связи. Эти значения получали на эталонных образцах графитов и алмазов, RAT_G и RAT_D соответственно. Уменьшение значения *RAT* этого отношения означает увеличение доли sp^3 связанных атомов, и наоборот.

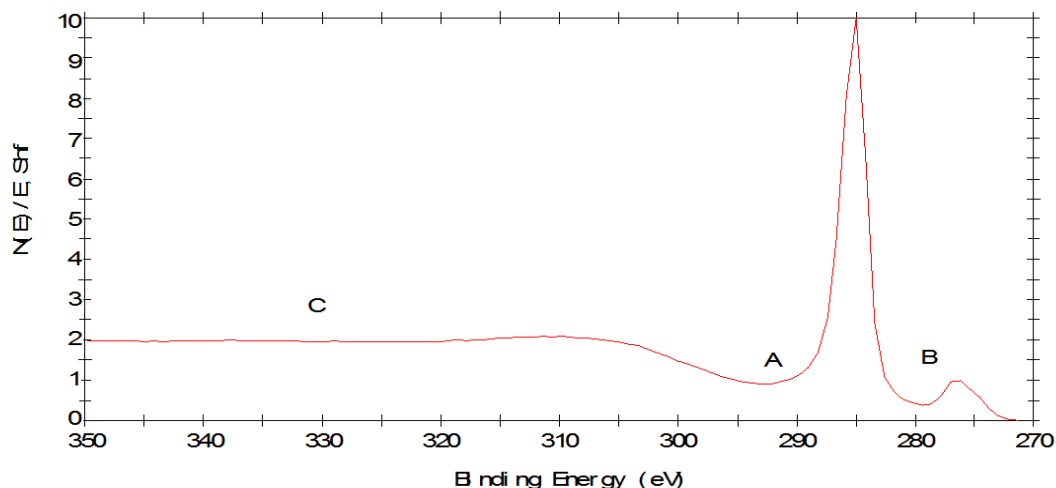


Рис.20. Спектр C1s (участок АВ) и его сателлита - $\sigma + \pi$ - плазмона (участок АС).

В данной работе на образцах исходных порошков C_{60} было получено такое же значение RAT_F , на образцах чистого волокна RAT находилось в промежутке значений RAT_G и RAT_F . В образцах УВ + C_{60} второй серии значение RAT_G уменьшилось до 0,75 от исходного значения, что можно объяснить только образованием sp^3 связей.

В работе [121], в которой сравнивали скорость полимеризации ГЦК и ГПУ структур C_{60} при обработке давлением 4 ГПа в области температур 20-600 °С, такое уменьшение RAT_F наблюдали на ГЦК структурах при 450 °С и объясняли 2D-полимеризацией (ромбоэдрическая фаза).

Таким образом, результаты РФЭС образцов УВ+ C_{60} подтвердили образование на поверхности УВ слоев полимеризованных фуллеренов.

Определение степени покрытия поверхности углеродного волокна фуллеренами

Анализ проведенных исследований показывает, что на практике реализуются различные варианты модификации УВ фуллеренами, которые отличны от модельных спектров. Результаты исследований образцов УВ +C₆₀ методом РФЭС зависят от химического состава поверхности самого волокна перед операцией нанесения покрытия, а также от структуры самого покрытия. Выразить количественно эти отличия довольно трудно. Во-первых, факт полимеризации фуллеренов во втором случае необходимо доказать, и, во-вторых, для образцов пик А от углеводородов и пик 2 от связей С-О, нет уверенности в том, что в процессе операции пропитки не происходит дополнительного растворения аппрета. По всей видимости так и происходит, т.к. наблюдается диспропорция между пиком А и пиком 2 после пропитки относительно исходного волокна (табл. 3).

Таким образом, покрытия поверхности углеродного волокна фуллеренами возможно только для варианта с определенными ограничениями в начальных и конечных условиях модификации.

3.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ)

Для исследования поверхностных слоев монофиламентов УВ, модифицированного фуллеренами, были приготовлены образцы волокна на трех стадиях процесса: после удаления аппрета, после процедуры нанесения фуллерена С₆₀ и после облучения лазером – конечный продукт.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии или ТЕМ (transmission electron microscopy) необходимы в качестве свидетельства наличия структуры и структурных изменений в пленке на поверхности УВ в ходе модифицирования.

С помощью ТЕМ изучена поверхность УВ с удаленным аппретом. Аппрет

удаляли с образца УВ модифицированным методом, очистка в смеси спирт-ацетон, отжиг в печи при температуре 800°C и очистка в дистиллированной воде с применением ультразвуковой ванны.

Результаты исследования образца УВ с предварительно удаленным аппретом представлены на рис.21-23. Боковая поверхность монофиламента ровная, гладкая и однородная без посторонних включений (рис. 22-23). «Прозрачным» для пучка электронов является лишь крайняя область монофиламента толщиной примерно 70 нм (рис. 23). При большем увеличении представлен снимок торца монофиламента на рис. 23, где видны кристаллические области с межплоскостным расстоянием 0,36 нм, что соответствует графитовым слоям.

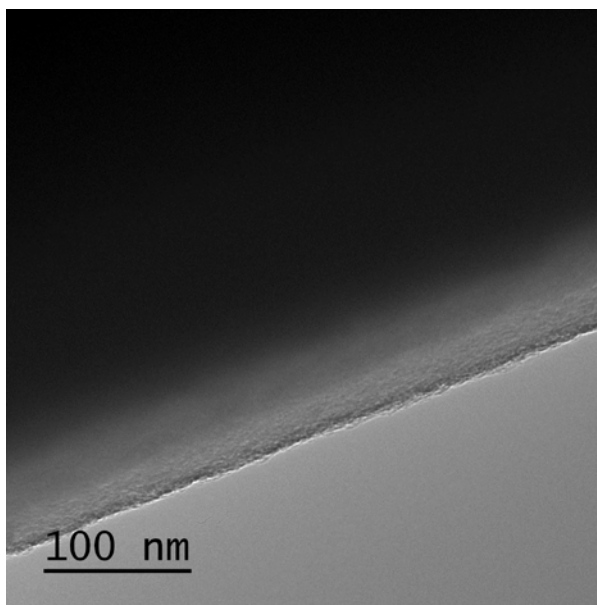


Рис. 21. Боковая поверхность монофиламента УВ после предварительного удаления аппрета (перед пропиткой раствором фуллерена C_{60}).

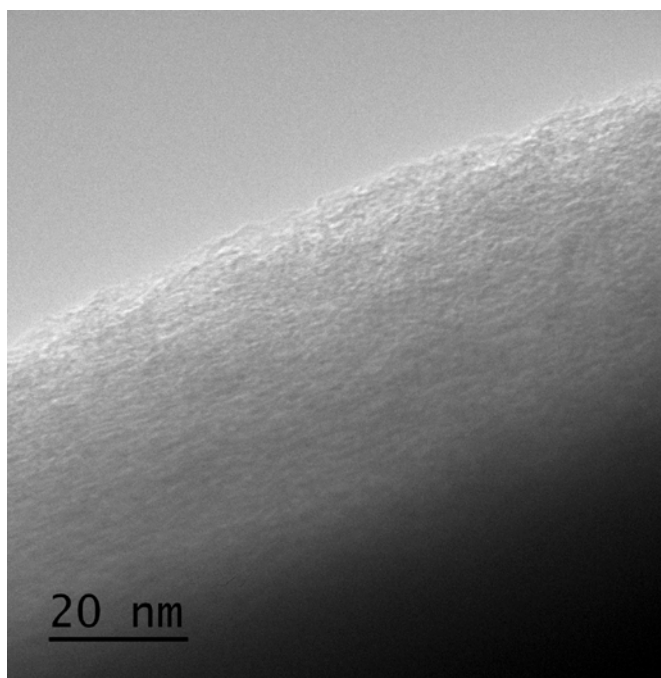


Рис. 22. Боковая поверхность монофиламента УВ после предварительного удаления аппрета (перед пропиткой раствором фуллерена C_{60}). «Прозрачная» область.

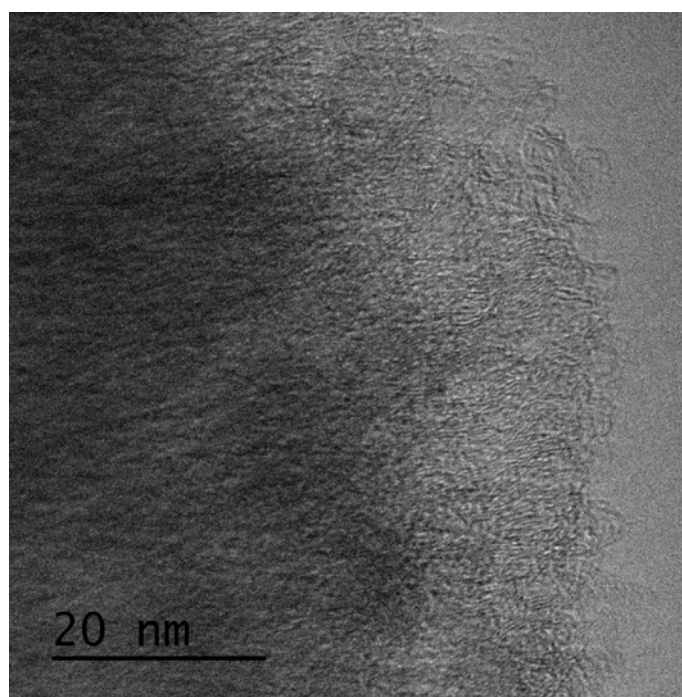


Рис. 23. Торец монофиламента УВ после предварительного удаления аппрета (перед пропиткой раствором фуллерена C_{60}).

На рис. 24-26 представлены результаты ТЕМ исследования образца УВ с нанесенной пленкой фуллерена до стадии облучения: изображения боковой

поверхности УВ, где прослеживается структура пленки, вероятно, состоящей из фуллерена, узлы кубической решетки имеют размеры 0,72 нм, что соответствует диаметру фуллерена C_{60} . Темная область в правом нижнем углу снимка на рис. 27 – монофиламент УВ. На рис. 28 граница боковой поверхности монофиламента выражена отчетливо (верхний правый угол).

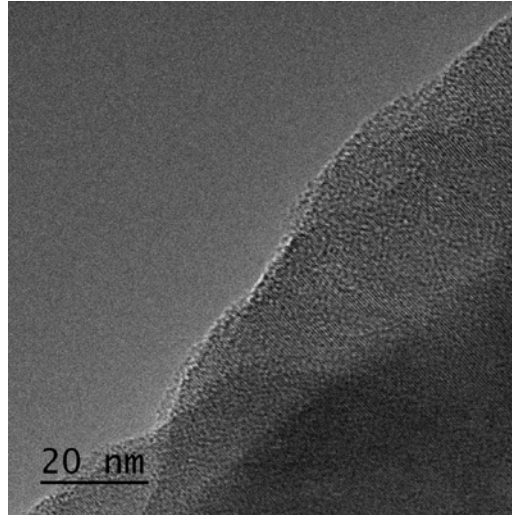


Рис. 24. Боковая поверхность монофиламента УВ после нанесения фуллерена C_{60} до облучения лазером.

Толщина исследуемой пленки находится в пределах от 20 до 100 нм, при этом пленка имеет слоистое строение (рис. 25). Тем не менее, большая часть пленки достаточно однородна: размер видимых кристаллитов не менее 100 нм.

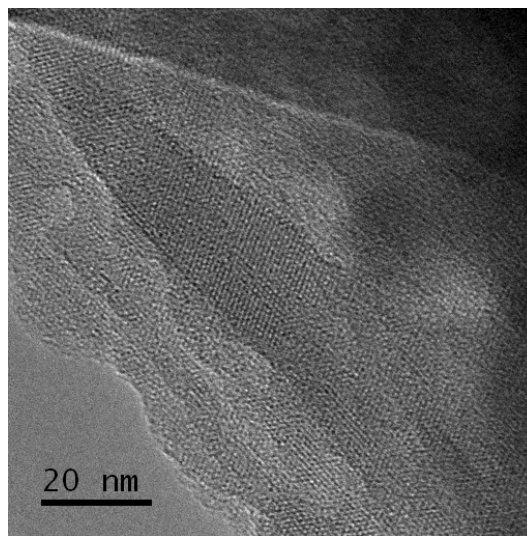


Рис. 25. Боковая поверхность монофиламента УВ после нанесения фуллерена C_{60} до облучения лазером.

Осажденная на торец монофиламента (рис. 26) УВ пленка фуллеренов C_{60} обладает неоднородным строением. Данный факт, по всей видимости, свидетельствует о том, что фуллерены осаждаются на дефекты волокна, которых на торце значительно больше, чем на боковой поверхности.

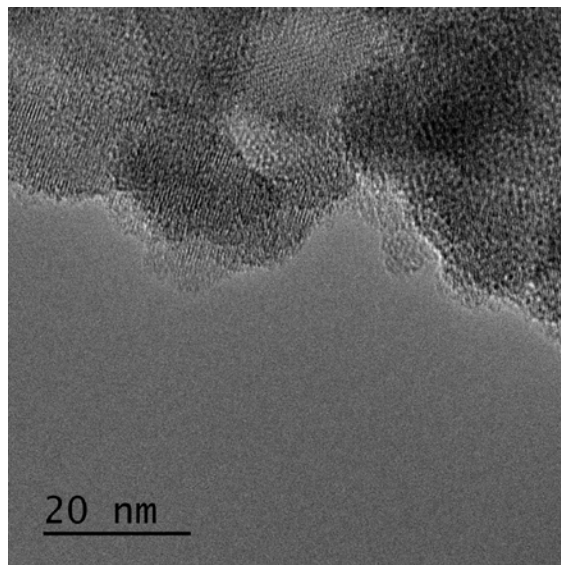


Рис. 26. Торец монофиламента УВ после нанесения фуллерена C_{60} до облучения лазером.

На рис. 27-28 представлены ТЕМ-изображения монофиламентов УВ с нанесенным фуллереном C_{60} после облучения. Боковая поверхность филаментов достаточно ровная, без видимых агломератов (рис. 27). Структура пленки после облучения сильно отличается от пленки, полученной сразу после нанесения фуллеренов.

На рис. 28 видно образовавшиеся графитоподобные области и участки, содержащие фуллереноподобные фрагменты, причем размер этих глобулярных образований близок размеру фуллерена и составляет 0,71-073нм.

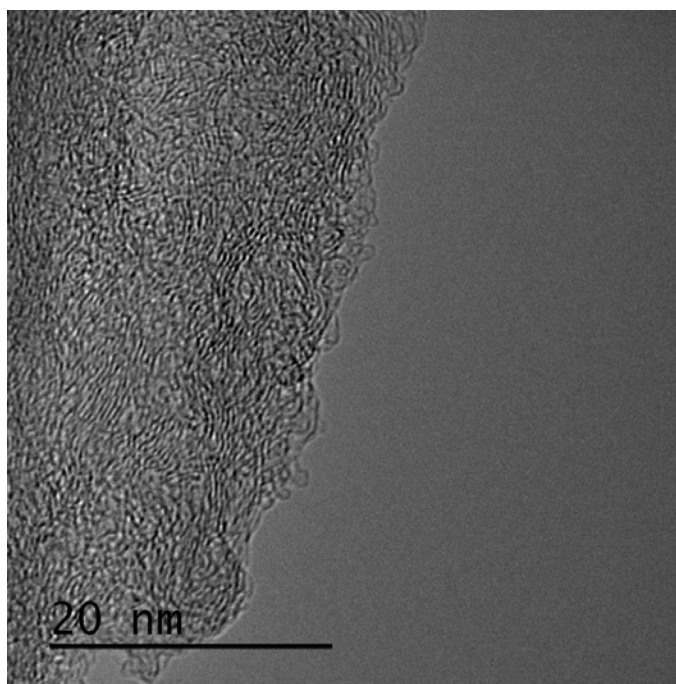


Рис. 27. Боковая поверхность монофиламента УВ после нанесения фуллерена C_{60} после облучения лазером.

Пленка на торце монофиламента УВ представляет собой еще более разупорядоченную структуру и содержит в том числе графито- и фуллереноподобные участки (рис. 28).

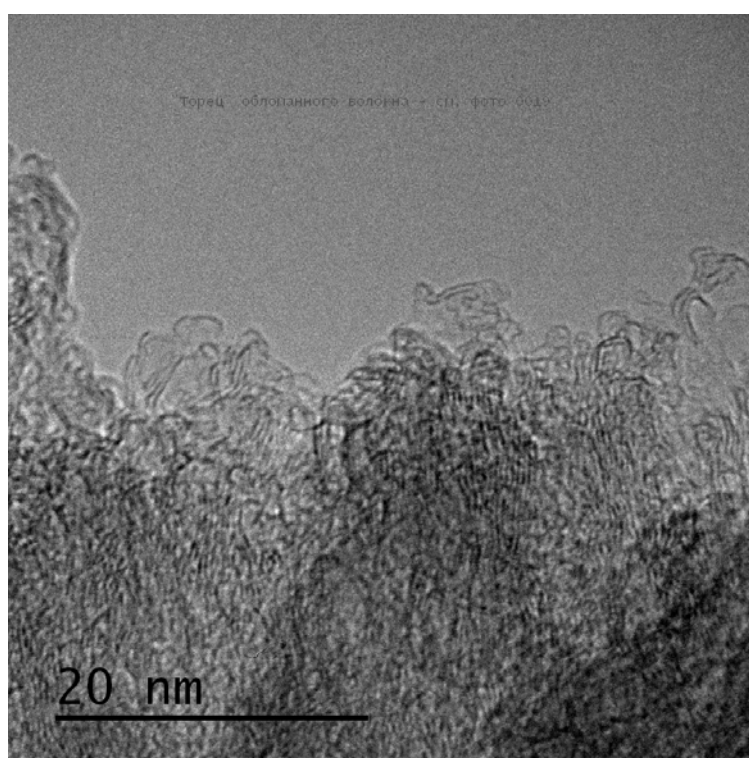


Рис. 28. Торцец УВ с фуллереном C_{60} после облучения лазером.

Исследования методом ТЕМ образцов УВ, модифицируемого фуллеренами, на различных этапах процесса модифицирования позволило зафиксировать изменения поверхности монофиламентов и трансформации фуллереновых пленок. В результате установлено наличие полимеризованных структур, содержащих фуллереноподобные образования в конечных образцах. Эти данные согласуются с данными КР-спектроскопии, которые также подтверждают наличие полимеризованных фуллеренов на поверхности УВ.

3.2.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия)

Образцы исследованы при возбуждении лазером с длиной волны 538 нм.

Графики полученных спектров комбинационного рассеяния образцов представлены на рис. 29-30: КР-спектры образцов волокна марки УКН-12000 с нанесённым фуллереном из раствора сероуглерода и УВ УКН-12000 с нанесённым фуллереном из раствора толуола.

В таблице 4 описаны условия получения КР-спектров для образцов УВ с фуллереном. Основным изменяемыми параметрами являлись время выдержки и мощность лазера возбуждения.

Таблица 4. Условия съёмки КР-спектров УВ, модифицированного фуллеренами

№	Образец		Накопление , сек/раз	Мощность лазера, мВт
1	УВ+C ₆₀ пропит. в CS ₂	Условия съёмки {1}	1/1	17
2		Условия съёмки {2}	180/3	0,85
3	УВ+C ₆₀ пропит. в толуоле	Условия съёмки {1}	1/1	17
4		Условия съёмки {3}	180/3	0,17

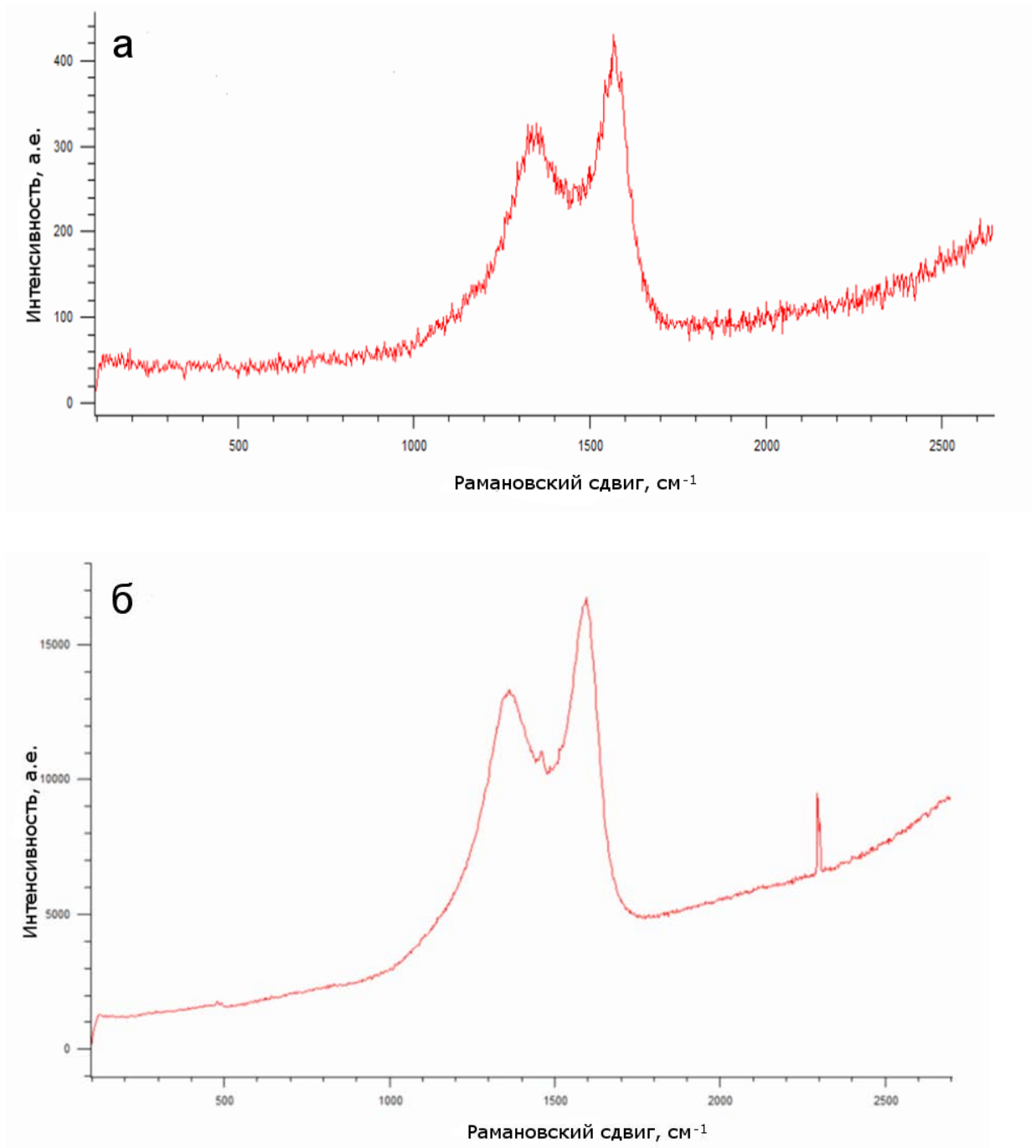


Рис. 29. КР-спектр УВ с фуллереном C_{60} , осажденным из раствора сероуглерода:
а) при высокой мощности лазера 100%; б) при низкой мощности лазера (5%)

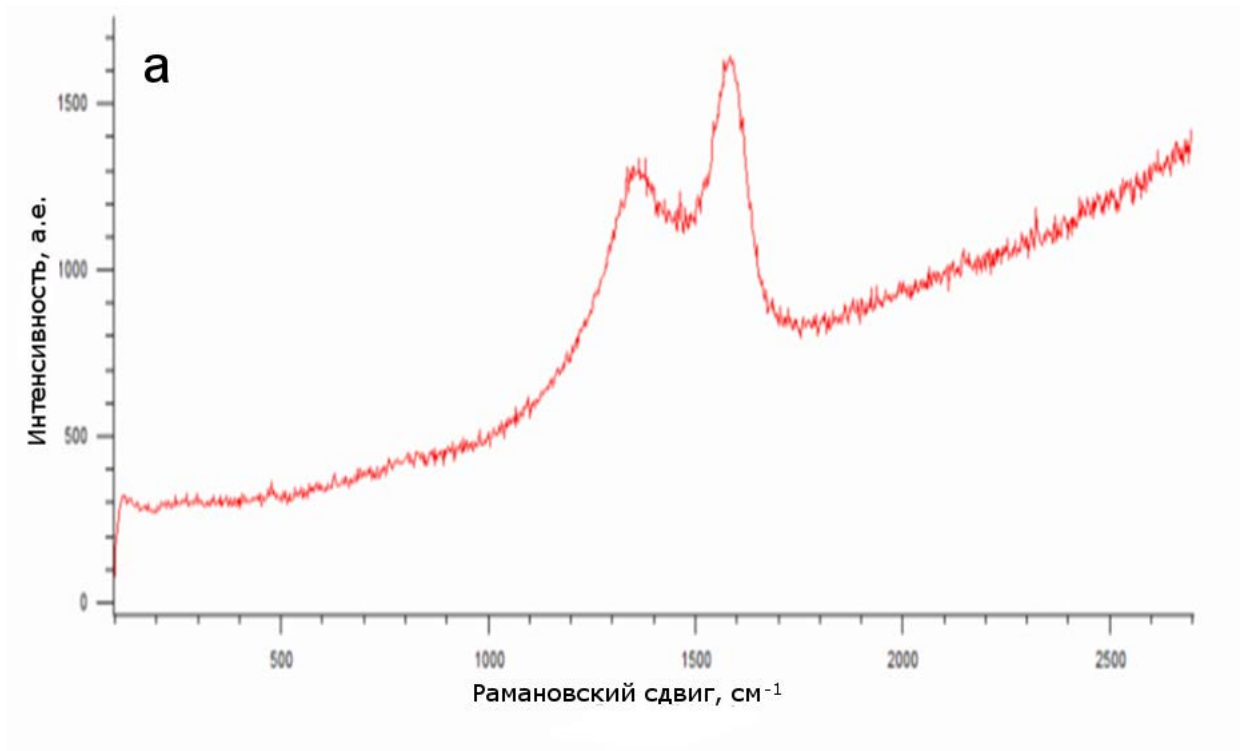


Рис. 30. КР-спектр УВ с фуллереном C_{60} , осажденным из раствора толуола при высокой мощности лазера 100%.

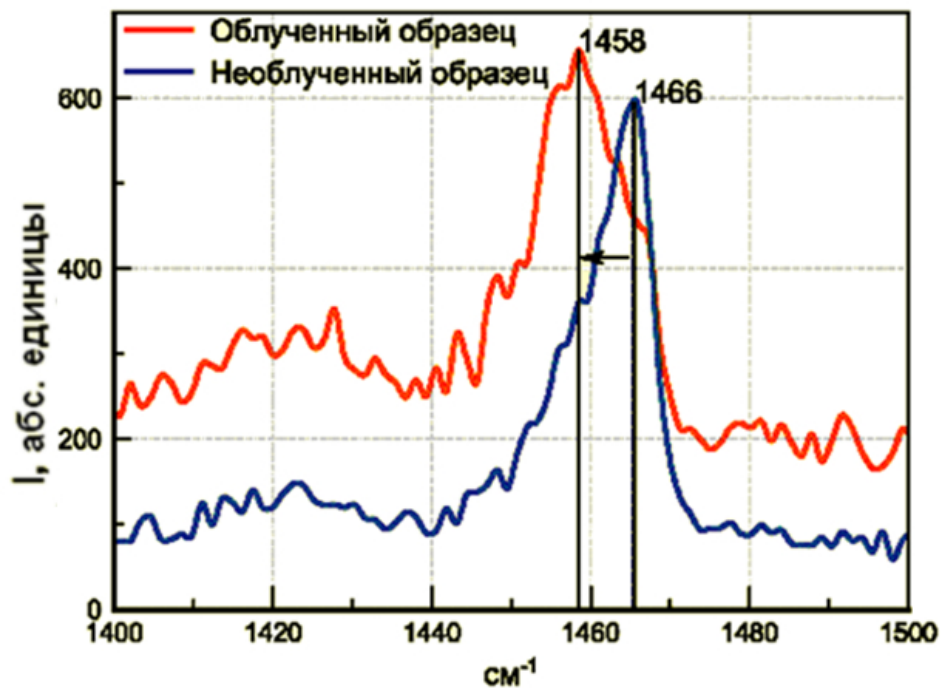


Рис. 31. Сравнение положения $A_{g(2)}$ -моды КР-спектров образцов УВ+ C_{60} до и после облучения лазером

Сравнительный анализ колебательных спектров образцов показал, что при нанесении фуллерена на углеродную нить кроме D-моды и G-моды исходного волокна на спектре появляется $A_{g(2)}$ -мода фуллерена.

На рис. 31 видно, что $A_{g(2)}$ -мода образцов после облучения лазером находится при $1458(1) \text{ см}^{-1}$, что, возможно, указывает на полимеризацию фуллерена. Известно, что смещение $A_{g(2)}$ -моды помимо полимеризации, может быть вызвано также переносом заряда (избыточной электронной плотности) на молекулу фуллерена [122], хотя в исследуемой системе (углеродное волокно – фуллерен – толуол и, возможно, кислород) это маловероятно.

Другой возможной причиной смещения $A_{g(2)}$ -моды в сторону более низких волновых чисел может быть методика приготовления необлучённого образца. При приготовлении необлучённого образца, всё исследуемое волокно помещали в стеклянную трубку, и облучалась только его определённая часть, тогда как концевые части волокна не облучали и в дальнейшем эти концевые части исследовали как необлучённые образцы. Не исключено, что при такой методике, часть облучения всё же попадало на концевые части, что могло вызвать частичную фотополимеризацию и, как следствие, смещение $A_{g(2)}$ -моды на необлучённых образцах.

Таким образом, на основании КР-спектров показано, что фуллерен содержится на поверхности УВ и при облучении, вероятно, происходит полимеризация C_{60} .

Таким образом, появление колебаний КРС в области $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ на исследованных образцах после облучения лазером в совокупности с результатами, полученными другими методами (ТЕМ и РФЭС) указывает на полимеризацию фуллерена.

3.2.4. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Проведено исследование исходных образцов УВ и образцов,

обработанного фуллеренами с использованием РЭМ.

Согласно данным РЭМ, поверхность углеродных монофиламентов, покрытых фотополимеризованным фуллереном, отличается от поверхности исходных. Пример сравнительной характеристики поверхности до и после обработки фуллереном для УВ марки Ровилон-5 показан на рис. 32 и для УВ марки УКН-12000 на рис. 33.

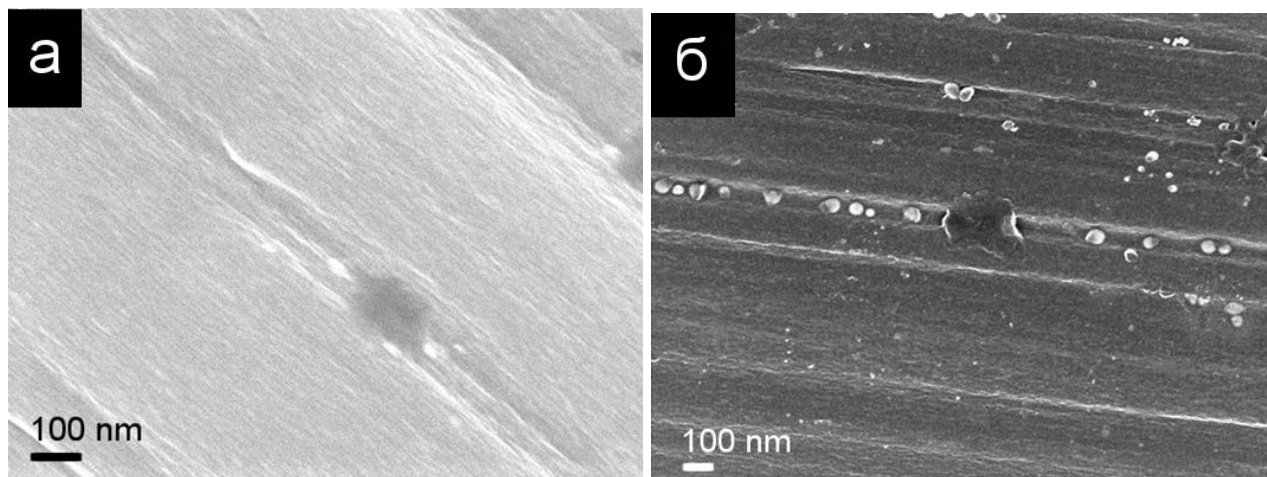


Рис. 32. РЭМ-изображения поверхности УВ Ровилон-5 для а) исходного волокна; б) УВ, модифицированного фуллереном C_{60}

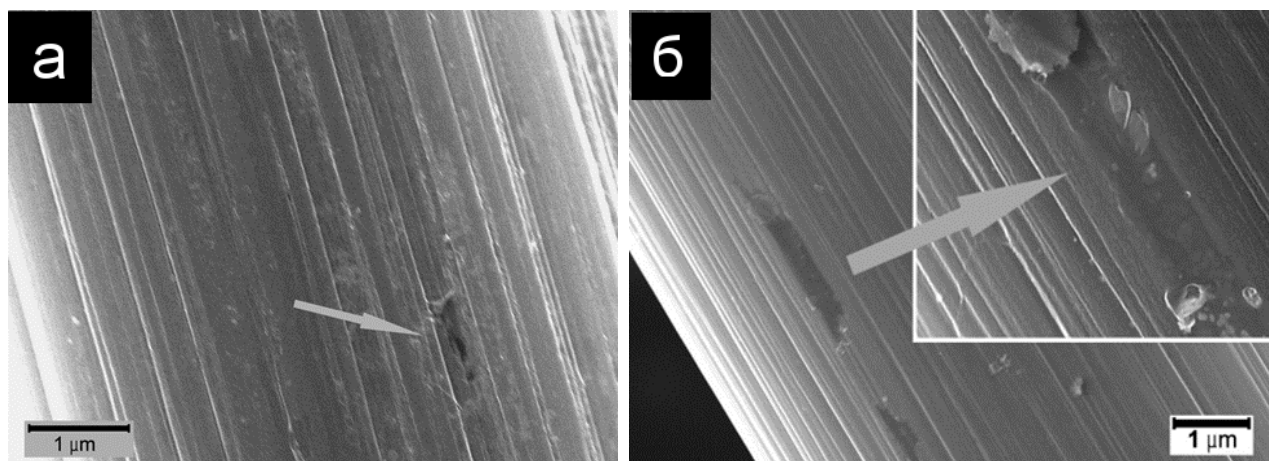


Рис. 33. РЭМ-изображения поверхности УВ УКН-12000 для а) исходного волокна (стрелка указывает на дефект); б) УВ, модифицированного фуллереном C_{60}

Видно, что поверхности складки и дефекты образца заполнены глобулярными нанообразованиями, предположительно связанным с УВ полимеризованным фуллереном. Сравнительный анализ РЭМ-изображений

образцов, полученных при разных условиях облучения, показал следующее:

1. На облученных образцах наблюдаются кристаллические образования, которые имеют различную форму и размер в зависимости от марки образца и условий облучения;
2. Кристаллические образования представляют собой агломераты фуллеренов, которые формируются в процессе облучения. При этом происходит агломерация фуллеренов в ассоциаты различной формы;
3. Образующиеся агломераты фуллеренов скапливаются в основном на дефектных поверхностях волокна.

3.3. Влияние модифицирования углеродного волокна фуллеренами на прочностные характеристики

Полученные результаты испытаний образцов позволили провести сопоставительный анализ испытаний образцов углеродных нитей до (исходных) и после обработки их фуллеренами. Данные по испытаниям прочностных и упруго-деформированных свойств образцов исходных углеродных моноволокон марок РОВИЛОН 5, УКН-5000, УКН-12000, а также их комбинации с фуллеренами приведены в таблице 5.

Анализ характеристик образцов моноволокон углеродных нитей марок РОВИЛОН 5 и УКН-5000, УКН-12000 до и после их обработки фуллеренами показали, что при практически неизменном диаметре прочность филамента с фуллеренами повышается на 18–40 %. Таким образом, прочностные свойства исследованных углеродных нитей с фуллеренами не ухудшаются, а повышаются. Следует подчеркнуть, что наблюдаемый эффект связан именно с полимеризацией и закреплением фазы фуллерена на УВ. Другие стадии обработки в отдельности не приводили к подобным результатам. А именно, удаление аппрета несущественно снижало среднестатистическую прочность филаментов на величины от 2% (для Ровилон-5) до 4,5% (для УКН-12000), облучение лазером

не приводило к каким-либо изменениям в прочностных характеристиках, так же и нанесение фуллерена без облучения существенно не сказывалось на свойствах монофиламентов УВ.

Таблица 5. Характеристики опытных образцов исходных и модифицированных УВ

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

Наблюдается повышение удлинения при разрыве у обработанных фуллеренами нитей, что следует оценивать положительно с точки зрения работоспособности армированного композита под предельными силовыми нагрузками и увеличения прочности на смятие.

Таким образом, зафиксировано увеличение прочности УВ благодаря модифицированию фуллереном: в среднем 18%, а в некоторых случаях достигло 40%. Следует отметить, что наибольший положительный эффект проявился на образцах менее прочного УВ, что, вероятно, связано с наличием большего числа дефектов на их поверхности, и потому «залечивание» фуллереном происходит более явно.

3.4. Модифицирование углеродного волокна углеродными нанотрубками

3.4.1. Выбор и оптимизация условий модификации УВ углеродными нанотрубками.

Нанесение катализатора может осуществляться тремя основными способами: методом пропитки жгута УВ в растворе соли, методом магнетронного напыления и осаждением из газовой фазы. Падение прочности или, другими словами, частичное разрушение поверхности углеродной нити происходит в ходе предварительной подготовки и непосредственно во время синтеза углеродных нанотрубок на ее поверхности. На данный момент можно выделить следующие причины процесса разрушения: травление поверхности при паро-щелочной обработке, активное взаимодействие частиц катализатора с нитью, приводящее к образованию на нитях ям и каверн. Исходя из вышесказанного нужно решить следующую задачу: синтезировать углеродные нанотрубки на волокне, при этом значительно не повреждая его поверхность. Одним из возможных решений данной задачи является использование метода нанесения буферного слоя. В работе в качестве буфера использованы карбид кремния и/или алюмогель.

Из литературы [123] известно, что карбид кремния используется в качестве подложки при синтезе УНТ методом CVD.

Использование алюмогеля обусловлено рядом причин. Во-первых, это аморфное вещество, которое является хорошим гидрофильным адсорбентом с сильно развитой пористой структурой. Поэтому пропитка раствором катализатора волокон, покрытых алюмогелем, приведет к количественному осаждению катализатора на поверхность углеродных нитей. К тому же, сродство частиц оксида металла-катализатора, а впоследствии и самого металла к алюмогелю значительно выше, нежели к углеродной нити. Во-вторых, при нанесении буферного слоя окись алюминия в первую очередь будет заполнять

поры и трещины на поверхности волокон, что, вероятно, в некоторой степени укрепит филаменты. И наконец, это вещество химически инертное и термически стойкое при условиях синтеза углеродных нанотрубок, используемых в данной работе.

Таким образом, нанесение буферного слоя позволяет защитить поверхность углеродной нити от агрессивного химического воздействия, как на этапе предварительной подготовки, так и непосредственно во время синтеза. Метод подготовки образцов для синтеза будет включать две основные стадии: изначально наносится буферный слой, а затем методом пропитки наносится катализатор. Подробное описание метода представлено далее.

Разрушение отдельных участков поверхности УВ возникает во время предварительной обработки и в процессе модификации УВ углеродными нанотрубками. Основными причинами разрушения поверхности УВ являются: травление поверхности УВ при его предварительной обработке и активное взаимодействие металла-катализатора с УВ, которое приводит к образованию разрывов поверхностных слоев.

Для предотвращения разрушения УВ был применен метод нанесения защитного слоя на поверхность УВ перед покрытием поверхности металлом-катализатором. В качестве защитного слоя применен оксид алюминия. Такой выбор защитного слоя обусловлен рядом причин. В первую очередь, оксид алюминия является жаростойким веществом с высокой пористостью, что повысит смачиваемость поверхности УВ и увеличит эффективность нанесения металла-катализатора методом пропитки. Сходство химической природы у оксида металла-катализатора и оксида алюминия больше, чем у оксида металла-катализатора и УВ. Кроме того, оксид алюминия заполняет поверхностные дефекты УВ, что, по-видимому, ведет к укреплению УВ.

Резюмируя вышесказанное, важно отметить, что покрытие УВ защитным слоем сохранит УВ от разрушительного воздействия, как металла-катализатора,

так и от реагентов, применяемых во время предварительной обработки УВ, а также в ходе процесса модификации УВ.

Предварительная обработка поверхности УВ перед модификацией УНТ включает два основных процесса: нанесение на поверхность УВ защитного слоя и дальнейшее покрытие металлом-катализатором.

3.4.2. Метод пропитки углеродных материалов раствором соли металла-катализатора

Метод пропитки УВ заключается в предварительном нанесении на поверхность УВ частиц металла-катализатора путем пропитки УВ спиртовым раствором соли металла-катализатора.

Для предотвращения взаимодействия частиц катализатора с УВ в ряде экспериментов, его поверхность предварительно покрывали защитным слоем оксида алюминия.

Предварительная обработка поверхности УВ

С поверхности УВ предварительно удаляли аппрет смесью ацетона и этанола в объемном соотношении 1:1. Также в ряде случаев проведена паро-щелочная, либо кислотная обработка. Такую обработку проводят для функционализации поверхности УВ гидрофильными группами, что в дальнейшем приводит к увеличению смачиваемости УВ раствором соли металла-катализатора. Для оценки эффективности использования предварительных методов обработки были проведены дополнительные эксперименты с нанесением катализатора на поверхность необработанного УВ.

Предварительная паро-щелочная обработка поверхности УВ

При проведении паро-щелочной обработки образцы УВ погружали в 15%-ный раствор гидроксида калия КОН, нагревали раствор до температуры кипения и кипятили в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником. Потом образцы

переносили в керамическую лодку и сушили в муфельной печи на воздухе при 250°C в течение 2 ч. Затем УВ промывали дистиллированной водой и сушили в течение 1 ч при 80°C в сушильном шкафу. Для оценки потери массы каждый образец УВ взвешивали до и после обработки.

Предварительная кислотная обработка поверхности УВ

При проведении кислотной обработки образцы УВ погружали в концентрированный (60%) раствор HNO_3 и выдерживали в нем при комнатной температуре в течение 5 ч. Потом УВ промывали дистиллированной водой до нейтральной среды ($\text{pH} \sim 6,5-7$) и высушивали в течение 1 ч на воздухе при 80°C. Для оценки потери массы каждый образец УВ взвешивали до и после обработки.

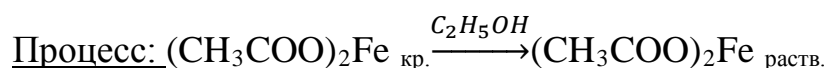
Пропитка УВ раствором соли металла-катализатора

1. Пропитку УВ проводили раствором соли металла-катализатора (в спирте в 3 стадии:

1. Приготовление раствора соли металла-катализатора в этаноле;
2. Пропитка УВ раствором соли металла-катализатора в этаноле;
3. Разложение соли до оксида металла-катализатора

Стадия 1: Приготовление раствора соли металла-катализатора в спирте

В качестве металлов-катализаторов выбраны железо Fe и кобальт Co. В качестве прекурсоров катализаторов использовали 5-% растворы ацетата железа (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ или ацетата кобальта (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ в этаноле. Для приготовления растворов брали рассчитанное для указанной концентрации количество ацетата железа(II) или ацетата кобальта (II), добавляли необходимое количество этанола и перемешивали, пока соль полностью не растворялась в растворителе.



Стадия 2: Пропитка УВ раствором соли металла-катализатора в спирте

УВ после предварительных паро-щелочной, либо кислотной обработок переносили в фарфоровую чашку и заливали раствором соли металла-катализатора в C_2H_5OH , подготовленным на *стадии 1* (рис. 43). Оставляли УВ в растворе на 24 ч, после чего удаляли растворитель путем выпаривания на водяной бане при интенсивном перемешивании.

1. Стадия 3: Разложение соли до оксида металла-катализатора

Подготовленные на *стадии 2* образцы УВ помещали в кварцевые лодочки и нагревали в сушильном шкафу до $200^{\circ}C$, либо в проточном кварцевом реакторе в потоке аргона до $350^{\circ}C$, выдерживали 2 ч при данных температурах и остужали до комнатной температуры. После разложения соли металла-катализатора на поверхности образцов УВ находятся частицы оксида металла-катализатора. Таким образом, образцы УВ подготовлены к процессу химического восстановления оксидов металла до металла в виде активных каталитических частиц и к последующей стадии модификации УНТ.

Применение меди в качестве промоутера процесса образования УНТ

Согласно литературным данным [124], медь является промоутером процесса модификации УВ углеродными нанотрубками, а также препятствует взаимодействию частиц катализатора с УВ, что предотвращает зауглероживание катализатора. Исходя из этого, была подготовлена серия образцов УВ, обработанных методом последовательной пропитки растворами соли металла-катализатора и соли меди. В качестве металла-катализатора в данных экспериментах было выбрано железо.

Процесс последовательной пропитки двумя растворами солей состоял из 5 этапов:

1. Приготовление растворов солей металла-катализатора в

спирте;

2. Пропитка УВ раствором соли меди в спирте
3. Разложение соли меди до оксида меди:
4. Пропитка УВ раствором соли металла-катализатора;
5. Разложение соли до оксида металла-катализатора

Стадия 1: Приготовление растворов солей металлов в спирте

Для данного процесса последовательной пропитки железо и медь взяты в весовых соотношениях 50:50, 30:70 и 95:5 соответственно.

В качестве прекурсора катализатора использовали 5-% раствор ацетата железа (II) и ацетата меди в этаноле. Для приготовления растворов брали рассчитанное для указанной концентрации количество ацетата железа(II) и ацетат меди, добавляли необходимое количество этанола и перемешивали, пока соль полностью не растворялась в растворителе.

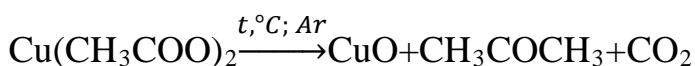
Стадия 2: Пропитка УВ раствором соли меди в спирте

УВ после предварительных паро-щелочной, либо кислотной обработок переносили в фарфоровую чашку и заливали раствором ацетата меди в спирте, подготовленным на *стадии 1*, периодически помешивали. Оставили УВ в растворе на 24 ч, после чего удаляли растворитель методом выпаривания на водяной бане при интенсивном перемешивании.

Стадия 3: Разложение соли меди до оксида меди

Подготовленные на *стадии 2* образцы УВ помещали в кварцевые лодочки и нагревали в сушильном шкафу до 200°C, либо в проточном кварцевом реакторе в потоке аргона до 350°C, выдерживали 2 часа при данных температурах и остужали до комнатной. Таким образом, образцы УВ подготовлены к пропитке раствором ацетата железа (II).

Процесс (один из путей протекания реакции):



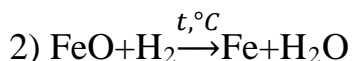
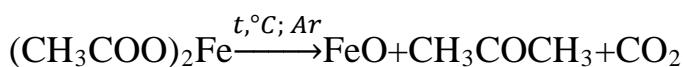
Стадия 4: Пропитка углеродных волокон раствором ацетата железа(II)

УВ после *Стадии 3* переносили в фарфоровую чашку и заливали раствором соли металла (II) в спирте, подготовленным на *Стадии 1*, в количествах, соответствующих весовым соотношениям железа и меди, указанным *выше (Стадия 1)* периодически помешивали. Оставляли УВ в растворе на 24 ч, после чего удаляли растворитель методом выпаривания на водяной бане при интенсивном перемешивании.

Стадия 5: Разложение соли до оксида металла-катализатора

Подготовленные на *Стадии 4* образцы УВ помещали в кварцевые лодочки и нагревали в сушильном шкафу до 200°C, либо в проточном кварцевом реакторе в потоке аргона до 350°C, выдерживали 2 ч при данных температурах и остужали до комнатной. После разложения соли металла на поверхности образцов УВ находятся оксиды металла-катализатора. Восстановление проводили при температуре 500-600°C в потоке H₂. Таким образом, образцы УВ подготовлены к процессу последующей стадии модификации УНТ.

Процесс: 1) (один из путей протекания реакции)



3.4.3. Методы с применением защитного слоя оксида алюминия

Применение солевого метода для нанесения защитного слоя на углеродное волокно

Нанесение металла-катализатора (железа или кобальта) с применением

защитного слоя оксида алюминия

2. На УВ наносился металл-катализатор по методу, включающему 6 стадий:

1. Приготовление растворов для пропитки:

1.1. Приготовление 20%-го раствора нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$;

1.2. Приготовление раствора соли металла-катализатора в C_2H_5OH для пропитки;

2. Пропитка УВ раствором нитрата алюминия в ультразвуковой ванне;

3. Покрытие УВ гидроксидом алюминия;

4. Разложение гидроксида алюминия до оксида алюминия;

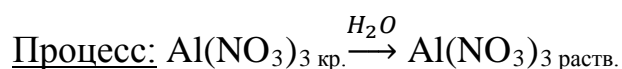
5. Пропитка УВ, покрытых защитным слоем оксида алюминия, раствором металла-катализатора в ультразвуковой ванне;

6. Разложение соли металла до оксида металла-катализатора в атмосфере аргона.

Стадия 1: Приготовление растворов для пропитки:

1.1. Приготовление 20%-го раствора нитрата алюминия

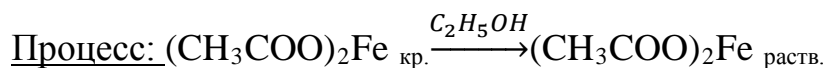
Для приготовления 20%-го водного раствора нитрата алюминия с целью нанесения на поверхность УВ необходимое количество нитрата алюминия растворяли в соответствующем количестве дистиллированной воды, перемешивали до полного растворения нитрата алюминия.



1.2. Приготовление раствора соли металла-катализатора в спирте для пропитки

В качестве металлов-катализаторов были выбраны железо и кобальт. В качестве прекурсоров катализаторов использовали 5-% растворы ацетата железа

(II) или ацетата кобальта (II) в этаноле. Для приготовления растворов брали рассчитанное для указанной концентрации количество ацетата железа(II) или ацетата кобальта (II), добавляли необходимое количество этанола и перемешивали, пока соль полностью не растворялась в растворителе.



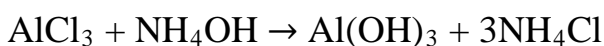
Стадия 2: Пропитка УВ нитратом алюминия в ультразвуковой ванне

УВ переносили в фарфоровую чашку и заливали предварительно подготовленным раствором нитрата алюминия. Фарфоровую чашку помещали в ультразвуковую ванну и пропитывали УВ нитратом алюминия в течение 20 мин при включенной ультразвуковой ванне, далее выключали ультразвуковую ванну и пропитывали УВ в нитрате алюминия в течение 24 ч.

Стадия 3: Покрытие УВ гидроксидом алюминия

УВ вытаскивали из раствора нитрата алюминия и помещали на 20 мин в 5%-й раствор аммиака при комнатной температуре.

Процесс на поверхности монофиламентов УВ:



Стадия 4: Разложение гидроксида алюминия до оксида алюминия

УВ, покрытые гидроксидом алюминия, нагревали в проточном кварцево реакторе до 300°C в атмосфере аргона Ar для разложения гидроксида алюминия до оксида алюминия. Выдерживали в течение 2 ч при данной температуре, далее остужали реактор до комнатной температуры.

Стадия 5: Пропитка УВ, покрытых защитным слоем оксида алюминия, раствором металла-катализатора в ультразвуковой ванне

Обработанные на Стадии 4 образцы УВ пропитывали раствором соли металла-катализатора в спирте, приготовленным на Стадии 1.

Стадия 6: Разложение соли металла до оксида металла-катализатора в атмосфере аргона

Подготовленные на *Стадии 5* образцы УВ помещали в кварцевые лодочки и нагревали в проточном кварцевом реакторе в потоке аргона до 350°C, выдерживали 1 ч при данной температуре и остужали реактор до комнатной температуры. После разложения соли металла на поверхности защитного слоя оксида алюминия находятся активные каталитические центры оксидов металла.

Таким образом, образцы УВ подготовлены к процессу химического восстановления частицы оксидов металла до активного металла и к последующей стадии модификации УВ нанотрубками.

Применение золь гидроксидов алюминия для нанесения защитного слоя на углеродное волокно

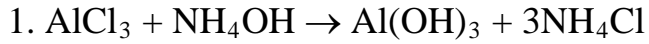
Стадия 1. Приготовление раствора соли металла-катализатора в спирте для пропитки

В качестве металлов-катализаторов использовали железо. В качестве прекурсоров катализаторов использовали 5-% растворы ацетата железа (II) в этаноле. Для приготовления растворов брали рассчитанное для указанной концентрации количество ацетата железа(II), добавляли необходимое количество этанола и перемешивали, пока соль полностью не растворялась в растворителе.

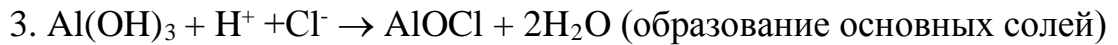
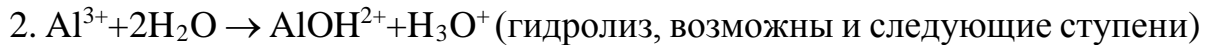
Стадия 2. Получение золь гидроксидов алюминия

К водному раствору хлорида алюминия ($AlCl_3$) с массовой долей 5 %, по каплям при энергичном перемешивании добавляли концентрированный раствор аммиака в воде (NH_4OH) с массовой долей не менее 10 % до тех пор, пока выпадающий гелеобразный осадок гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$) не заполнял весь объем раствора (рис.44а). Далее раствор с осадком оставляли на 1 ч до

полного перехода осадка в золь (рис.44б,в), путем пептизации гидроксида алюминия хлорид-ионами (Cl^-) кислой среде. Пептизатором служил избыток хлорида алюминия, не вступившего в реакцию.



В растворе протекает множество реакций подобного характера:



Соль AlOCl диссоциирует на ионы, которые формируют адсорбционный и диффузный слои мицелл гидроксида алюминия: $\text{AlOCl} \leftrightarrow \text{AlO}^+ + \text{Cl}^-$

Вследствие этого мицелла гидроксида алюминия имеет следующее строение:

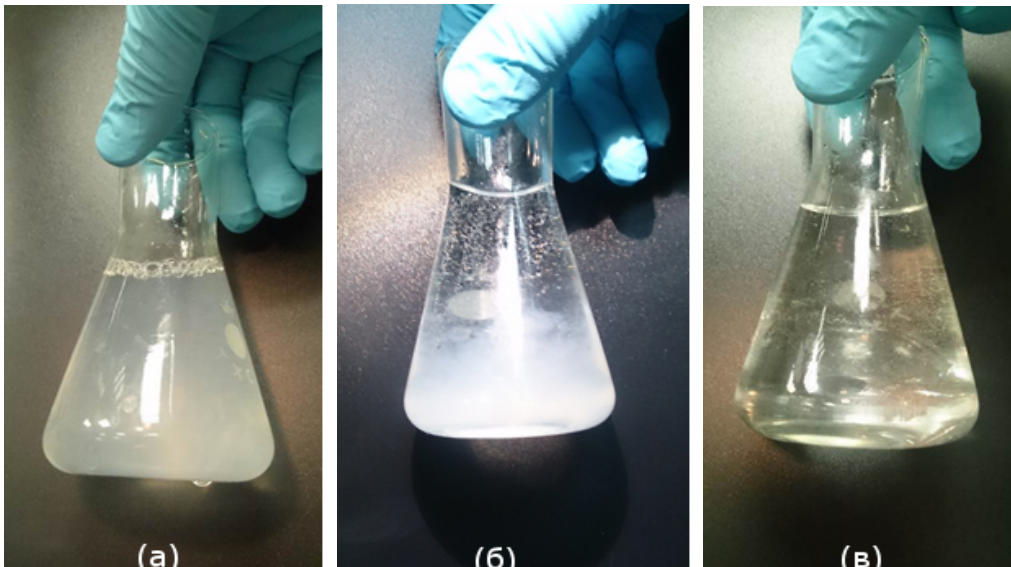
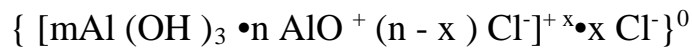


Рис. 34. Стадии получения золя гидроксида алюминия: а) образование аморфного осадка гидроксида алюминия при сливании водного раствора аммиака и раствора хлорида алюминия; б) переход аморфного осадка гидроксида алюминия в присутствии хлорид-ионов в золь; в) прозрачный золь.

Стадия 3. Нанесение защитного слоя оксида алюминия на UV

Нанесение защитного слоя оксида алюминия проходило через три стадии: 1) погружение волокна в золь гидроксида алюминия (рис. 34), 2) сушка волокна, 3) прокаливание волокна в печи в течение 10 мин при 1000°C. Данный цикл «погружение-просушка-прокаливание» повторяли до 4-5 раз.

Стадия 4. Пропитка УВ, покрытых защитным слоем оксида алюминия

Обработанные на Стадии 3 образцы УВ пропитывали раствором соли металла-катализатора в спирте, приготовленным на Стадии 1.

Стадия 5. Разложение соли металла до оксида металла-катализатора в атмосфере аргона

Подготовленные на Стадии 5 образцы УВ помещали в кварцевые лодочки и нагревали в проточном кварцевом реакторе в потоке аргона до 350°C, выдерживали 1 ч при данной температуре и остужали реактор до комнатной температуры. После разложения соли металла на поверхности защитного слоя оксида алюминия находятся активные каталитические центры оксидов металла. Таким образом, образцы УВ подготовлены к процессу химического восстановления оксидов металла до активного металла и к последующей стадии модификации УВ нанотрубками.

Проверка сплошности покрытия УВ оксидом алюминия

Чтобы оценить, насколько качественно оксид алюминия покрывает поверхность УВ, был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) УВ в атмосфере воздуха на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter 449F1 фирмы Netzsch. Результаты анализа показали, что УВ, покрытое оксидом алюминия, начинает окисляться примерно на 110-120°C выше, чем исходное УВ без покрытия (рис. 35).

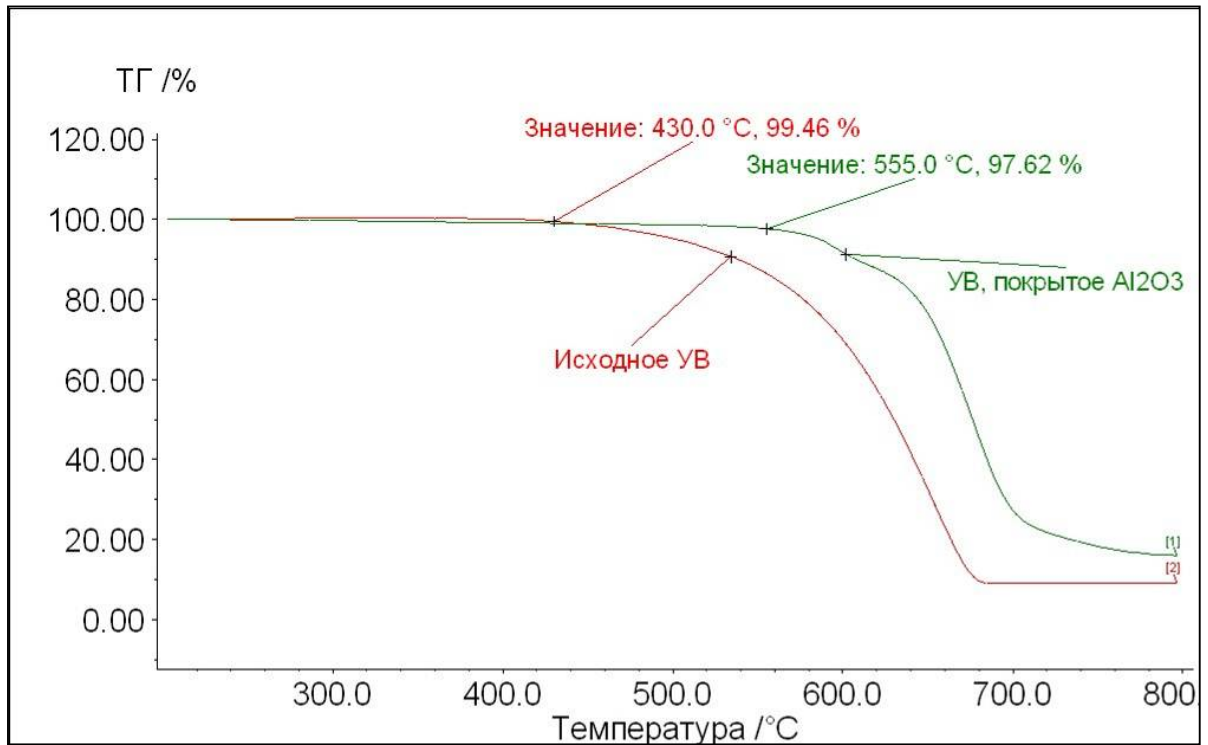


Рис. 35 Данные ТГА для серии образцов УВ: исходного и покрытого защитным слоем Al_2O_3 .

ТГ анализ проводили до тех пор, пока образец УВ, покрытый оксидом алюминия, не перестал терять массу. Методом РЭМ проведены исследования зольного остатка. На РЭМ изображениях видно, что даже после полного выгорания углерода оксид алюминия остается в виде полых трубок (рис.46), что дополнительно подтверждает целостность такого защитного покрытия.

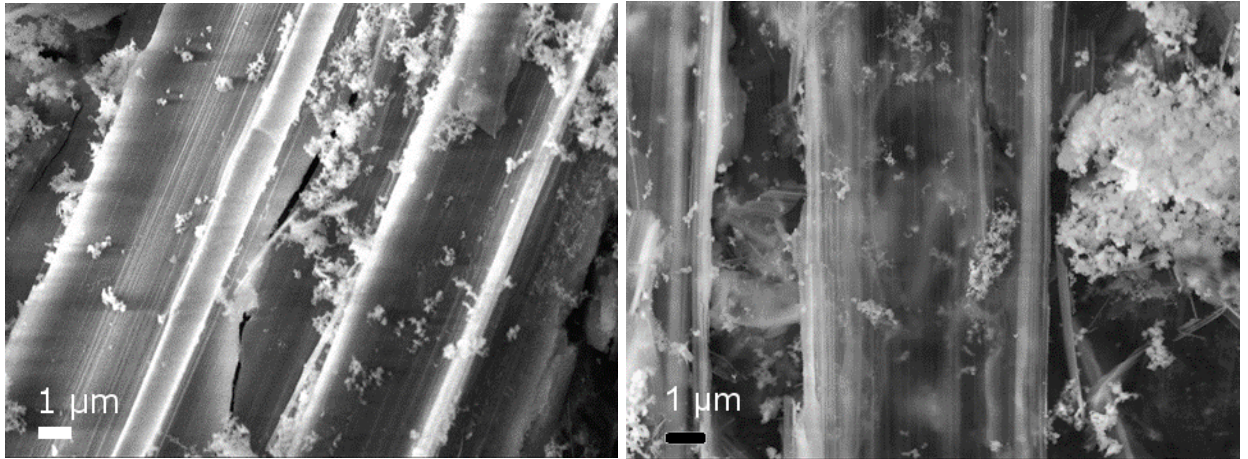


Рис.36. РЭМ-изображения: полые трубки оксида алюминия, оставшиеся после выгорания углерода на воздухе.

Проверка структуры покрытия

Согласно литературным данным [53] наиболее прочно на поверхности закрепляется кристаллический оксид алюминия. Поэтому для определения присутствия кристаллической фазы оксида алюминия провели рентгенофазовый анализ покрытия УВ. Результаты представлены на рис 37.

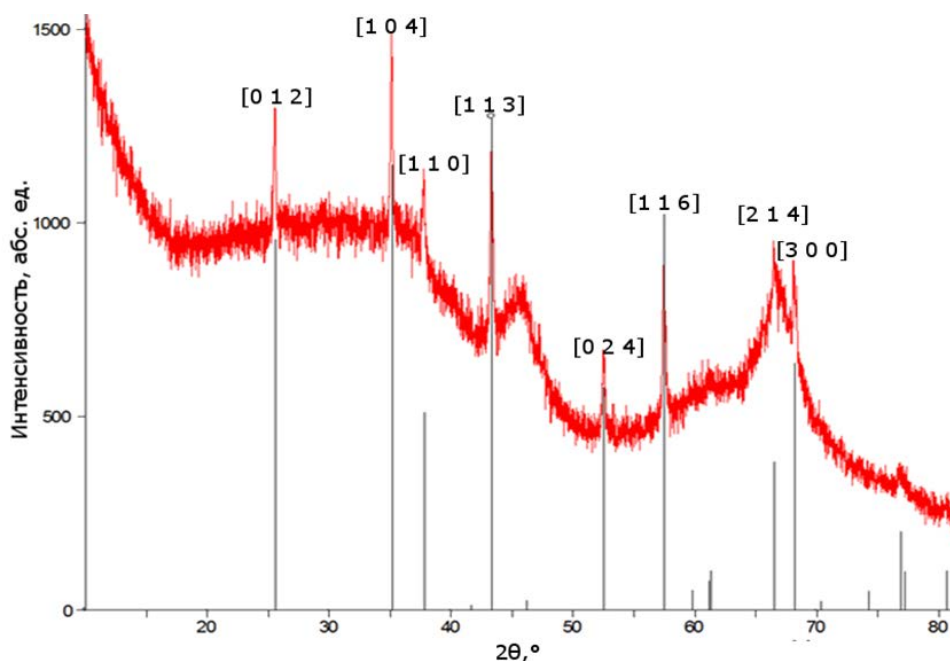


Рис. 37. Дифрактограмма зольного остатка после выжигания углеродной сердцевины УВ, покрытого оксидом алюминия.

Согласно данным РФА в покрытии содержится фаза корунда. Которая однозначно идентифицируется по основным пикам (рис. 37).

Влияние синтеза УНТ на целостность покрытия.

Для того, чтобы определить, не разрушится ли защитный слой после процесса модификации УВ углеродными нанотрубками, был проведен ТГА образцов исходного УВ и УВ, модифицированного УНТ при постоянной температуре 450°C (рис. 37). При данной температуре исходное УВ начинает окисляться. По кривым ТГА видно, что при выдержке в течение часа исходное УВ потеряло около 20% своей массы. В то же время покрытое защитным слоем и модифицированное УВ практически не потеряло в массе. Потеря массы в 2 % для модифицированного УВ, вероятно, связана со сгоранием УНТ.

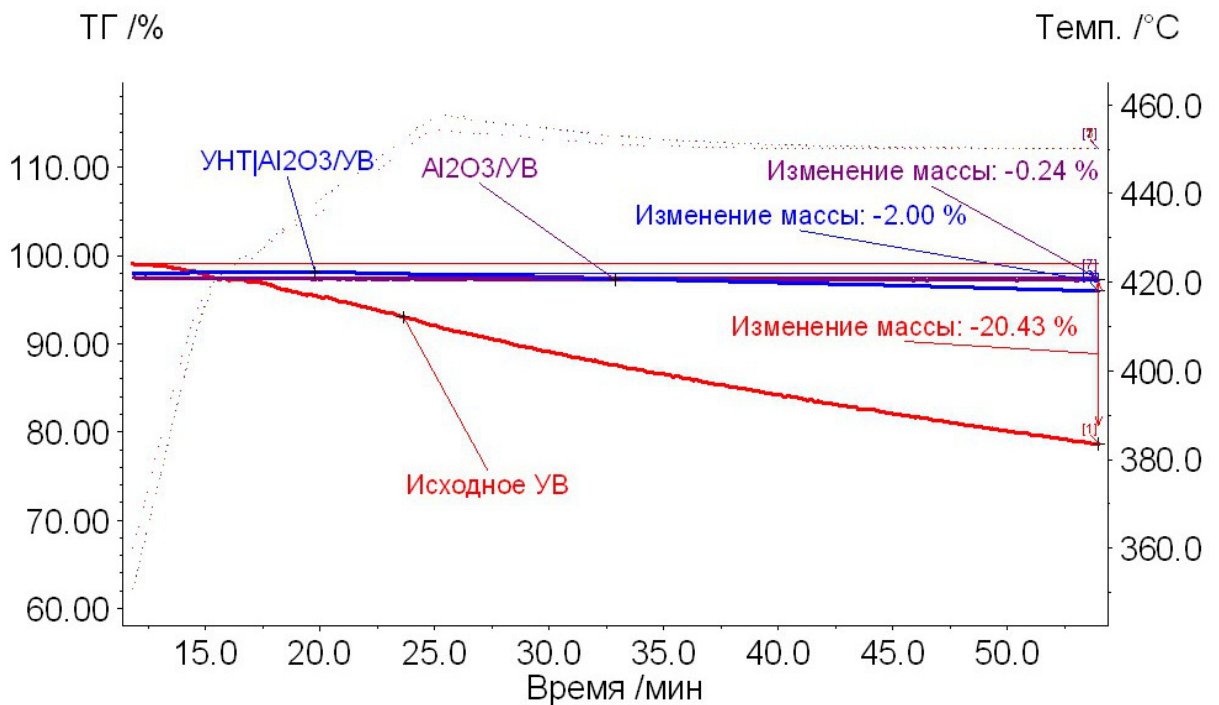


Рис. 38. ТГА образцов исходного (красная кривая), покрытого оксидом алюминия (синяя кривая) и УВ, модифицированного УНТ (фиолетовая кривая).

Таким образом, рядом исследовательских методов было доказано наличие покрытия, его сплошность, кристаллическое строение и стабильность при синтезе УНТ.

3.4.4. Метод магнетронного напыления

Для нанесения сверхтонких пленок металлов на поверхность УВ использовали метод магнетронного напыления. При толщине напыленного слоя порядка нескольких нанометров на поверхности объекта получают пленки, которые при нагревании коагулируют с образованием сферических частиц. Их размер зависит от толщины напыленного слоя металла.

Магнетронное напыление не требует особой подготовки волокна и включает в себя одну стадию. Поэтому, этот метод экспрессный, нежели пропиточные методы нанесения катализатора. Главным минусом данного способа является неравномерность нанесения металла на монофиламенты: в основном катализатор попадает на лицевую часть жгута волокна, не проникая вглубь жгута. Распушивание жгута УВ приводит к повышению равномерности распределения, однако для полного покрытия необходимо раскатать жгут УВ в ленту до толщины одного-двух монофиламентов, что в связи с переплетениями в жгуте УВ сделать фактически невозможно. Магнетронное напыление катализатора обеспечивает рост значительного количества нанотрубок, несмотря на контакт катализатора и поверхности волокна. Предположительно причина в том, при напылении на поверхности волокна образуется достаточно толстый слой металла. В результате, соприкасающаяся часть превращается в карбид, который становится прослойкой между волокном и оставшимся металлом, а верхняя часть напыленного металла выступает в роли катализатора.

Магнетронное напыление катализатора на УВ

Для магнетронного напыления на УВ исследованы два типа катализаторов: железо и комбинированный катализатор железо-медь в весовом соотношениях 3:7, 1:1, 7:3. Заранее для образцов УВ изготовили мишени диаметром 49 мм. Каждый образец УВ помещали на столик под магнетроном. Вакуумировали камеру до давления 10^{-5} мбар. Заполняли камеру аргоном до давления порядка 10^{-3} мбар, производили напыление образца металлом при комнатной

температуре, токе магнетрона от 100 до 150 мА, напряжении поджига магнетрона 1000 В, расстоянии от мишени магнетрона до объекта 70 мм. Скорость напыления составляла около 1 \AA в секунду, диаметр пятна равномерного напыления составляло 50 мм. При указанных параметрах процесса распыления толщина напыленного слоя железа и меди составляла 5-20 нм.

3.4.5. Оптимизация условий модификации УВ углеродными нанотрубками. Осаждение катализатора из газовой фазы

Нанесение катализатора на УВ из газовой фазы проводили путем разложения ферроцена. Преимущество данного метода заключается в возможности получения образцов модифицированного УВ при непрерывном последовательном процессе. Нанесение катализатора проводили следующим образом. С поверхности образца УВ удаляли аппрет. Затем образец помещали в кварцевый CVD-реактор. Перед реактором CVD устанавливали систему насыщения, включающую ячейку с порошкообразным ферроценом. Ячейку помещали в термостат. Линию подачи газа от ячейки с ферроценом до CVD реактора дополнительно подогревали.

Систему откачивали до 10^{-1} бар, затем заполняли инертным газом (аргоном или гелием). Ячейку с ферроценом нагревали до температуры 60°C , линию подогревали до 80°C , температуру кварцевого реактора доводили до $500\text{-}600^\circ\text{C}$. Пропускали инертный газ через ячейку с ферроценом в течение 1 ч. После возгонки ферроцен, попадая в кварцевый CVD-реактор, разлагался с выделением железа, которое в свою очередь осаждалось на поверхность УВ.

3.4.6. Процесс модифицирования УВ нанотрубками

Модифицирование УВ углеродными нанотрубками осуществляли методом осаждения углерода из газовой фазы при химическом разложении на катализаторе CVD-методом.

Для проведения экспериментов сконструирован проточный трубчатый

кварцевый реактор. Установка для проведения CVD-процесса, оснащенная трехзонной электропечью с независимыми термоконтроллерами, системой вакуумирования, датчиком давления и системой напуска газов с регуляторами массового расхода представлена на рис. 39. Принципиальная схема проточного кварцевого CVD-реактора представлена на рис. 40.



Рис. 39. Установка для получения УНТ с проточным кварцевым CVD-реактором.

Реактор снабжен системой дозированной подачи газа и системой нагревания реакционной зоны, позволяющей поддерживать необходимый температурный градиент.

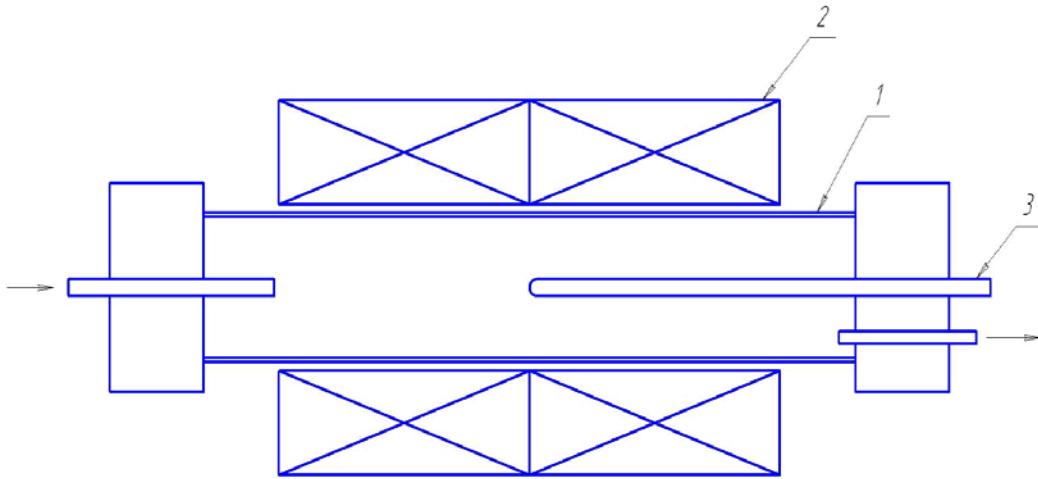


Рис. 40. Принципиальная схема проточного кварцевого CVD-реактора:
1 – проточный кварцевый, 2 – внешняя электропечь, 3 - чехол термопары.

Образцы с предварительно нанесенным катализатором, помещали в кварцевой лодочке в реакционную зону реактора. Для удаления воздуха кварцевый реактор предварительно продували инертным газом, после чего температуру в рабочей зоне повышали до необходимого значения и осуществляли напуск газовой смеси с необходимым расходом. Расходы газов в течение процесса составляли 100 мл/мин для гелия и 200 мл/мин для водорода. Источником углерода при росте нанотрубок служил раствор 0,5 -1 масс.% тиофена в этиловом спирте либо насыщенные пары этанола.

3.4.7. Изучение влияния температуры процесса CVD получения УНТ

Одним из основных параметров процесса получения УНТ является температура. Из литературы известно, что чем выше температура процесса, тем более длинные и менее дефектные получаются УНТ [125].

Исходя из литературных данных, следовало ожидать, что повышение температуры во время модифицирования УВ углеродными нанотрубками приведет к получению длинных и бездефектных УНТ. Тем не менее,

исследование образцов УВ после модификации УНТ при температурах в диапазоне от 600 до 1000°C методом РЭМ показало, что увеличение температуры не только не улучшает количество и качество УНТ, а наоборот ведет к прекращению их образования.

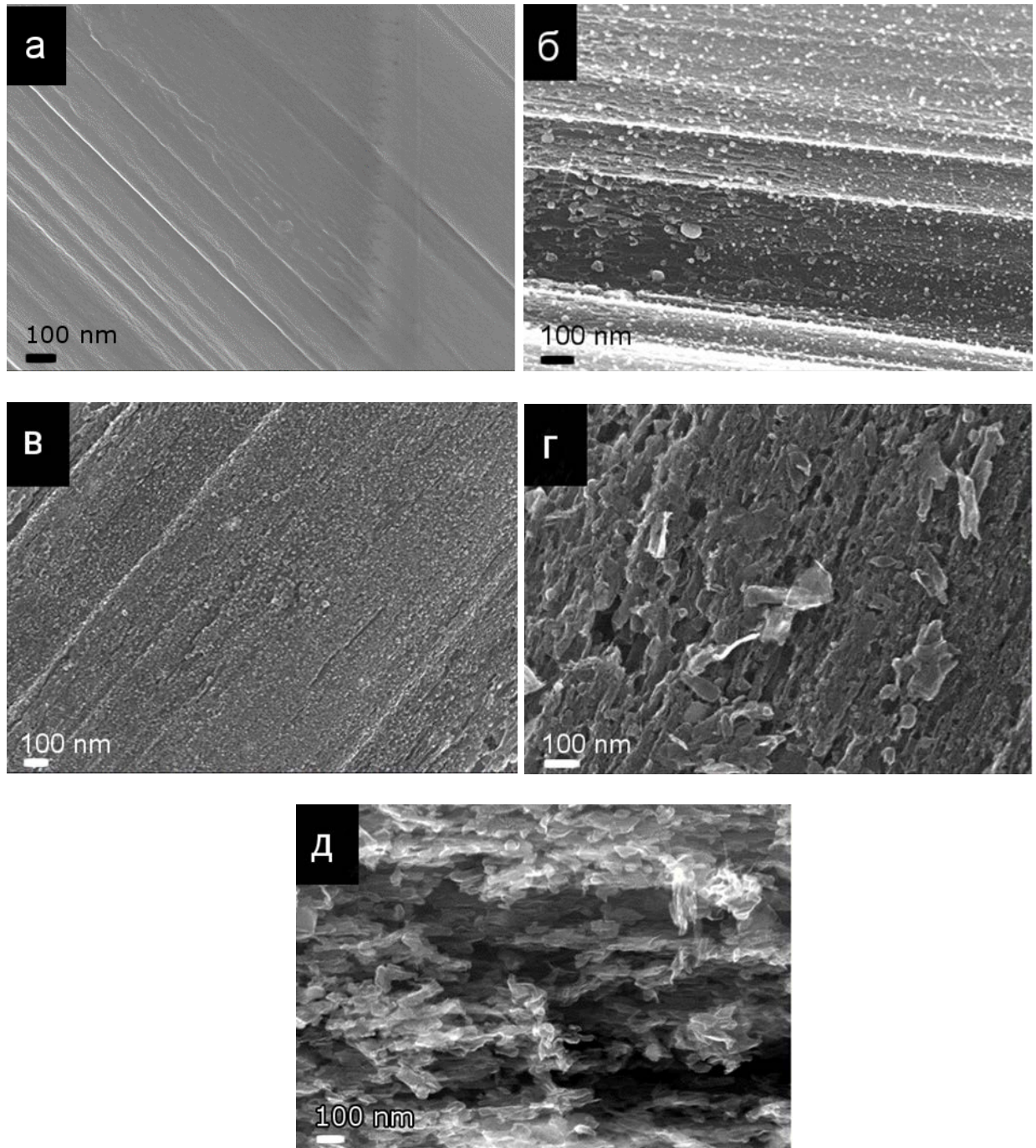


Рис. 41. Поверхность филамента: а) исходного УВ; поверхность филамента УВ с нанесенным металлом-катализатором после нагрева в потоке водорода до: б) 700°C, в) 800°C, г) 900°C, д) 1000°C.

РЭМ изображения поверхности образцов УВ нагретых до температуры процесса модификации приведены на рис. 41.

Исследования, проведенные на растровом электронном микроскопе, показали, что прекращение образования УНТ можно объяснить двумя причинами:

1) *Агломерация частиц металла-катализатора.* Частицы металла-катализатора, вероятно, агломерируют в более крупные (рис. 42), что согласуется с данными элементного анализа (рис. 43). Согласно данным РЭМ, более высокая температура приводит к более быстрому и более масштабному процессу агломерации. Таким образом, пока УВ, покрытое металлом-катализатором, нагревается до температуры, необходимой для модификации, большая доля частиц металла-катализатора имеет размер, неподходящий для получения УНТ.

2) *Взаимодействие частиц металла-катализатора с поверхностью УВ.* При нагревании до 900°-1000°С активность металла-катализатора по отношению к поверхности УВ значительно усиливается, это ведет как к замедлению образования и удлинения УНТ, так и к существенному повреждению и разрушению УВ из-за взаимодействия металла-катализатора с поверхностью УВ, которая наблюдается уже при 800°С (рис. 42)

Процесс: $\text{Fe} + \text{C} \xrightarrow{t, ^\circ\text{C}} \text{раствор состава Fe-C} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_x\text{C}_y$

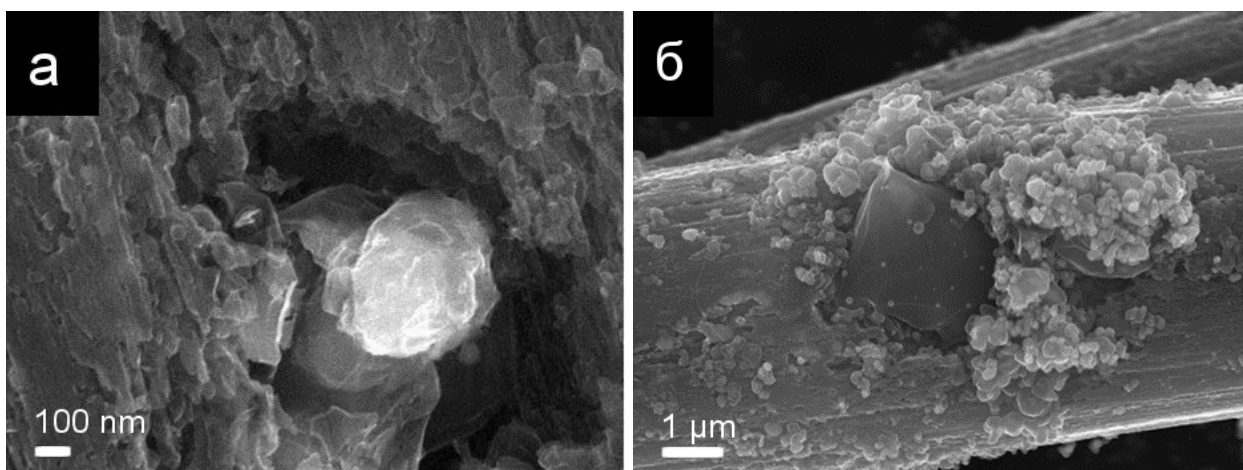


Рис. 42. Разрушение филаментов УВ и агломерирование частиц металла-

катализатора: а) кобальта при 800°C; б) железа при 900°C.

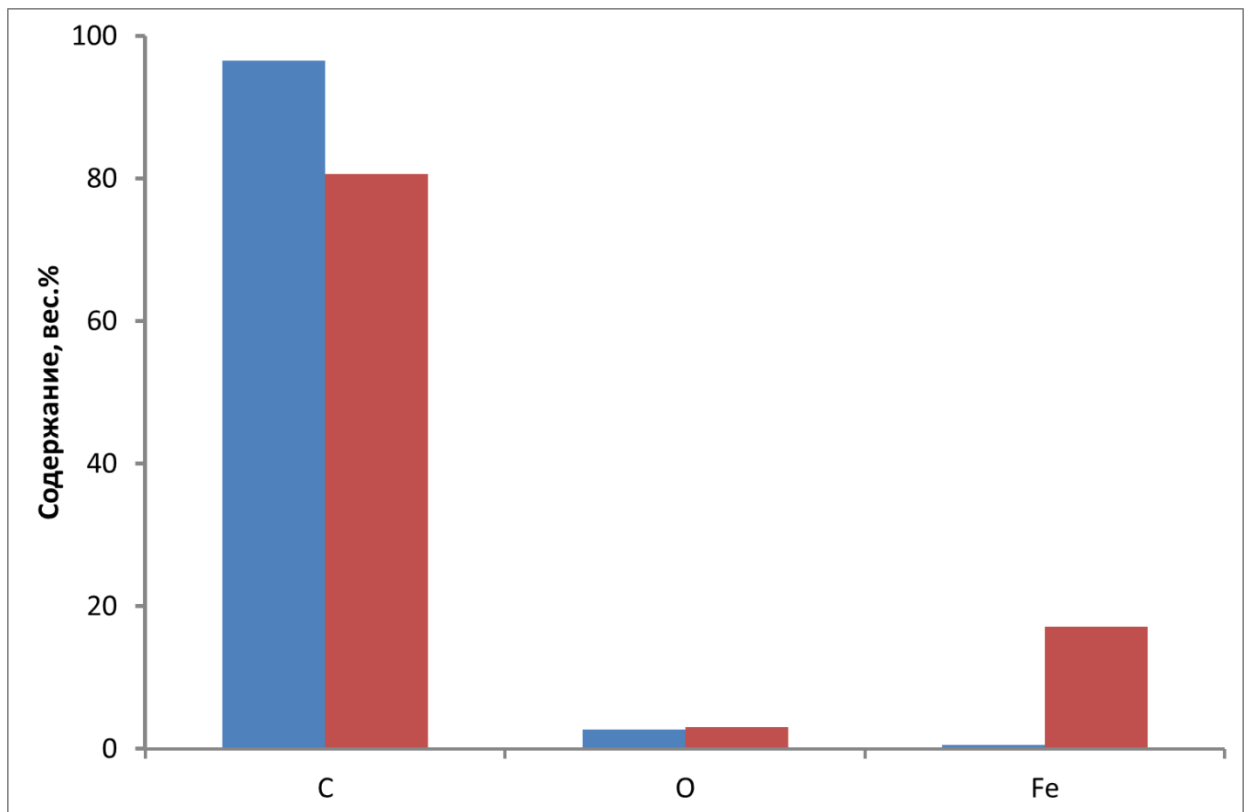


Рис. 43. Элементный анализ поверхности монофиламента модифицированного УНТ с катализатором нанесенным методом пропитки: синие столбцы – содержание элементов в целом по поверхности; красные столбцы содержание – в районе агломерировавшихся частиц.

Также согласно элементному анализу содержание кислорода на образцах в областях присутствия катализаторных частиц и в целом на поверхности примерно одно и то же, что свидетельствует о высокой степени восстановления металла в ходе обработки водородом на стадии восстановления.

Таким образом, в результате изучения влияния температуры на процесс модификации УВ углеродными нанотрубками найдено, что наиболее интенсивный рост УНТ наблюдается интервале температур 700- 800°C.

Увеличение температуры модификации до 900-1000°C ведет к уменьшению количества УНТ из-за зауглероживания металла-катализатора. При

температурах ниже 700°C появляется аморфный углерод и процесс образования УНТ прекращается.

Влияние положения образца в печи на синтез УНТ

Эксперимент по поиску оптимального положения образца в печи показал (Рис. 44), что равномерный рост УНТ наблюдается на образце, расположенном на краю печи. Край углеродного волокна, на котором наблюдался рост нанотрубок, также отличался на ощупь повышенной толщиной.

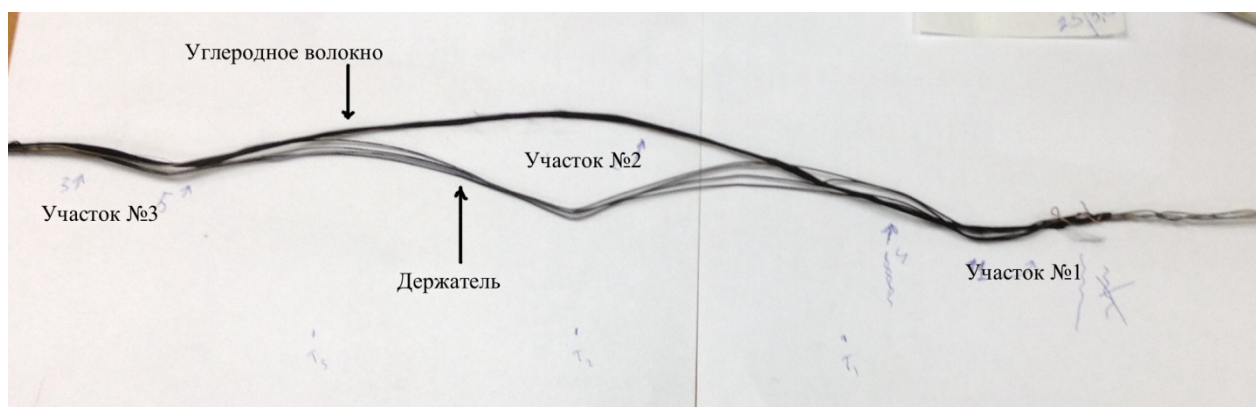


Рис. 44 Длинный (~50 см) жгут УВ, используемый для определения оптимального положения образца в печи.

3.4.8. Влияние способа нанесения катализатора на процесс CVD получения УНТ

Данный раздел посвящен рассмотрению эффективности различных способов нанесения катализатора на процесс образования УНТ. Для оценки результативности модифицирования поверхности УВ нанотрубками образцы модифицированного волокна исследовали с помощью растрового электронного микроскопа. В ходе исследования оценивались такие параметры, как сплошность покрытия из УНТ, равномерность покрытия монофиламентов, морфология УНТ.

1. В результате проведения процесса CVD на УВ, предварительно обработанных щелочью, с железом, в роли катализатора, нанесенным методом пропитки происходило образование УНТ. Однако покрытие из УНТ

монофиламентов УВ неполное. судя по расположению массивов УНТ катализатор наносился на волокно неравномерно. Также при температурах процесса CVD выше 800°C зачастую происходит разрушение поверхности монофиламентов волокна. Типичный вид поверхности модифицированных таким образом монофиламентов УВ представлен на рис. 45.

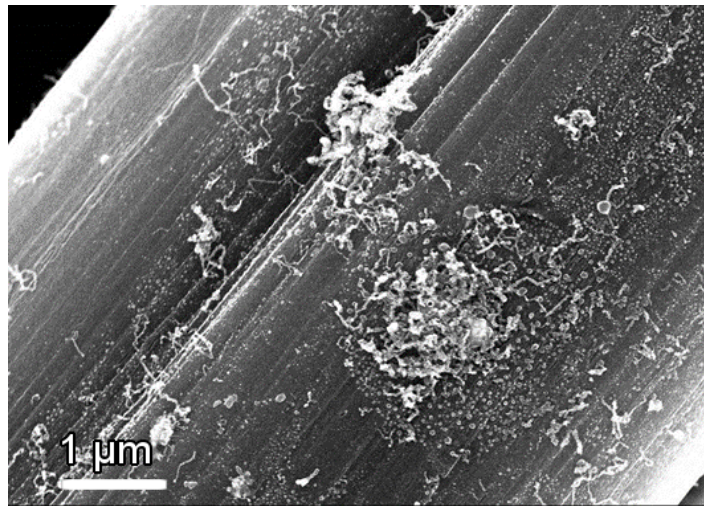


Рис. 45. Результат модификации УВ с катализатором-железом, нанесенным на обработанную щелочью поверхность УВ.

2. В результате проведения процесса CVD на УВ, предварительно обработанных кислотой, с железом, в роли катализатора, нанесенным методом пропитки происходило образование УНТ. Однако УНТ-покрытие монофиламентов, как и в случае с щелочной обработкой, неполное. В сравнении с щелочной обработкой преимуществ кислотной обработки не выявлено. Внешний вид монофиламентов, модифицированных таким образом представлен на рис. 46.

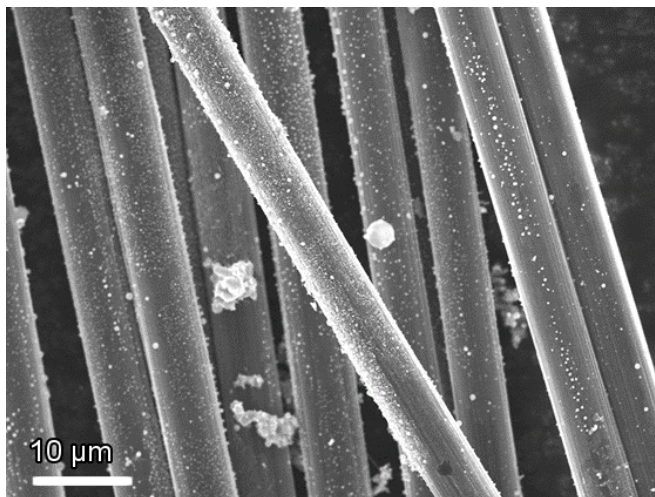


Рис. 46. Результат модификации УВ с катализатором-железом, нанесенным на обработанную кислотой поверхность УВ.

При замене катализатора с железа на кобальт, при тех же параметрах процесса CVD, происходило образование большого количества УНТ, однако структура их гораздо оказалась сильно дефектной (рис. 47).

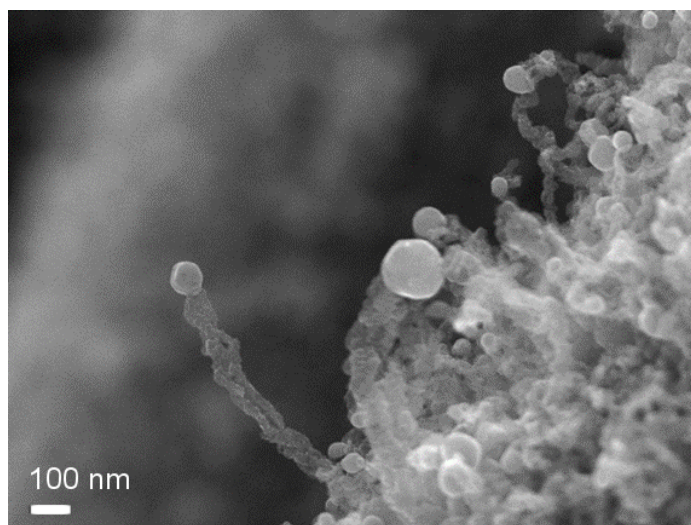


Рис. 47. УНТ, полученные на поверхности УВ на катализаторе-кобальте.

Использование меди в качестве промотора катализатора приводит к увеличению количества УНТ, образовывавшиеся нанотрубки зачастую большого диаметра (более 100 нм). Также, следует отметить, что в присутствии усиливается коррозия поверхности УВ. результат использования системы Fe-Cu представлен на рис. 48.

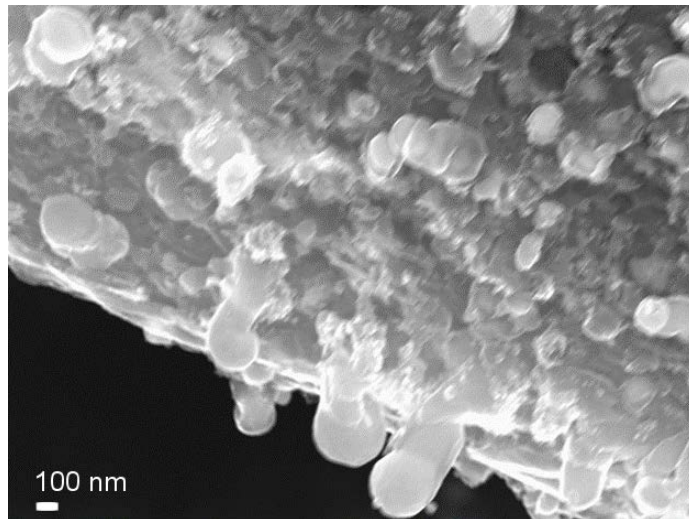


Рис. 48. УНТ, полученные с применением катализатора железа с промотером-медью.

3. В результате проведения процесса CVD на УВ, предварительно покрытых оксидом алюминия солевым методом, с железом, в роли катализатора, нанесенным методом пропитки происходило образование УНТ. Покрытие из УНТ монофиламентов УВ полное и достаточно равномерное (рис. 49), но на отдельных участках можно наблюдать «островковое» покрытие: участки с малым количеством УНТ либо их отсутствием.

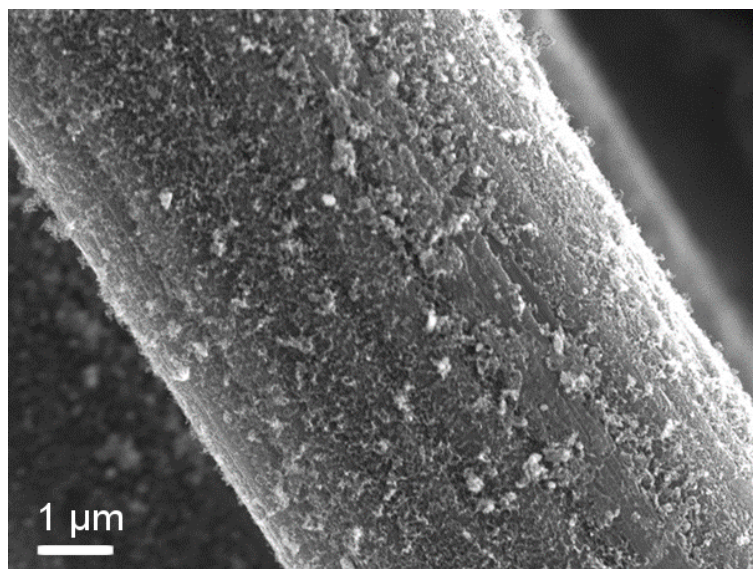


Рис. 49. Результат модификации УВ, покрытого слоем оксида алюминия солевым методом с катализатором-железом, нанесенным методом пропитки.

4. В результате проведения процесса CVD на УВ, предварительно покрытых оксидом алюминия зольным методом, с железом, в роли катализатора, нанесенным методом пропитки происходило образование длинных (до 10 мкм) УНТ. УНТ-покрытие монофиламентов УВ полное и достаточно равномерное (рис. 50). Присутствуют УНТ различного диаметра от 10 до 100 нм. Стенки УНТ согласно данным РЭМ выглядят гладкими без резких изломов, что свидетельствует о малом количестве дефектов в структуре нанотрубок.

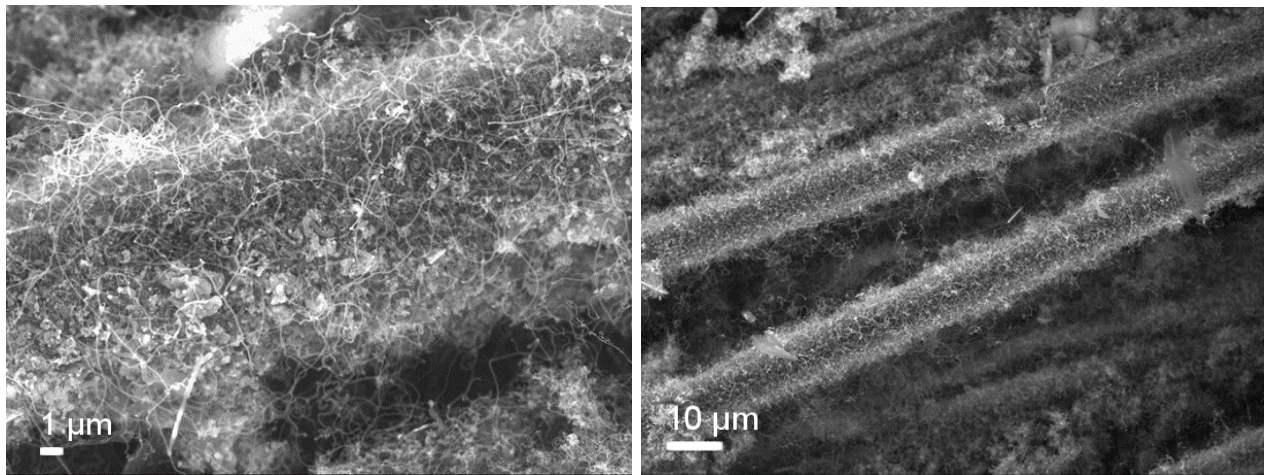


Рис. 50. Результат модификации УВ, покрытого слоем оксида алюминия зольным методом, с катализатором-железом, нанесенным методом пропитки.

5. В результате проведения процесса CVD на УВ, с железом, в роли катализатора, нанесенным методом магнетронного напыления происходило образование УНТ. Однако УНТ-покрытие монофиламентов было не полным (рис. 51). Судя по всему, причиной неполного покрытия является невозможность нанести магнетронным напылением катализатор на все монофиламенты в жгуте УВ вследствие их переплетения и перекрывания.

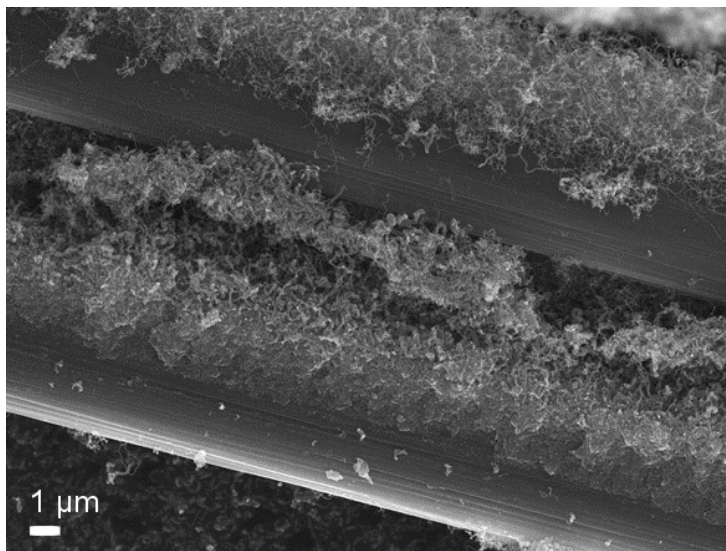


Рис. 51. Результат модификации УВ с катализатором-железом, нанесенным методом магнетронного напыления.

6. В результате проведения процесса CVD на УВ, с железом, в роли катализатора, нанесенным методом химического осаждения из газовой фазы не происходило образование УНТ. Возможно, для получения УНТ данным методом необходим более длительный по времени поиск условий осаждения УНТ на УВ. На РЭМ-изображениях поверхности монофиламентов УВ наблюдаются образования размером до 100 нм, но они не обладают признаками УНТ (рис. 52).

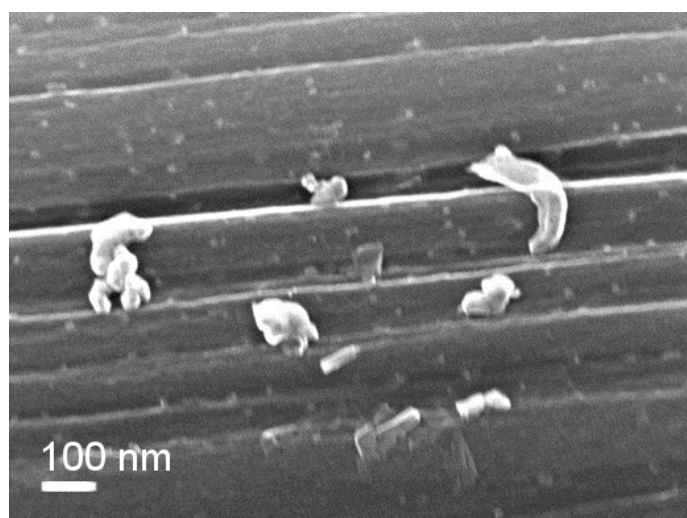


Рис. 52. Результат модификации УВ с катализатором-железом, нанесенным на обработанную щелочью поверхность УВ.

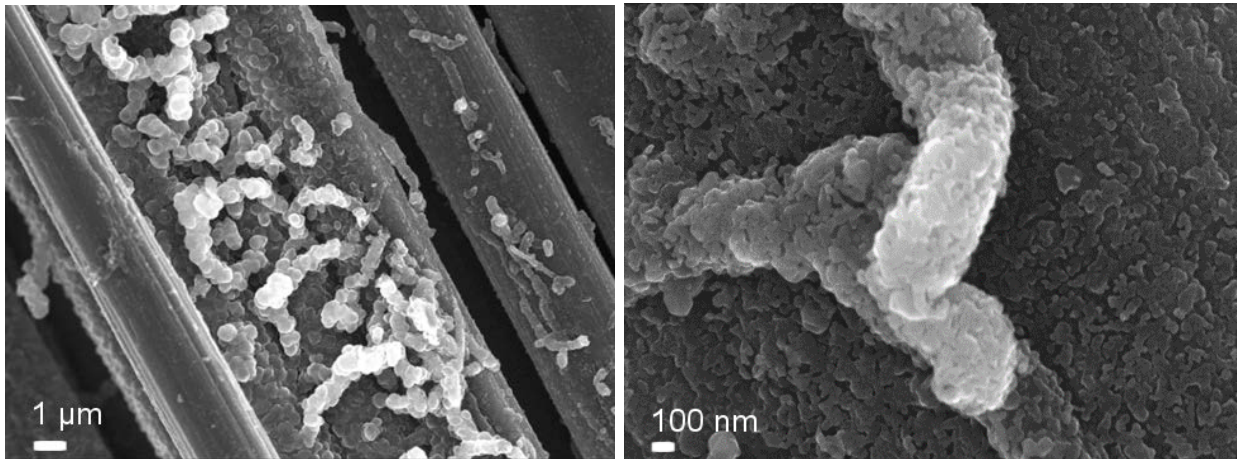


Рис 53. Углеродная нить, покрытая буферным слоем карбида кремния. Катализатор - железо. Температура синтеза 800°C.

7. В результате синтеза на волокнах, покрытых карбидом кремния, наблюдалось образование углерод-кремниевых "полипов" (вытянутых грубых образований) (рис 53). Данные микроструктуры толщиной от 1-2 мкм не являются углеродными нанотрубками, однако могут закрепить филаменты в матрице композита. Но вместе с тем покрытие карбидом кремния углеродной нити приводит к ее охрупчиванию. Нить теряет свою гибкость. Прочность нитей при испытаниях

Таким образом, можно сделать следующее заключение по методам нанесения катализатора: одним из ключевых моментов при модификации углеродного волокна углеродными нанотрубками является процесс нанесения катализатора. По итогам проведенных предварительных исследований было установлено, что непосредственный контакт частиц катализатора и поверхности волокна приводит к деградации последнего и, зачастую, к практически полному прекращению образования УНТ. Также взаимодействие частиц катализатора с поверхностью монофиламентов сказывалось на прочностных характеристиках УВ, что подтверждается проведенными исследованиями их физикомеханических свойств. Сравнение влияния способа нанесения катализатора на модифицирование поверхности и прочность филаментов УВ представлено в таблице 6.

Таблица 6. Сравнение влияния методов нанесения катализатора на модифицирование УВ и его механические свойства

№	Описание метода	Результат модификации УВ нанотрубками	Влияние модификации на механические свойства УВ
1	Обработка УВ щелочью, пропитка УВ катализатором	В ряде случаев происходило образование УНТ. Покрытие монофиламентов нанотрубками неполное. Наблюдалось разрушение поверхности.	Понижение прочности на 50-60%
2	Обработка УВ кислотой, пропитка УВ катализатором	В ряде случаев происходило образование УНТ. Покрытие монофиламентов нанотрубками неполное. Наблюдалось разрушение поверхности.	Понижение прочности на 50-60%
3	Нанесение слоя оксида алюминия методом пропитки УВ в растворе нитрата алюминия с последующим осаждением гидроксида алюминия на поверхность.	Образование большого количества УНТ. Наблюдалось «островковое» покрытие монофиламентов УВ нанотрубками. Наблюдались УНТ в межфиламентном пространстве, образовавшиеся на оксиде алюминия, не связанном с поверхностью УВ.	Понижение прочности на 30-35%

	Разложение до оксида алюминия, пропитка УВ катализатором		
4	Нанесение слоя оксида алюминия золь-гель методом, пропитка УВ катализатором	Образование плотного покрытия УВ нанотрубками. В пространстве между монофиламентами УВ наблюдаются УНТ, образовавшиеся на оксиде алюминия	Понижение прочности 20-25%
5	Магнетронное напыление катализатора на УВ	Образование плотного покрытия УНТ, но в большинстве случаев наблюдается неполное покрытие монофиламентов УВ	Понижение прочности 20-30%
6	Нанесение частиц катализатора методом химического осаждения из газовой фазы	Образования УНТ на поверхности УВ не наблюдалось	–
7	Нанесение защитного слоя карбида кремния, нанесение	На поверхности УВ вырастают «полипы» микронного диаметра	Волокно охрупчивается, теряет гибкость

	катализатора пропиткой		
--	---------------------------	--	--

Итак, наиболее приемлемыми способами нанесения катализатора оказались нанесение пропиткой с буферным слоем оксида алюминия и магнетронное напыление.

Метод пропитки с использованием защитного слоя оксида алюминия.

В случае нанесения катализатора методом пропитки с использованием защитного слоя оксида алюминия взаимодействию частиц катализатора с волокном препятствует покрытие из оксида алюминия. Данное покрытие получали, используя золи гидроксида алюминия для пропитки УВ. Гидроокись разлагается при температуре 280°C до оксида алюминия. Филаменты, покрытые оксидом алюминия, нагревали до температуры 1000°C, для получения оптимального фазового состава оксида алюминия [49], имеющего высокую адгезию по отношению к УВ. Получаемый таким образом оксид алюминия представляет собой высокопористую пленку, пригодную для осаждения катализатора из раствора. Согласно данным порометрии при нанесении слоя Al_2O_3 из золя удельная площадь поверхности волокна возрастает от 0,45 до 25 м²/г.

Получение слоя оксида алюминия на поверхности УВ также позволяет избавиться от неравномерности в распределении катализатора на поверхности монофиламентов. Поверхность исходного УВ в основном достаточно гладка для закрепления отдельных частиц, и они концентрируются в «складках» рельефа. На рис. 54 представлено каким образом слой оксида алюминия позволяет нивелировать негативный эффект от рельефа УВ, вносимый в распределения катализатора.

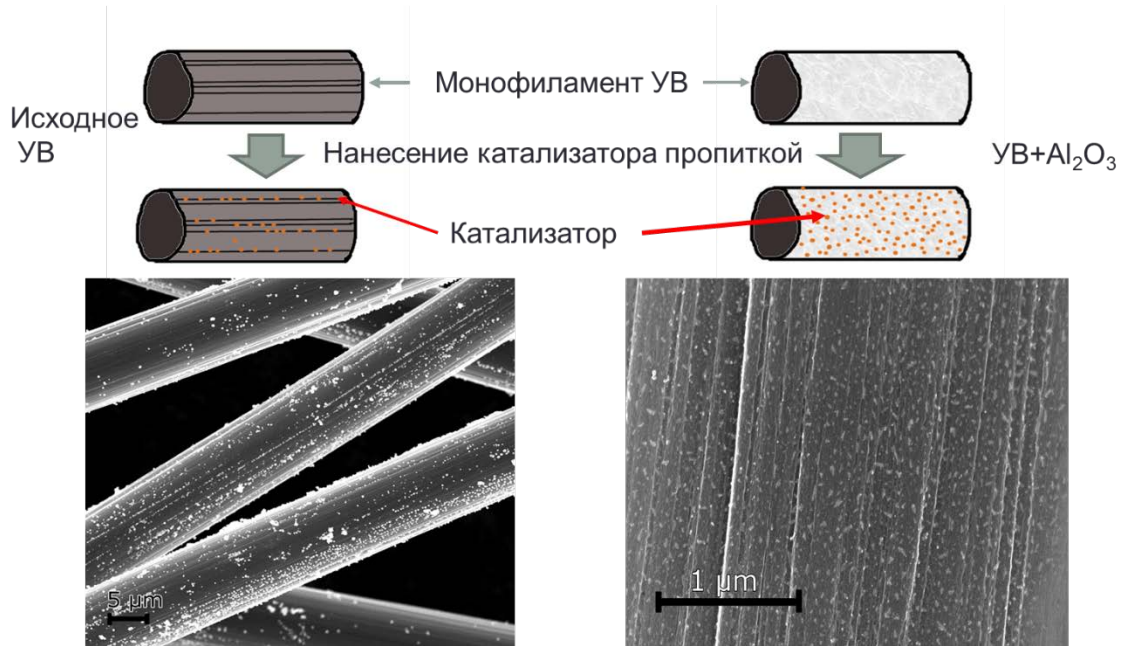


Рис. 54. Схема распределения частиц катализатора на поверхности УВ (снизу РЭМ-изображения соответствующих экспериментальных образцов с нанесенным катализатором)

Результат получения УНТ на катализаторе, нанесенном методом пропитки с использованием защитного слоя оксида алюминия показан на рис. 54.

Магнетронное напыление. Магнетронное напыление не требует особой подготовки волокна и включает в себя одну стадию. Поэтому этот метод более экспрессный, чем нанесение катализатора методом пропитки. Главным минусом данного способа является неравномерность нанесения металла на монофиламенты: в основном катализатор попадает на фронтальную часть волокна, не проникая вглубь жгута. Распушивание жгута приводит к повышению равномерности распределения, однако для полного покрытия необходимо раскатать жгут волокна в ленту до толщины одного-двух монофиламентов, что в связи с переплетениями в жгуте сделать фактически невозможно.

Магнетронное напыление катализатора обеспечивает рост значительного количества углеродных нанотрубок, несмотря на контакт катализатора и поверхности волокна (рис. 55). Предположительно, причина в том, при напылении на поверхности волокна образуется достаточно толстый слой

металла. В результате, соприкасающаяся часть превращается в карбид, который становится прослойкой между волокном и оставшимся металлом, а верхняя часть напыленного металла выступает в роли катализатора.

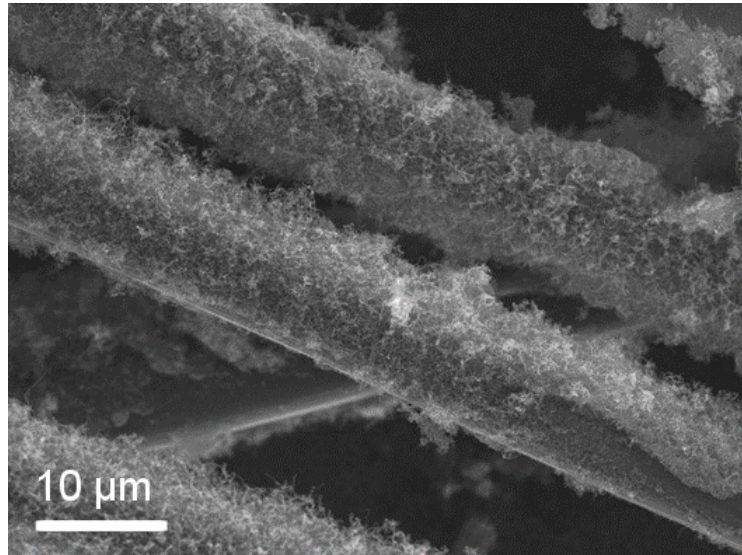


Рис. 55. РЭМ-изображение монофиламентов УВ, модифицированного углеродными нанотрубками, с применением катализатора, нанесенного магнетронным напылением.

Понижение прочности монофиламентов наблюдается как в случае с использованием защитного слоя оксида алюминия, так и в случае с магнетронным напылением. В первом случае, вероятно, понижение связано с тем, что пленка оксида алюминия на поверхности волокна пористая и частицы катализатора образовавшиеся в сквозных порах могут взаимодействовать с поверхностью филаментов во время процесса CVD. Во втором случае контакт металла-катализатора и поверхности волокна есть изначально. Взаимодействие не приводит к сильному понижению прочности, по-видимому, по двум причинам: неполному покрытию филаментов волокна при напылении и частичному затруднению реакции между углеродом волокна и заглереженным подслоем металла-катализатора.

Величина предельной прочности на разрыв для модифицированных вышеописанными способами волокон составляет 70-80% от прочности

исходных (табл. 7-8).

Таблица 7. Влияние способа нанесения катализатора на прочность модифицированного нанотрубками УВ марки УКН-М-12000

№	Способ нанесения катализатора	Предельная прочность на разрыв, σ , МПа
1	Исходное волокно	3039 \pm 340
2	Катализатор наносится методом пропитки на защитный слой оксида алюминия	2304 \pm 230
3	Катализатор наносится методом магнетронного напыления	2450 \pm 307

Таблица 8. Влияние процесса модификации на механические свойства УВ УКН-12000

Описание образца	УКН-12000		
	σ (МПа)	E (GPa)	ε (%)
Исходное УВ	3070 \pm 180	221 \pm 18	1.2 \pm 0.1
УНТ+УВ (700 $^{\circ}$ С)	2820 \pm 210	216 \pm 21	1.0 \pm 0.2
УНТ+УВ (800 $^{\circ}$ С)	2600 \pm 230	217 \pm 19	1.2 \pm 0.1
УНТ+УВ (700 $^{\circ}$ С) [#]	2550 \pm 270	218 \pm 17	1.1 \pm 0.1

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

Таким образом, был выбран метод модификации углеродного волокна углеродными нанотрубками с применением двух способов нанесения катализатора: методом пропитки с предварительным нанесением буферного слоя и методом магнетронного напыления.

4. Композиционные материалы на основе модифицированного углеродного волокна

4.1. Композиционные материалы с использованием эпоксидных матриц

4.1.1. Изготовление образцов КМ

В ходе диссертационного исследования для изготовления КМ на основе УВ модифицированного углеродными нанотрубками применялся метод холодного отверждения. В качестве связующего при изготовлении композитных материалов данным методом был выбран широко используемый стандартный пропиточный двухкомпонентный компаунд, состоящий из 2-ух частей: эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), которая представляет собой жидкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана, и полиамидной смолы ПО-300 (ТУ 2224-092-05034239-96), которая представляет собой модифицированный алифатический полиамин, в качестве отвердителя. Образцы прессовали и отверждали при комнатной температуре.

4.1.2. Фрактография образцов КМ на основе МУВ методом РЭМ

Методом сканирующей электронной микроскопии были проведены фрактографические исследования образцов углепластиков на основе МУВ после проведения физико-механических испытаний. Микрофотографии для ряда образцов приведены на рис. 56.

На основании РЭМ можно судить о характере разрушения данных композитов. Хорошо видно, что связь матрицы и наполнителя очень слабая, в области разрушения из края композита торчат длинные обрывки филаментов, на которых практически не присутствуют остатки матрицы.

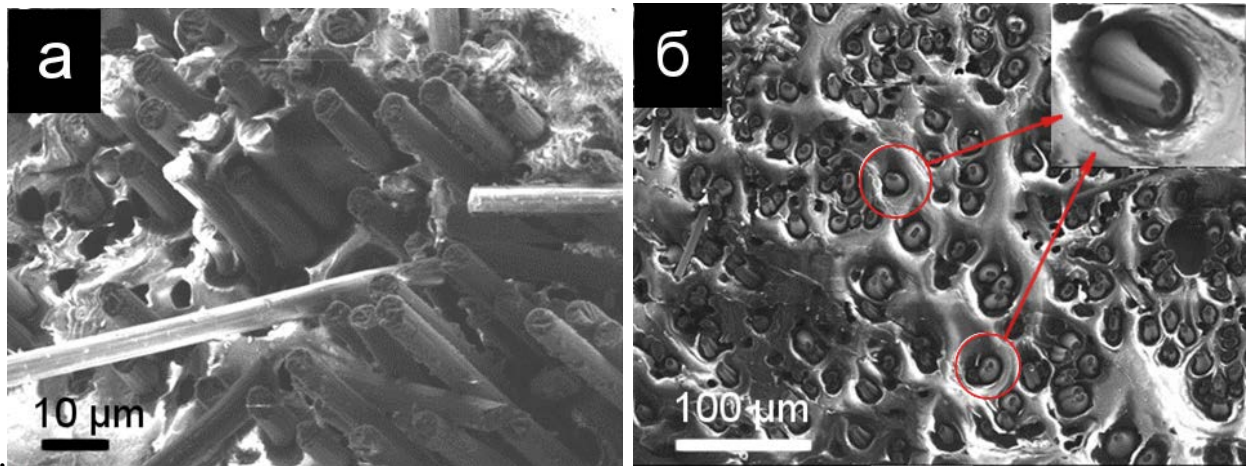


Рис. 56. РЭМ-изображение структуры поверхности области разрушения образца углепластика на основе а) исходных углеродных нитей б) модифицированных углеродных нитей с применением нанотрубок.

При анализе данных о характере разрушения композита, было сделано предположение, что в КМ с МУВ волокна рвутся во время или практически сразу после разрушения матрицы, при этом они не «выскальзывают» из матрицы, а вытягиваются на линии разрыва, затем рвутся. Концы нитей имеют форму, близкую к усеченному конусу (рис. 56а). На основании этих данных и сравнении с углепластиковыми образцами на основе исходных нитей (рис. 56б), для которых характерно «выскальзывание» из матрицы при разрушении, можно сделать вывод, что данный факт свидетельствует о повышении прочности адгезионной связи между матрицей и армирующим наполнителем для комбинированных нитей.

Предельная прочность на разрыв для полученных КМ составляла до 75% прочности исходной нити. Наиболее низкие значения прочности наблюдались для образцов, в которых применялась методика предварительной паро-щелочной обработки и составляла около 20-22% от прочности КМ на основе исходного волокна..

4.2. Композиционные материалы с использованием эластомерных матриц

4.2.1. Применение натурального каучука для создания композиционного материала на основе углеродного волокна

В настоящей работе в первую очередь были проведены экспериментальные исследования эластомеров на основе натурального каучука. Каучук взят в качестве модельной системы в связи с его доступностью и возможностью варьирования свойств получаемых полимеров.

Натуральный каучук также является эластомером, но сам по себе в роли материала или матрицы он фактически не применяется. Основная причина заключается в том, что поверхностный слой каучука окисляется на воздухе, и особенно быстро это происходит при нагревании.

Каучук обладает низкой пластичностью при комнатной температуре, поэтому в промышленности для смешения с другими компонентами резиновых смесей его размягчают, прогревая горячим воздухом и перемешивая в вальцах или других смесителях, например, каландрах, при температурах от 60 до 150°C. При этом, чем выше температура, тем пластичней каучук и тем проще его перемешивать, с другой стороны желательно не допускать перегрева, потому что при температурах выше 200°C начинается процесс пиролиза.

При изготовлении резиновых смесей на основе натурального каучука используют различные вулканизирующие агенты, активные и неактивные наполнители, антиоксиданты, пластификаторы и др. В составе резины для автомобильных шин – одно из наиболее широкоизвестных примеров использования натурального каучука - может быть от 10 до 15 различных компонентов.

Проведение предварительных исследований по применению резин и эбонитов на основе натурального каучука в качестве матрицы для композиционных материалов

В резиновые смеси помимо каучука были добавлены элементарная сера (вулканизатор), оксид цинка (наполнитель и активатор процесса вулканизации) и стеариновая кислота (пластификатор). Состав смеси для изготовления резины и эбонита приведены в таблице 9.

Таблица 9. Состав смеси для изготовления резины и эбонита

№	Компонент	Масса, г	
		Резина	Эбонит
1	Каучук натуральный	100	100
2	Сера	5	35
3	Оксид цинка	2,5	2,5
4	Стеариновая кислота	1,5	1,5

Для изготовления образцов с углеродным волокном были протестированы несколько подходов.

1. разогревание каучука горячим воздухом и прокатка его через вальцы для размягчения. При разогреве каучук размягчался, и в него можно было добавлять компоненты. Однако на воздухе он быстро окислялся. Также во время прокатывания углеродного волокна через вальцы оно частично разрушалось;

2. изготовление искусственного латекса. Использовали ПАВ (раствор стеарата натрия) для создания эмульсии каучука в воде с дальнейшим нанесением ее на волокно. Смачиваемость волокна такой эмульсией была очень низкой, и равномерное нанесение других компонентов смеси, особенно серы, было затруднительным;

3. растворение каучука в бензине. Экспериментально установлено, что УВ хорошо смачивается как бензином, так и раствором каучука в бензине. В раствор добавляли оставшиеся компоненты (вулканизатор и пластификатор) и перемешивали, причем вязкость раствора регулировали количеством растворителя. Затем углеродное волокно помещали в пластиковую трубочку и туда же закачивали свежеприготовленную смесь. Для удаления пузырьков воздуха в трубочку нагнетали небольшое давление. Затем пропитанное волокно доставали и раскатывали до получения образца шириной 7-8 мм, толщиной 0,3-0,5 мм. Полученный образец просушивали в течение 1 сут для удаления бензина. Просушенный образец зажимали между двух алюминиевых пластин и помещали в печь для вулканизации. При нагреве на воздухе такие образцы, как правило, окислялись, даже не смотря на то, что доступ воздуха был только к их краям. Поэтому в дальнейшем образцы вулканизировали в печи в атмосфере аргона. В случае эбонита существовал риск самопроизвольного разогрева смеси до температуры деструкция каучука, поэтому условия процесса вулканизации дополнительно исследовали методом термического анализа.

Следует подчеркнуть, что при вулканизации происходила заметная усадка резины, что приводило к деформации образцов, изгибанию монофиламентов волокна в композите. В результате чего проведенные механические испытания не давали воспроизводимого результата по прочности данных композитов, так как нагрузка на изогнутые монофиламенты и на проходящие через весь образец распределялась в разной степени. На рис. 57 приведен типичный вид кривой зависимости нагрузки от перемещения траверсы испытательной машины для образца на основе резины и углеродного волокна. По характеру кривой можно сделать вывод, что монофиламенты волокна в композите рвутся поочередно с большим отставанием по времени друг от друга.

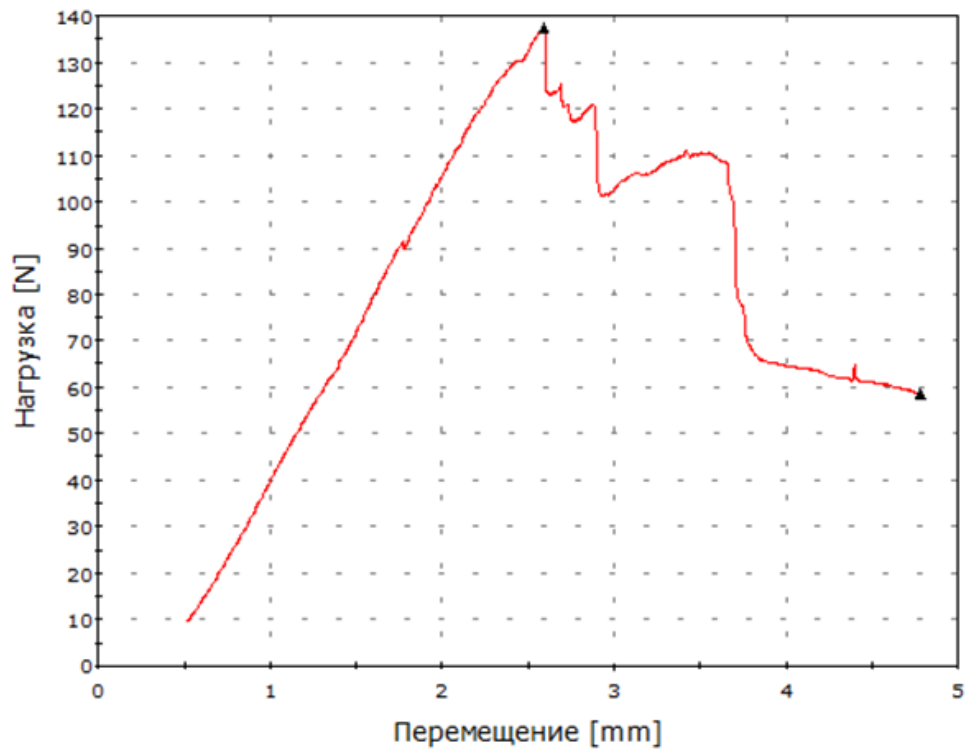


Рис. 57. Механические испытания образца композиционного материала на основе каучука.

По РЭМ-изображениям срезов КМ на основе УВ и каучука (рис. 58) видно, что происходит с каучуком после процесса вулканизации: в связи с высокой усадкой – уменьшением удельного объема – полимер стягивается образуя пустоты в композиционном материале.

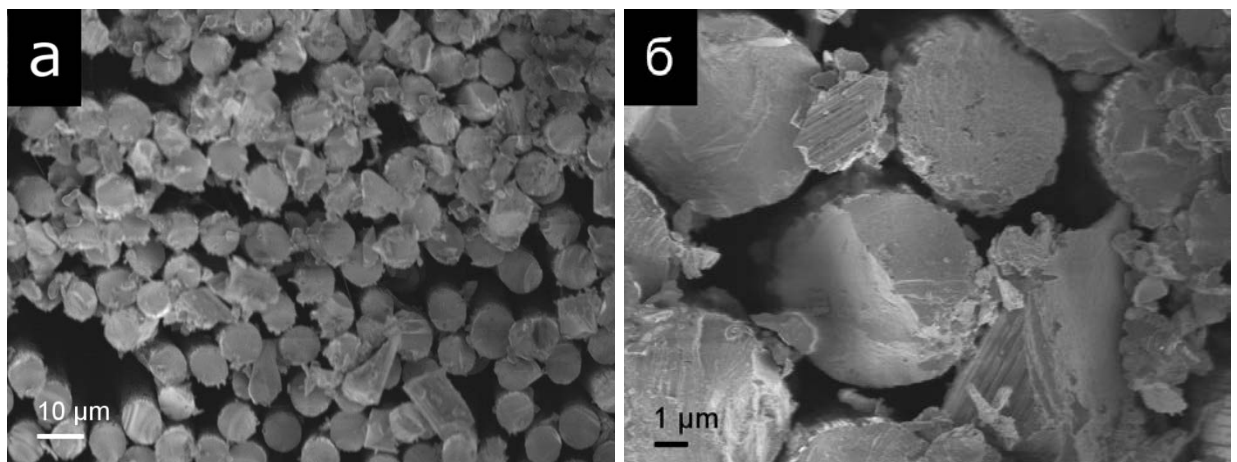


Рис. 58. Срез образца жгута углеродного образца, пропитанного каучуком после вулканизации. а) увеличение в 1100 раз; б) увеличение в 5500 раз.

Заключения по использованию каучука для изготовления композиционных материалов.

Каучук был взят в качестве модельной системы в связи с его доступностью и возможностью варьирования свойств получаемых эластомеров. На нем были отработаны приемы получения образцов композиционных материалов на основе каучука. В ходе работ возникала необходимость решать такие задачи, как изучение процесса вулканизации, растворения каучука, смешения компонентов и др. С одной стороны, варьируя количество вулканизатора (серы) в смеси, можно изменять жесткость получаемого полимера в широких пределах.

С другой стороны, существуют альтернативные эластомеры, такие как силиконы и полиуретаны, которые, обладая практически такими же свойствами, которые значительно проще применять именно в решении задачи получения композиционного материала. Поэтому в итоге опыт и результаты, полученные в работе с каучуком, были применены в работе с другими эластомерами.

4.2.2. Применение силиконов для создания композита на основе углеродного волокна

Силиконы (или, по-другому, силиконовые каучуки) гидрофобны, сохраняют свойства при экстремальных и быстроменяющихся температурах или при повышенной влажности, биоинертны, химически инертны. При температурах выше 100 °С они превосходят по изоляционным показателям многие другие эластомеры. Силиконовые каучуки или силиконы в промышленности синтезируют каталитической полимеризацией смеси циклосилоксанов, где катализатором обычно служит сильное основание. При этом зачастую после синтеза приходится удалять катализатор. Также существуют прекурсоры, в которых для полимеризации используется эффект автокатализа.

В настоящей работе использованы прекурсоры силикона из коммерчески доступных двухкомпонентных смесей «Юнисил-99xx» и «Юнифлекс-99xx», которые содержат в своем составе катализатор. Для данных видов силиконового каучука усадка практически отсутствует. В ходе предварительных работ было установлено, что углеродного волокно хорошо смачивается компонентами данных смесей.

Изготовление образцов композиционного материала было проведено следующим образом:

- 1) образцы углеродного волокна длиной 15 см помещали в тонкостенные пластиковые трубки;
- 2) смешивали компоненты для изготовления силикона согласно инструкции;
- 3) заполняли трубки с углеродным волокном приготовленной смесью;
- 4) прокатывали валиком заполненные пластмассовые трубки для равномерного распределения волокна в образце и удаления воздуха;
- 5) прокатанные таким образом образцы помещали на сутки в оснастку между двух металлических пластин для придания им формы, необходимой для механических испытаний.

Такой способ приготовления позволяет получать образцы в виде узкой тонкой ленты с равномерным заполнением и воспроизводимым соотношением «матрица-наполнитель». Длина таких образцов составляет 150 мм, ширина – 7 мм, толщина – 0,3 мм.

Стоит отметить, что образцы композиционного материала на основе углеродного волокна и силикона очень гибкие и упругие. В ходе многократных сгибаний и растяжений они не расслаиваются и сохраняют форму.

4.2.3. Применение полиуретана для создания композитов на основе углеродного волокна



Рис. 59. Излом образца композиционного материала «УВ+полиуретан» после его изгиба на 90°.

Полиуретаны, гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные и (или) замещенные уретановые группы $[-N(R)-C(O)O-]_n$. Традиционный способ синтеза полиуретанов, используемый в промышленности – взаимодействие соединений, содержащих изоцианатные группы, с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими производными. Использование

полиуретанов значительно ограничено температурным диапазоном применения (примерный рабочий диапазон от -60°C до $+80^{\circ}\text{C}$).

В работе использован полиуретан марки РМС-780. Для изготовления образцов применяли ту же методику изготовления, что и случае изготовления образцов КМ на основании силиконового каучука.

Композиционные материалы на основе исходных волокон с использованием полиуретана оказались жестче, чем образцы с силиконом, но гораздо более ломкими (см. рис. 59).

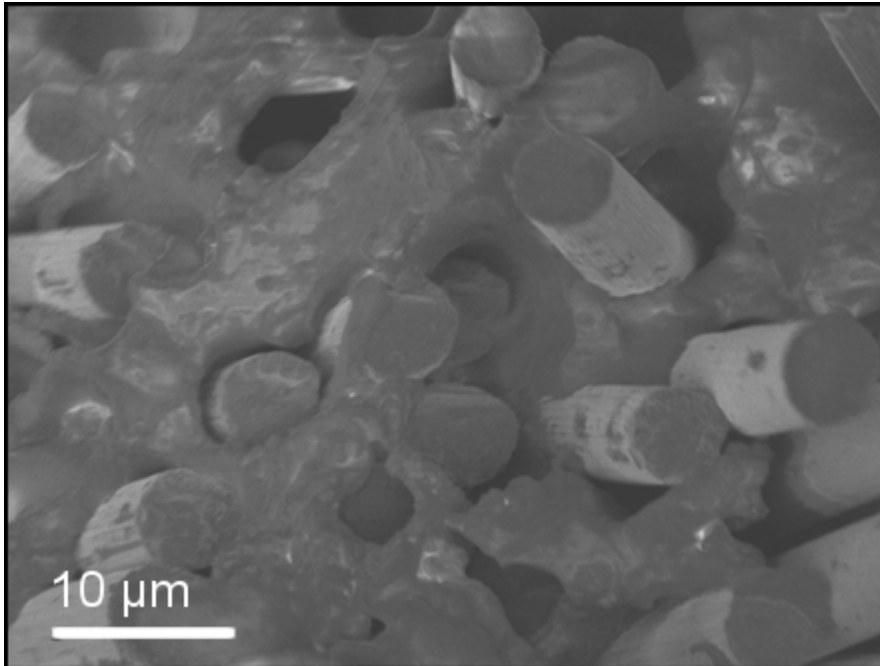


Рис. 60. Фрактограмма КМ на основе полиуретана.

В ходе исследования областей излома на растровом электронном микроскопе было установлено, что полимер заполняет пространство между филаментами, т. е. в ходе процесса полимеризации не происходит образования полостей в КМ.

Также следует отметить, что обрывки волокна практически не содержат полимера на своей поверхности, что свидетельствует о слабой связи между матрицей и наполнителем. Можно предположить, что модификация УНТ в этом случае позволит качественно улучшить данный композит за счет повышения связи полимера и волокна.

4.2.4. Механические свойства композиционных материалов с использованием эластомерных матриц

Изготовленные образцы композиционных материалов на основе полиуретана и силиконового каучука с УВ и модифицированным УВ в качестве наполнителей были изучены путем механических испытаний. Итоговые данные, показывающие влияние модификатора на механические свойства композиционных материалов, представлены в таблице 10.

Таблица 10. Механические свойства композиционных материалов.

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

Из полученных результатов видно, что предельная прочность композиционных материалов незначительно снизилась (например, на 14% в случае силиконовых композиционных материалов) после использования модифицированного УВ. Однако в тоже время стоит заметить, что модуль упругости после модификации вырос (как пример, на 23% для силиконовых композиционных материалов).

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

Увеличение модуля упругости можно объяснить тем, что вклад в

жесткость дополнительно вносят равномерно распределенные УНТ, обеспечивающие перенос нагрузки от матрицы к наполнителю вблизи поверхности монофиламентов УВ и полимера.

Уменьшение предельной прочности, так же как и повышение жесткости, доказывают прежде всего то, что механические свойства композиционных материалов напрямую зависят от наличия модификации наполнителя.

4.2.5. Фрактография образцов КМ на основе МУВ углеродными нанотрубками методом РЭМ

На рис. 61 (а,б) изображены РЭМ фрактограммы композиционного материала на основе углеродного волокна без модификации наполнителя. С применением полиуретана. Видно, что полимер просто соскальзывает с монофиламентов в месте деформации.

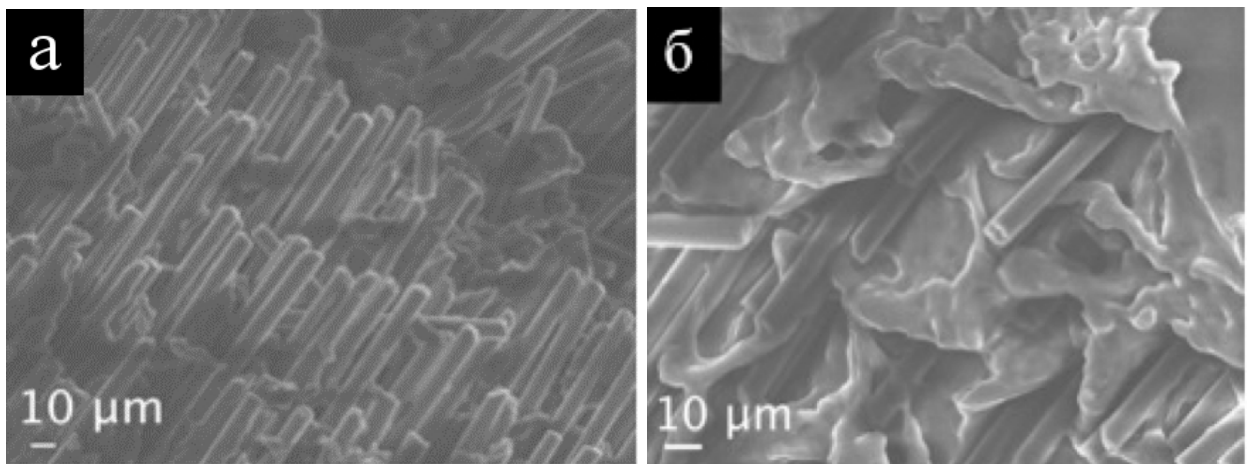


Рис. 61 Фрактограмма КМ состава УВ+полимер (а, б).

На рис. 62 (а,б) приведены результаты РЭМ исследования в месте разреза композиционного материала на основе углеродного волокна, модифицированного нанотрубками. Стоит отметить, что в данном случае полимер остается на монофиламентах УВ.

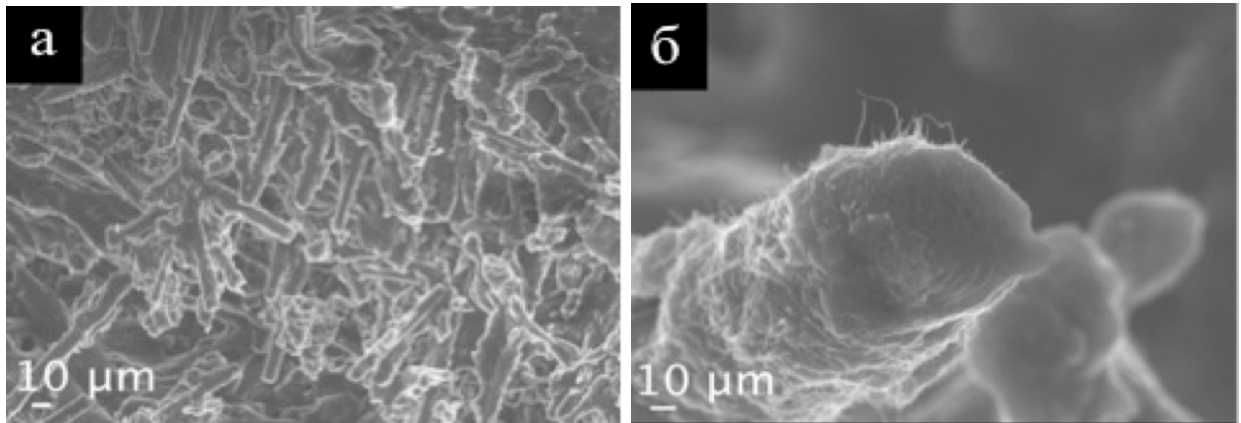


Рис. 62 Фрактограмма КМ состава УВ+полимер+УНТ (а, б).

4.2.6. Влияние модификации УНТ на теплофизические свойства КМ

Были изучены теплофизические свойства композиционных материалов на основе полиуретана и силиконового каучука с УВ и модифицированным УВ в качестве наполнителей. Данные по влиянию модификатора на теплофизические свойства представлены в таблице 11.

Таблица 11. Теплофизические свойства композиционных материалов.

Полимер	Наполнитель композита	Теплоемкость, Дж/(г*К)	Теплопроводность, Вт/(м*К)	Относительное изменение после модификации	
				$\varepsilon(C)$, %	$\varepsilon(q)$, %
Полиуретан	Исходное УВ	1.14±0.11	0.353±29	14 ↑	52.1 ↑
	УВ+УНТ	1.30±0.17	0.537±37		
Силикон	Исходное УВ	1.31±0.09	0.223±34	12 ↑	43.1 ↑

	УВ+УНТ	1.47±0.16	0.319±20		
--	--------	-----------	----------	--	--

Исследование теплофизических характеристик показывает однозначное увеличение теплопроводности композиционных материалов. Данный факт объясняется тем, что используемые для модификации нанотрубки обладают достаточно высокой теплопроводностью. Их использование в роли составляющей части, в роли модификатора, приводит к однозначному увеличению теплопроводности полученных композиционных материалов.

Теплоемкость композиционных материалов в результате модификации увеличилась незначительно (например, около 14% для полиуретановых композиционных материалов). Стоит отметить, что задача измерения теплоемкости полимеров крайне затруднительна. И для каждого полимера есть своя зависимость теплоемкости от температуры со своими аномальными участками. В данной работе значения теплоемкости получали, как необходимые значения для вычисления теплопроводности.

Для получения каждого значения в таблицах измеряли не менее 20 образцов. Разброс значений в экспериментах составлял от 5% до 20%, что на порядок выше погрешности измерения соответствующих приборов и методик.

4.2.7. Сила межфазного сдвига

Количественную оценку влияния модификации углеродного волокна углеродными нанотрубками на межфазный контакт проводили методом измерения межфазной прочности на сдвиг (IFSS – interfacial shear strength).

Для измерения величины IFSS в жестких матрицах используется «капельный» метод, в котором на конец монофиламента УВ помещают каплю полимерного прекурсора, а затем пропускают монофиламент через отверстие (или щель), диаметр которого меньше диаметра капли. При застревании капли в отверстии монофиламент начинает выскальзывать

При использовании «капельного метода» для эластичных матриц в связи с низкой жёсткостью полимера «капельный» метод не дает воспроизводимых результатов. Поэтому в работе была разработана методика испытания по измерению силы межфазного сдвига. На рис. 63. схематично показано каким образом осуществляли измерение:

- (1)изготавливали бумажную рамка с филаментом;
- (2) погружали часть испытуемого образца в жидкий прекурсор полимерной матрицы;
- (3) проводили полимеризацию до затвердевания матрицы;
- (4) удаляли излишки полимера, при этом измеряли толщину слоя полимера в котором находился конец монофиламента.

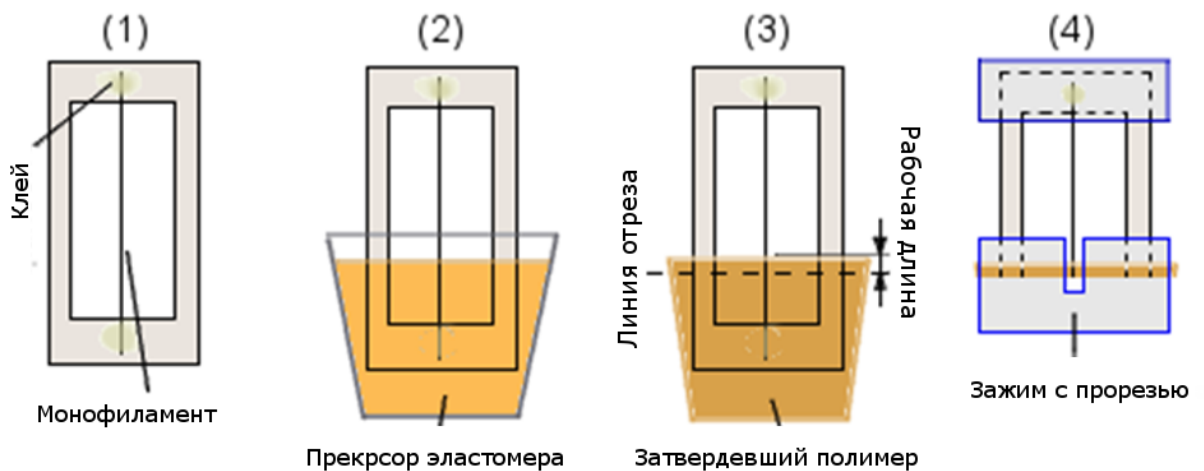


Рис 63. Приготовление образцов для оценки IFSS:

В итоге была разработана методика измерения силы межфазного сдвига (IFSS) для эластичных матриц.

Расчет вели по формуле (4)

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{\pi \cdot D_f \cdot L_f} \quad (4)$$

где F_{max} максимальная нагрузка, D_f диаметр монофиламента УВ, а L_f длина участка монофиламента, находящегося в полимере.

Данные по измерению IFSS для исходных УВ, волокон покрытых только оксидом алюминия и модифицированных УНТ волокон приведены в таблице 12.

Таблица 12. Оценка влияния УНТ-модификации на связь между полимером и УВ

Описание образца	Извлечение волокна из полимера		
	F (мН)	IFSS (МПа)	ϵ (%)
Исходное УВ/силикон	121±12	11.4±1.0	3.2±0.1
УВ+Al ₂ O ₃ /силикон	159±32	15.0±3.0	3.3±0.3
МУВ/силикон	197±30	28.7±2.1	6.0±0.5
Исходное УВ/полиуретан	146±18	12.0±0.9	3.1±0.4
УВ+Al ₂ O ₃ /полиуретан	199±20	16.4±1.6	3.4±0.3
МУВ/полиуретан	320±25	29.3±1.1	5.5±0.4

Следует отметить, что буферный слой оксида алюминия сам по себе увеличивает удельную силу межфазного сдвига, однако эффект от модификации УНТ существенно выше. В образцах КМ на основе модифицированных УВ выявлено существенное до 2,5 раз повышение силы межфазного сдвига, что свидетельствует о повышенной стойкости таких материалов к расслоению при нагрузках.

5. Заключение

Материалы литературного обзора в совокупности с собственным опытом автора привели к выбору выращивания нанотрубок из газовой фазы на катализаторе в качестве метода создания углеродных наноструктур на поверхности углеродного волокна. В качестве катализатора целесообразно выбрать железо.

По итогам работы установлено, что для создания на поверхности углеродного волокна наноструктур фуллерена C_{60} необходимо проводить осаждение фуллерена на поверхность волокна из раствора в органических растворителях и непременно закреплять полученную модифицированную нить интенсивным лазерным облучением. Согласно данным, полученным в ходе экспериментальных работ, при облучении происходит закрепление фазы фуллерена на волокне, при чем это происходит в большей степени в дефектах монофиламентов, «залечивая» их, что приводит к увеличению предельной прочности на разрыв модифицированных волокон.

В отношении покрытия нанотрубками, напротив, необходимо проводить предварительную обработку углеродного волокна для подготовки к осаждению наночастиц катализатора, затем осаждают наночастицы катализатора методом пропитки из спиртовых растворов солей уксусной кислоты или методом магнетронного напыления. Более того, следует отметить, что применение каталитического CVD для модификации УВ нанотрубками дает положительный результат только при создании промежуточного слоя между УВ и частицами катализатора. Эффективным в данном случае оказался слой Al_2O_3 , нанесенный из золя гидроксида алюминия. Во-первых, данный слой позволяет избежать интенсивного взаимодействия частиц катализатора с поверхностью монофиламентов УВ, во-вторых, введение слоя оксида алюминия позволяет нивелировать негативный эффект в распределении катализатора за счет складок «рельефа» на поверхности исходного волокна, потому что развитая поверхность оксида алюминия позволяет распределить частицы катализатора по поверхности

монофиламентов равномерно.

На основе серии экспериментов сделан вывод, что углеродные нанотрубки следует осаждать методом CVD в интервале температур 600-1150°C на поверхность волокна, предварительно покрытую наночастицами железного катализатора. Установлено, что оптимальная температура синтеза находится вблизи 700°C. Снижение температуры до 600 °C приводит к уменьшению количества и ухудшению качества получаемых углеродных нанотрубок. При повышении температуры синтеза до 900–1000 °C активность частиц катализатора по отношению к углероду поверхностных слоев волокна заметно увеличивается, что приводит не только к замедлению роста нанотрубок, но также и к значительному повреждению и разрушению филаментов.

Методом РЭМ установлено, что поверхность образцов, после нанесения защитного слоя, претерпевает меньшие повреждения. В случае отсутствия слоя, частицы катализатора коалесцируют до размеров более 100 нм, при которых образование нанотрубок не наблюдается, более того частицы начинают взаимодействовать с поверхностью волокна, разрушая ее.

Согласно протоколам испытаний МУВ на прочность это способствует снижению дефектности поверхности УВ и повышению прочности модифицированных волокон, по сравнению с УВ, подвергнутыми воздействию щелочи, но она остается ниже прочности исходного волокна. Отмечено также положительное влияние на прочность МУВ кобальтового катализатора роста в сравнении с таким же количеством катализатора–железа, о чем свидетельствуют результаты испытаний.

В ходе исследования механических свойств композиционных материалов установлено, что при внедрении УНТ происходит однозначное повышение модуля упругости, на 17.2% для композита на основе полиуретана и на 23.1% - на основе силикона. Вероятно, такой эффект обусловлен равномерным распределением УНТ по поверхности филаментов УВ, приводящим к более полной передаче нагрузки от наполнителя к матрице, что, в свою очередь, ведет

к увеличению модуля упругости композиционного материала.

Выявлено влияние модификации нанотрубками на теплофизические свойства композиционных материалов, а именно на теплопроводность, увеличение на 52.1% для полиуретанового композита и на 43.1% для силиконового. Данный факт хорошо объясняется высокой теплопроводностью УНТ, что приводит к увеличению теплопроводности итоговых композиционных материалов в целом.

Основные результаты и выводы

1. Впервые предложен способ и разработана методика нанесения и иммобилизации фуллерена на УВ, включающая в себя пропитку жгутов раствором фуллерена с последующей фотополимеризацией на поверхности.
2. Впервые показано, что фуллерен C_{60} способен связываться с поверхностью углеродного материала, значительно меняя свойства последнего. Впервые обнаружено повышение прочности модифицированного фуллеренами волокна по сравнению с исходным УВ до 30%,
3. Разработан оригинальный метод модификации поверхности УВ углеродными нанотрубками с использованием улучшенного защитного слоя Al_2O_3 , позволяющего получать равномерное покрытие монофиламентов УВ углеродными нанотрубками.
4. Обнаружено качественное повышение адгезии монофиламентов УВ к полимерной матрице после модификации, при этом установлено, что в эластичных матрицах данная модификация ведет к увеличению силы межфазного сдвига до 2.5 раз.
5. Установлено, что при внедрении на поверхность УВ нанотрубок происходит повышение модуля упругости на 15% для композита на основе полиуретана и на 20% — на основе силикона.
6. Выявлено влияние модификации УВ нанотрубками на теплофизические свойства КМ, а именно на теплопроводность — увеличение на 50% для КМ на основе полиуретана и на 40% для силикона в поперечном направлении.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Урванов С. А., Альшевский, Ю. Л., Бейлина Н. Ю., Караева А. Р., Мордкович В. З., Хасков М. А. Углеродные нити, комбинированные фуллеренами и длинномерными нанотрубками.// Химия и химическая технология. Изв. вузов, 2013, Т. 56, № 7. - С. 116-119
2. Urvanov S. A., Alshevskiy Yu. L., Karaeva A. R., Mordkovich V.Z., Chernenko D. N. and Beyilina N. Yu. Carbon Fiber Modified with Carbon Nanotubes and Fullerenes for Fibrous Composite Application.// Journal of Materials Science and Engineering A 2013, v. 3 № 11 pp. 725-731
3. Урванов, С. А., Альшевский Ю. Л., Караева, А. Р., Мордкович В. З., Хасков, М. А., Черненко, Д. Н. Исследование механических свойств углеродного волокна при его модификации фуллеренами.// Химия и химическая технология. Изв. вузов, 2014, Т. 57, № 5. - С. 13-17
4. Урванов С.А., Казённов Н.В., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Армированные КМ с применением эластомерной матрицы на основе модифицированного углеродными нанотрубками углеродного волокна.// Химия и химическая технология. Изв. вузов, 2015, Т. 58, № 5. - С. 73-77
5. Mordkovich V.Z., Urvanov S.A., Zhukova E.A., Karaeva A. R., Kazennov N.V., Modification of carbon fiber-polyurethane interface with carbon nanotubes.// Materials Research Innovations, 2016, doi: 10.1080/14328917.2015.1131419
6. Урванов С. А., Альшевский, Ю. Л., Бейлина Н. Ю., Караева А. Р., Мордкович В. З., Хасков М. А. Углеродные нити, комбинированные фуллеренами и длинномерными нанотрубками. 8-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Троицк, Москва, Россия, 2012.

7. Urvanov S.A., Alshevskiy Yu.L., Khaskov M.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. 11th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'13) Carbon fibers modified with carbon nanotubes and fullerenes, St.-Petersburg, Russia, 2013.
8. Urvanov S.A., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Novel continuous elastomer composite reinforced with a composition of carbon fiber and carbon nanotubes, 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Dresden, Germany, 2014.
9. Урванов С.А., Армированные КМ на основе УВ и эластомеров. 9-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Троицк, Москва, Россия, 2014
10. Urvanov S.A., Development of novel flexible reinforced composites based on carbon fibers coated with carbon nanotubes, 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'15), St.-Petersburg, Russia, 2015.
11. Урванов С.А., Альшевский Ю.Л., Караева А.Р., Хасков М.А., Мордкович В.З., Бланк В.Д. Способ упрочнения УВ. RU 2523483 от 21 декабря 2012.

Литература

- 1 Мордкович В.З. Сверхпрочные углеродные нановолокна//Химическая промышленность сегодня. –2003. –№2. –с. 12.
- 2 Фитцер Э, Углеродные волокна и углекомпози́ты// Мир, Москва –1988.
- 3 Toray Carbon Fibers [Электронный ресурс]: коммерческая компания, Режим доступа: http://www.toray.com/products/prod_004.html
- 4 Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г., Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология //Интеллект, Долгопрудный –2010. –352 с.
- 5 Yakushin V., Belkova L., Sevastyanova I., Deme L., Properties of Rigid Polyurethane Foams Filled with Chopped Glass Fibers //Material Science and Applied Chemistry. – 2012. –v.22. –pp. 1-5.
- 6 Колокольцев С.Н., Углеродные материалы. Свойства, Технологии, Применения, Интеллект, Долгопрудный –2012.
- 7 Ананьева Е.С., Ананьин С.В., Плазмохимическая модификация поверхности углеродного волокна //Ползуновский вестник. –2009. –№4. –с. 220-222.
- 8 Богданова. Ю.Г., Адгезия и её роль в обеспечении прочности полимерных композиционных материалов, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва –2010.
- 9 Peng L., Feng Y., Zhang P., Chen H., Naiqin Zhao, Wei Feng, Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers //Carbon. –2011. –v. 49. –pp.4665-73.
- 10 Kim K. J., Kim J., Yu W.-R., J. Youk H., Lee J., Improved tensile strength of carbon fibers undergoing catalytic growth of carbon nanotubes on their surface //Carbon. –2013. –v. 54. –pp. 258–267.

-
- 11 Радужкевич Л.В., Лукьянович В.М., О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте //Журнал физической химии. –1952, т. 26, вып. 1, с. 88-95.
 - 12 Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon //Nature. –1991. –v. 354. –p. 56-58.
 - 13 Zhang Q., Carbon nanotubes on carbon fibers: synthesis, structures and properties // University of Dayton –2010.
 - 14 Zhang F-H, Wang R-G, He X-D, Wang C, Ren L-N. Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid //Journal of Material Science. –2009. –v. 44. –p. 3574-77.
 - 15 An F, Lu Ch, Li Y, Guo J, Lu X, Lu H, He S, Yang Y. Preparation and characterization of carbon nanotube-hybridized carbon fiber to reinforce epoxy composite //Materials and Design. –2012. –v.33. –pp. 197-23.
 - 16 Xia H., Song M., Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites //Soft Matter. –2005. –v.1. –pp. 386-394.
 - 17 Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M.,Hyun J.K. and Johnson A.T., Carbon nanotube composites for thermal management //Appl. Phys. Lett.. –2002. –v.80. –p. 2767.
 18. P.Morgan. Carbon Fiber and their Composites.// CRC Press. –2005. – 1153 p.
 19. С.Симамура, А.Синдо, К.Коцука и др. Углеродные волокна.// Пер. с японского. М. «Мир». –1987. – 304 с
 20. J.Zhao, L.Liu, Q.Guo, J.Shi, G.Zhai, J.Song, Z.Liu // Growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fiber // CARBON. –2008. –v.46. –pp.365 – 389
 21. I.A.Maslov, A.A.Kamenev, I.G.Solomonik, A.Yu.Krylova, V.Z.Mordkovich, A.R.Karaeva, Yu.G.Kryazhev, V.F.Tret'yakov // Catalytic decomposition of methane on impregnated carbon fiber // Solid Fuel Chemistry. –2007. –v.41, №5. –pp.307-312

-
22. Углеродные волокна и углекомполиты, под ред. Э. Фитцера // пер. с англ., М. –1988. – 336 с
 23. Г.А.Будницкий // Армирующие волокна для композиционных материалов // Химические волокна. –1990. –№ 2, с. 5-13.
 24. К.Е.Ререпелкин // Carbon Fibres with Specific Physical and Physicochemical Properties Based on Hydrated Cellulose and Polyacrylonitrile Precursors // RFC – 2002. –v. 34, № 4. –pp. 271-280
 25. Ю.Н.Сидоренко Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы.// Томск: Изд.-во ТГУ. –2006. –265 с.
 26. К.К.Karab, A.Rahamanb, P.Agnihotria, D.Sathiyamoorthyc // Synthesis of Carbon Nanotubes on the Surface of Carbon Fiber/fabric by Catalytic Chemical Vapor Deposition and Their Characterization // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. –2009. –v.17. –pp.209–229
 27. K.Naito, J.-M.Yang, Y.Tanaka, Y.Kagawa // Tensile properties of carbon nanotubes grown on ultrahigh strength polyacrylonitrile-based and ultrahigh modulus pitch-based carbon fibers // Appl. Phys.Let.. –2008. –v.92. –pp.231912
 28. S.Zhu, C.-H.Su, S.L.Lehoczky , I.Muntele // Carbon nanotube growth on carbon fibers // Diam.Rel.Mat.. –2003. –v.12. –pp.1825–1828
 29. H.Qian, A.Bismarck, E. S.Greenhalgh, G.Kalinka, M.S. P.Shaffer // Hierarchical Composites Reinforced with Carbon Nanotube Grafted Fibers: The Potential Assessed at the Single Fiber Level // Chem. Mater. –2008. –v.20. –pp.1862–1869
 30. Q.Zhang, J.Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur // Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties // Composites Science and Technology. –2009. –v.69. –pp.594–601
 31. Q.-J. Gong, H.-J. Li, X. Wang, Q.-G. Fu, Z.-w. Wang, K.-Z. Li, In situ catalytic growth of carbon nanotubes on the surface of carbon cloth //Composites Science and Technology. –2007. –v.67. –pp.2986–2989.

-
32. K. K. Karab, A. Rahaman, P. Agnihotri, D. Sathiyamoorthy, Synthesis of Carbon Nanotubes on the Surface of Carbon Fiber/fabric by Catalytic Chemical Vapor Deposition and Their Characterization//Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. –2009. –v.17. –p. 209–229.
33. W. S. Kim, S. Y. Moon, D. Y. Han, Y. Chen and Y.-S. Lim, Growth of carbon nanotubes on activated carbon fibers //The American Carbon Society, Carbon conference, Proceedings, Poster Section, Nanomaterials, Conference held at Brown University, Providence, RI (2004).
34. J. Guo, C. Lu, F. An, Effect of electrophoretically deposited carbon nanotubes on the interface of carbon fiber reinforced epoxy composite // J. Mater. Sci. –2012. –v.47. –pp.2831–2836.
35. P. Lv, Y.-y. Feng, P. Zhang, H.-m. Chen, N. Zhao, W. Feng, Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers //Carbon. –2011. –v.49–pp.4665 – 4673.
36. K. J. Kim, J. Kim, W.-R. Yu, J. H. Youk, J. Lee, Improved tensile strength of carbon fibers undergoing catalytic growth of carbon nanotubes on their surface //Carbon. –2013. –v. 54. –pp. 258–267.
37. K. Naito, J.-M. Yang, Y. Tanaka, Y. Kagawa, Tensile properties of carbon nanotubes grown on ultrahigh strength polyacrylonitrile-based and ultrahigh modulus pitch-based carbon fibers //Appl. Phys. Letters. –2008. –v. 92. –p.231912.
38. S. Zhu, C.-H. Su, S.L. Lehoczky, I. Muntele, D. Ila, Carbon nanotube growth on carbon fibers //Diamond and Related Materials. –2003. –v.12 –pp.1825–1828.
39. H.Qian, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, G. Kalinka, and M. S. P. Shaffer, Hierarchical composites reinforced with carbon nanotube grafted fibers: the potential assessed at the single fiber level //Chem. Mater.. –2008. –v. 20. –p.1862–1869.

-
40. I.A. Maslov, A.A. Kamenev, I.G. Solomonik, A.Yu. Krylova, V.Z. Mordkovich, A.R. Karaeva, Yu.G. Kryazhev, V.F. Tret'yakov, Catalytic Decomposition of Methane on Impregnated Carbon Fiber //Solid Fuel Chemistry, 2007. –v.41, №5. – pp.307-312.
41. S. S.Wicks, R.G. de Villoria, and B. L.Wardle, Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes //Composite Science and Technology, -2007. –v.70 –pp.20-28 (2010).
42. E. J. Garcia, B. L. Wardle, and A. J. Hart, N. Yamamoto, Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ //Composite Science and Technology. –2008. –v.68. –pp.2034-2041.
43. V. P. Veedu, A. Cao, X. Li, K. Ma, C. Soldano, S. Kar, P. M. Ajayan, and M. N. Ghasemi-Nejhad, Multifunctional composites using reinforced lamina with carbon-nanotube forests //Nature Materials. –2006. –v.5. –pp.457-462 (2006).
44. N. Yamamoto, A. J. Hart, E. J. Garcia, S. S. Wicks, H. M. Duong, A. H. Slocum, and B. L. Wardle, High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites //Carbon. –2009. –v.47. –pp.551-560.
45. L. Jin, L. Zhang, D. Su and C. Li, Direct Growth of Aligned Carbon Nanotubes on Quartz Fibers for Structural Epoxy Composites //Ind. Eng. Chem. Res.. –2012. –v. 51(13).. –pp. 4927–4933.
46. Q. Zhang, J. Liu, R. Sager, L. Dai, J. Baur, Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: influence of growth condition on fiber tensile properties //Composites Science and Technology. –2009. –v.69–pp. 594–601.
47. A. Yu. Tolbin, A. V. Nashchokin, A. V. Kepman, A. V. Dunaev, A. P. Malakho, V. A. Morozov, A. N. Seleznev, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev, Influence of conditions of catalytic growth of carbon nanostructures on mechanical properties of modified carbon fibers //Fibre Chemistry. –2012. –v. 44, No. 2, pp. 95-100.

-
48. E. F. Antunes, V. Q. da Silva, V. E. C. Marques, L. Siqueira, E. J. Corat, Growth of Carbon Nanotube Forests on Carbon Fibers with a SiO₂ Interlayer //Mater. Res. Soc. Symp. Proc.. –2012. –v.1451 –pp. 97-105.
49. N. D. Greef, A. Magrez, E. Couteau, J.-P. Locquet, L. Forro, and J. W. Seo, Growth of carbon nanotubes on carbon fibers without strength degradation //Phys. Status Solidi B. –2012. –v. 249, No. 12. –pp.2420–2423.
50. K. J. Kim, W.-R. Yu, J. H. Youk, J. Lee, Degradation and healing mechanisms of carbon fibers during the catalytic growth of carbon nanotubes on their surfaces //ACS Appl. Mater. Interfaces. –2012.–v.4. –pp.2250–2258.
51. E. T. Thostenson, W. Z. Li, D. Z. Wang, Z. F. Ren, T. W. Chou, Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites //J. App. Phys.. –2002. –v. 91, №9. –pp. 6034-6037.
52. M. J Thorntona and G. S. Walker, Catalytic Carbon Deposition On Three-Dimensional Carbon Fiber Preforms Using Alkane Gas Feedstocks //New Carbon Materials. –2009. –v. 24, № 3. –pp. 251-259.
53. T. Susi, A. G. Nasibulin, H. Jiang, E. I. Kauppinen, CVD Synthesis of Hierarchical 3D MWCNT/Carbon-Fiber Nanostructures //Journal of Nanomaterials. –2008. –v. 2008, p. 7
54. J. Zhao, L. Liu, Q. Guo, J. Shi, G. Zhai, J. Song, Z. Liu, Growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fibers //Carbon. –2008. –v.46. –pp. 380-383.
55. M. Al-Haik, C. C. Luhrs, M. M. R. Taha, A. K. Roy, L. Dai, J. Phillips, S. Doorn, Hybrid Carbon Fibers/Carbon Nanotubes Structures for Next Generation Polymeric Composites //Journal of Nanotechnology. –2010. –v. 2010, p. 9.
56. C. L. Pint, N. T. Alvarez and R. H. Hauge, Odako growth of dense arrays of single-walled carbon nanotubes attached to carbon surfaces //Nano Res.. –2009. –v.2. –pp.526-534.

-
57. K.L. Kepple, G.P. Sanborn, P.A. Lacassea, K.M. Gruenberg, W.J. Ready, Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes //Carbon. –2008. –v. 46 –pp. 2026–2033.
58. W. Chen, S. R. Nutt, The Controlled Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes on Carbon Fibers and the Related Composites //17th International Conference on Composites or Nano Engineering, Honolulu, Hawaii, USA (2009).
59. R.B. Mathur, S. Chatterjee, B.P. Singh, Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties //Composites Science and Technology–2008. –v.68. –pp.1608–1615.
60. A.R. Suraya, S.M.Z. S. Mazrah, R. Yunus, I. N. Azowa, Growth of carbon nanotubes on carbon fibres and the tensile properties of resulting carbon fibre reinforced polypropylene composites //Journal of Engineering Science and Technology. –2009. –v. 4, No. 4. –pp.400 – 408 (2009).
61. L. Zeng, W. Wang, D. Lei, J. Liang, Y. Xia, H. Zhao, X. Kong, J. Zhao, The effect of carbon microfiber substrate pretreatment on the growth of carbon nanomaterials //Carbon, 2008. –v.46, №2. –pp.359-364.
- 62 K.L. Kepple, G.P. Sanborn, P.A. Lacassea, K.M. Gruenberg, W.J. Ready, Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes //Carbon. –2008. –v. 46. –pp. 2026–2033 (2008).
63. Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D.Wang, H. Dai, Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes//J. Phys. Chem. B. –2001. –v.105. –pp. 11424-11431.
64. C. L. Augustyn, T. D. Allston, R. K. Hailstone and K. J. Reed, One-Vessel synthesis of iron oxide nanoparticles prepared in non-polar solvent //RSCAdv.. –2014. –v.4. –p.5228.

-
65. O. Smiljanic, T. Delloero, A. Serventi, G. Lebrun, B.L. Stansfield, J.P. Dodelet, M. Trudeau, S. Desilets, Growth of carbon nanotubes on Ohmically heated carbon paper //Chemical Physics Letters. –2001. –v.342, №5-6. –pp.503-509.
66. F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, S. P. O'Brien, Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale //JACS. –2004. –v.126. –pp.14583-14599.
67. K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik, M. Mashlan, I. Markova, D. Jancik, M. Sebel, H. Bartonkova, V. Bellesi, P. Novak, D. Petridis, Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis – Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization //Biomaterials. –2009. –v. 30. –pp. 2855-2863.
68. A. Moisala, A. G Nasibulin and E. I Kauppinen, The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes //J.Phys.: Condens. Matter.. –2003. –v. 15. –pp. 3011–3035.
69. Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин, Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов // Неорганические материалы. –2012. –т. 48. –№ 3. –с. 261–271.
70. S.S. Jewur, J.C. Kuriacose, Studies on the thermal decomposition of ferric acetate //Thermochimica Acta. –1977. –v. 19.–pp. 195-200.
71. Н.И. Бакланова, Т.М Зима и др., Защитные покрытия для углеродных волокон //Неорган, материалы. –2006. –Т. 42, № 7. –с. 823-829.
72. Y. Luo, X. Wang, M. He, X. Li, and H. Chen, Synthesis of high-quality carbon nanotube arrays without the assistance of water //Journal of Nanomaterials. –2012. –v. 2012, 5 pages.

-
73. Y.C. Sui, B.Z. Cui, R. Guardian, D.R. Acosta, L. Martinez, R. Perez, Growth of carbon nanotubes and nanofibres in porous anodic alumina film //Carbon. –2002. – v.40 pp.1011-1016.
74. E. Sheka, Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics//CRC Press; –2011. –1 edition –328 p.
75. Arun K. Manna, Swapan K. Pati, Computational Studies on Non-covalent Interactions of Carbon and Boron Fullerenes with Graphene //ChemPhysChem. – 2013. –v. 14. –pp. 1844–1852.
76. D. Yu, K. Park, M. Durstock, L. Dai, Fullerene-Grafted Graphene for Efficient Bulk Heterojunction Polymer Photovoltaic Devices //J. Phys. Chem. Lett.. –2011. –v.2. –pp.1113–1118.
77. H. Watanabe, M. Sugioka, M. Fukusumi, K. Ishikawa; M. Suzuki, T. Shimizu, Mechanical and Damping Properties of Fullerene-Dispersed AZ91 Magnesium Alloy Composites Processed by a Powder Metallurgy Route //Materials Transactions. –2006. –v. 47. –pp. 999 -1007.
78. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes //Academic Press, San Diego, California, USA. –1996. –p. 965.
79. A.V. Talyzin, A. Dzvilevski, T. Wagberg, Temperature dependence of C₆₀ Raman Spectra up to 840 K //Sol. State Communic. –2006. –v. 125. –pp. 178–181.
80. О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий, Е.Л. Павленко, В.И. Попенко, Ю.Е. Грабовский, В.С. Стащук, Н.М. Белый, Т.В. Родионова, В.В. Шлапацкая, П. Шарф, Радиационные повреждения пленок при дозовых нагрузениях, создаваемых электронным облучением //Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. –2008. т.92, с. 48-52.

-
81. K. Ohkubo, R. Iwata, T. Yanagimoto and S. Fukuzumi, Enhanced photoinduced oligomerization of fullerene via radical coupling between fullerene radical cation and radical anion using 9-mesityl-10-methylacridinium ion // *Chem. Commun.* – 2007. – v. 2007. – pp. 3139–3141.
82. T. Braun, H. Rausch, J. Mink Raman spectroscopy of the effect on reactor neutron irradiation on the structure of polycrystalline C_{60} // *Carbon.* – 2005. – v. 43. – pp. 840–873.
83. M. Nunez-Reguero, L. Marques, J-L. Ilodeau, M. Perroux, Polymerized Fullerite structures // *Phys.Rev.Lett.* – 1995. – v. 74. – pp. 278–281.
84. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.A. Agafonov, H. Allouchi, R. Ceolin, A.V. Dzyabchenko, V.M. Senyavin, H. Szwarc, Tetragonal polymerized phase of C_{60} // *Phys. Rev. B.* – 1998. – v. 58, pp. 14786–14790.
85. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Cedin, H. Szwarc, H. Allouchi, V. Agafonov, Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C_{60} // *Phys. Rev. B.* – 2000. – v. 61, pp. 11936–11945.
86. A.M.Rao, P.Zhou, K.A.Wang, G.T.Hager, J.M.Holde, Y.Wang, W.-T.Lee, X.-X.Bi, P.C.Eklund, D.S.Corne M.A.Duncan, I.J.Amster, Photoinduced Polymerization of Solid C_{60} Films // *Science.* – 1993. – v. 259. – pp. 955-957.
87. P. Zhou, Z.-H. Dong, A.M. Rao, P.C. Eklund, Reaction mechanism for the photopolymerization of solid fullerene C_{60} // *Chemical Physics Letters.* – 1993. – v. 211. – pp. 337–340.
88. В.О.Компанец, Н.Н.Мельник, Б.Хесс, С.В.Чекалин, Фотоиндуцированные превращения в пленках C_{60} , облучаемых фемтосекундными лазерными импульсами // *Письма в ЖЭТФ.* – 1998. – т. 68, вып.4. – с. 320-325.
89. Т.Л.Макарова, В.И.Сахаров, И.Т.Серенков, А.Я.Вуль, Фототрансформация пленок C_{60} в присутствии и в отсутствие кислорода // *Физика твердого тела.* – 1999. – т. 41, вып.3.. – с.554-558.

-
90. А.Л.Иванов, Б.Н.Маврин, Ю.А.Матвеец, А.Г.Степанов, С.В.Чекалин, Уменьшение эффективности фотоиндуцированной полимеризации в пленках C_{60} при облучении фемтосекундными лазерными импульсами //Квантовая Электроника. –1998. –Т.25, № 8. –с.709-711.
91. M.Sakai, M.Ichida, A.Nakamura, Photopolymerization And Thermal Decomposition Of Polymerized Phase In C_{60} Crystals Under Strong Laser Illumination // Fullerene Science and Technology. –2001. –v.9, № 3. –pp.351-361.
92. В.О.Компанец, Н.Н.Мельник, Б.Хесс, С.В.Чекалин, Фотоиндуцированные превращения в пленках C_{60} , облучаемых фемтосекундными лазерными импульсами // Письма в ЖЭТФ. –1998. –т. 68, вып.4. –с. 320-325.
- 93 . В.О.Компанец, Н.Н.Мельник, Б.Хесс, С.В.Чекалин // Фотоиндуцированные превращения в пленках C_{60} , облучаемых фемтосекундными лазерными импульсами // Письма в ЖЭТФ. –1998, т. 68, вып.4. –с. 320-325.
94. C.Li, Y.Chen, S.A.Ntim, S.Mitraa, Fullerene-multiwalled carbon nanotube complexes for bulk heterojunction photovoltaic cells //Applied Physycs Letters. – 2010. –v. 96. –p.143303.
95. J. Yu, M. Yao, G. Grobner, B. Sundqvist, B. Tonpheng, B. Liu, O. Andersson Buckminsterfullerene: A Strong, Covalently Bonded, Reinforcing Filler and Reversible Cross-Linker in the Form of Clusters in a Polymer //ACS Macro Lett. 2013. –v. 2 –pp. 511–517.
- 96 Рыбченко, О.Г. Кристаллографические особенности и структурные превращения фуллерена C_{60} : дис. к. ф.-м.. н : 01.04.07: защищена 2003 / Рыбченко, О.Г – М.. –2003. – 215 с.
- 97 М.А. Ходорковский, С.В. Мурашев, Т.О. Артамонова, А.Л. Шахнин, А.А. Беляева, В.Ю. Давыдов Пленки фуллерена с высокой лазерной устойчивостью// Журнал технической физики. –2004. –т. 74, №2 –с. 118.

-
- 98 Z. Yoshida and E. Osawa, Aromaticity Chemical Monograph (Kagaku Dojin, Kyoto, Japan,). –1971. v. 22. –pp. 174-176.
- 99 Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперин. ДАН СССР. –1973. –т.209. –с.610.
- 100 И.В.Станкевич, М.В.Никеров, Д.А.Бочвар, Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр //Успехи химии. –1984. –т.53. –с.640.
- 101 R.A.Davidson. Spectral analysis of graphs by cyclic automorphism subgroups //Theor.Chim.Acta. –1984. –v.58. –p.193.
- 102 Ruoff R.S., Malhorta R., Huestis D.L., Lorents D.C. Solubility of fullerene C₆₀ in a variety of solvents // Nature. –1993. –v. 362, №6416. –pp. 140–141.
- 103 K. Suenaga, E. Sandre, C. Colliex, C.J. Pickard, H. Kataura, S. Iijima, EELS spectroscopy of electron states in isolated carbon nanostructures //Phys. Rev. B. –2001. –v.63. –pp. 1654081-1654084.
- 104 P.Zhou, Z.-H.Dong, A.M.Rao, P.C.Eklund, Reaction mechanism for the photopolymerization of solid fullerene C₆₀//Chem.Phys.Lett.. –1993. –v.211, № 4,5. –p.337.
- 105 A.T. Balaban, D.J. Klein, C.A. Folden, Diamond-graphite hybrids //Chem. Phys. Lett. –1994. –v. 217. –p. 266.
- 106 A.D.J.Haymet, Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C₆₀//J.Am.Chem.Soc.. –1986. –v.108. –p.319.
- 107 H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl et al., C₆₀: Buckminsterfullerene //Nature. –1985. –v.318. –p.162.
- 108 W.Kratschmer, L. D.Lamb, K.Fostiropoulos, D. R.Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon //Nature. –1990. –v.347. –p.354,
- 109 J.L.Sauvajol, F.Brocard, Z.Hricha, A.Zahab, Raman spectroscopy of solid films//Phys.Rev.B. –1995. –v.52, № 20. –p.14839.
- 110 K.Matsuishi, K.Tada, S.Onari, T.Arai, R.L.Meng, C.W.Chu, Effect of oxygen on the structural phase transition of solid C₆₀ studied by Raman scattering spectroscopy //Philosophical Magazine B. –1994. –v.70, № 3. –p.795.

-
- 111 Ping Zhou, A.M.Rao, Kai-An Wang, J.D.Robertson, C.Eloi et al, Photo-assisted structural transition and oxygen diffusion in solid C₆₀ films //Appl.Phys.Lett.. – 1992. –v.60, №.23. –p.2871.
- 112 W.Kratschmer, L. D.Lamb, K.Fostiropoulos, D. R.Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon //Nature. –1990. –v.347. –p.354.
- 113 B.Burger, J.Winter, H.Kuzmany, Energy of a bound polaron in a magnetic field in asymmetric polar semiconductor heterostructures //Zeitschrift fur Physik B. – 1996. –v.101. –p.227.
- 114 Y.Iwasa, K.Tanoue, T.Mitani, T.Yagi, Energetics of polymerized fullerites//Phys.Rev.B. –1998. –v.58. –p.16374.
- 115 P.Bernier, I.Luk'yanchuk, Z.Belahmer, M.Ribet, L.Firlej, High-resolution C¹³ NMR study of oxygen intercalation in C₆₀ //Phys.Rev.B. –1996. –v.53, №11. – p.7535.
- 116 Y. Wang, J.M.Holden, Z.-H.Dong, X.-X. Bi, P.C.Eklund, Photo-dimerization kinetics in solid C₆₀ films// Chem.Phys.Lett. –1993. –v.211, № 4-5. –p.341.
- 117 P.C.Eklund, P.Zhou, Kai-An Wang, G.Dresselhaus and M.S.Dresselhaus. Optical phonon modes in solid and doped C₆₀//J.Phys.Chem.Solids. –1992. –v.53 – p.1391.
118. ASTM D4018: Standard Test Methods for Properties of Continuous Filament Carbon and Graphite Fiber Tows Active Standard. ASTM International, West Conshohocken, PA. –1999. –36 p.
119. ГОСТ 10213.2-2002: Волокно штапельное и жгут химические. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве. –2002. –8 с.
120. JIS R 7606:2000: Carbon fibre – Determination of the tensile properties of the single-filament specimens. –2000. –17 p.
- 121 Н. Р. Серебряная, Г. А. Дубицкий, В. Д. Бланк, Б. Н. Маврин, Л. А. Чернозатонский, Е. А. Скрылева, Е. В. Скокан, В. В. Аксененков, Влияние термобарической обработки на структуру гексагональной модификации

фуллерита C₆₀ //Высокомолекулярные соединения, Серия А. –2009. –том 51, № 10. –с. 1731–1742.

- 122 . Д.В. Конарев, Р.Н. Любовская // Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // Успехи химии. –1999. –т.68 (1) – с.23-44.
- 123 Lijie Ci, Zhenyu Ryu, Neng Yun Jin-Phillipp, Manfred Rühle //Carbon nanotubes/SiC whiskers composite prepared by CVD method// Diamond and Related Materials. –2007. –v. 16, –p. 531-536
124. Borowiak-Palen, M. H. Rümmeli, Activated Cu catalysts for alcohol CVD synthesized non-magnetic bamboo-like carbon nanotubes and branched bamboo-like carbon nanotubes// Superlattices and Microstructures. –2009. –v. 46, №. 1-2. –pp. 374–378.
125. C. J. Lee, J. Park, Y. Huh, J. Y. Lee, Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition// Chemical Physics Letters. – 2001. –v. 343 –p. 33.