

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Красникова Ирина Вадимовна

Создание углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем
методом каталитического наномодифицирования

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
Кандидат химических наук, доцент, с.н.с.
Мишаков Илья Владимирович

Новосибирск – 2017

Оглавление

Список принятых обозначений и сокращений	5
Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	11
<i>1.1. Макроволокнистые материалы</i>	11
1.1.1. Углеродное волокно	12
1.1.2. Стеклоанное волокно	13
1.1.3. Базальтовое волокно	15
<i>1.2. Модифицирование макроволокнистых материалов</i>	16
1.2.1. Окислительные методы обработки поверхности	17
1.2.2. Методы обработки, основанные на нанесении покрытий	28
<i>1.3. Наномодифицирование макрообъектов</i>	50
<i>1.4. Заключение к литературному обзору и постановка задачи</i>	52
Глава 2. Экспериментальная часть	56
<i>2.1. Реактивы и материалы</i>	56
<i>2.2. Оборудование</i>	57
2.2.1. Конструкция реактора с весами Мак-Бена	57
2.2.2. Конструкция реактора роторного типа	58
<i>2.3. Методика эксперимента</i>	58
2.3.1. Методика нанесения катализатора	58
2.3.2. Методика исследования кинетических закономерностей роста углеродных наноструктур	60
2.3.3. Методика получения укрупнённых партий углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем	61
2.3.4. Методика создания композиционных материалов с трубным полиэтиленом	61
2.3.5. Методика создания композиционных материалов с бутадиен-нитрильными резинами	62
2.3.6. Методика создания композиционных материалов с политетрафторэтиленом	63

2.4. Физико-химические методы анализа.....	63
2.5. Исследование физико-механических характеристик армированных полимеров	66
2.6. Каталитические испытания	67
Глава 3. Разработка метода наномодифицирования углеродных и минеральных макроволокон.....	68
3.1. Нанесение катализатора на углеродные волокна	69
3.1.1. Нанесение активного компонента пропиткой по влагоёмкости нитратом никеля	69
3.1.2. Нанесение АК альтернативными методами.....	72
3.2. Изучение кинетических закономерностей процесса роста УНВ	75
3.2.1. Влияние содержания катализатора	75
3.2.2. Влияние метода нанесения катализатора	77
3.2.3. Влияние типа предшественника углерода	78
3.2.4. Влияние температуры	80
3.2.5. Влияние концентрации водорода и режима активации катализатора.....	82
3.2.6. Влияние состава катализатора.....	84
3.3. Изучение морфологических и текстурных характеристик углерод-углеродных гибридных систем.....	87
3.3.1. Влияние выхода на степень покрытия макроволокна.....	87
3.3.2. Влияние метода нанесения активного компонента.....	89
3.3.3. Типы роста углеродных наноструктур при модифицировании.....	91
3.3.4. Влияние состава катализатора и реакционной смеси на структурный тип УНВ.....	94
3.3.5. Текстуальные характеристики углерод-углеродных гибридных систем ...	99
3.4. Апробация метода для модифицирования различных изделий на основе углеродной фибры	101
3.5. Разработка метода модифицирования минеральных волокон	104
3.5.1. Нанесение активного компонента на минеральные волокна	104
3.5.2. Особенности разложения углеводородного сырья на минеральных волокнах	107

3.5.3. Нанесение катализатора на кремнезёмную ткань методом ПСТ	109
3.6. Исследование прочности закрепления УНВ на поверхности МВ	113
Заключение к главе 3.....	118
Глава 4. Исследование гибридных систем УНВ/МВ в модифицировании композиционных материалов и каталитических приложениях.....	120
4.1. Апробация метода модифицирования для синтеза укрупнённых партий углерод-углеродных и углерод-минеральных материалов	121
4.2. Исследование гибридных систем УНВ/МВ в модифицировании композиционных материалов	125
4.2.1. Армирование трубного полиэтилена углерод-углеродными гибридными материалами	125
4.2.2. Армирование трубного полиэтилена углерод-минеральными гибридными материалами	133
4.2.3. Армирование тетрафторэтилена углерод-углеродными гибридными материалами	135
4.2.4. Модифицирование бутадиен-нитрильных резин БНКС-18АН углерод-углеродными гибридными материалами	139
4.3. Исследование углерод-углеродных гибридных материалов в модельной реакции дегидрирования этанола.....	141
4.3.1. Исследование углерод-углеродных композитов в качестве носителя катализатора	142
4.3.2. Исследование каталитической активности гибридных систем	146
Заключение к главе 4.....	155
Заключение	157
Выводы	159
Список опубликованных работ	161
Использованные источники.....	162
Приложения	184

Список принятых обозначений и сокращений

ACF	активированная углеродная ткань (Activated Carbon Fabric)
CCVD	метод каталитического разложения углеводородов (Catalytic Chemical Vapor Deposition)
АСМ	атомная силовая микроскопия
БВ	базальтовые волокна
БЭТ	Брунауэр-Эммет-Теллер
ИК	инфракрасная спектроскопия
ИП	индукционный период
КЗТ	кремнезёмная ткань
КР	комбинационное рассеяние
м.ч.	массовая часть
МВ	макроволокна
МКЦ	механизм карбидного цикла
ОКР	область когерентного рассеяния
ПСТ	поверхностный самораспространяющийся термосинтез
ПТФЭ	политетрафторэтилен
ПЭ	полиэтилен
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
ТГА	тремогравиметрический анализ
ТПВ	термопрограммируемое восстановление
УВ	углеводород
УМВ	углеродные макроволокна
УНВ/Т	углеродные нановолокна/нанотрубки
УНС	углеродные наноструктуры
ЭДС	энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия

Введение

Макроволокнистые материалы (макроволокна, фибра, ткани) обладают высокой прочностью и низкой плотностью, что обуславливает их широкое применение в качестве армирующих добавок в составе строительных композитов на основе полимеров, бетонов или битумов; носителей катализаторов, проводящих слоёв в мембранах и пр. [1-4]. Особый интерес представляют волокнистые композиционные материалы, которые используются в самых разных областях: авиастроение, энергетика, ракетостроение, медицина, строительство, автомобильная промышленность, металлургия и нефтегазовая отрасль, а также товары народного потребления [5]. Такие материалы составляют значительную долю производства композитов и спрос на них постоянно возрастает [6, 7].

Среди ПКМ наиболее популярны материалы на основе углерода, базальта и стекла [5]. Ключевая стадия производственного процесса таких макроволокон (МВ) заключается в графитизации (для углеродных волокон) или пропускании расплава через фильеры (базальтовое и стекловолокно). В результате получается фибра, характеризующаяся сравнительно гладкой поверхностью, величина которой варьируется в пределах $0.1 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$. Бездефектная и инертная поверхность выступает причиной недостаточного уровня адгезии в системе «армирующая добавка/матрица» и, как следствие, приводит к более низким показателям прочности композиционных материалов от потенциально возможных [8, 9].

Целый ряд исследований посвящён разработке как физических, так и химических подходов к увеличению дефектности поверхности различных волокон [3, 10]. В то же время следует отметить, что большинство методов модифицирования поверхности ведут к ухудшению механических характеристик исходных макроволокон [11, 12].

В настоящее время активно развивается подход, основанный на способе каталитического разложения углеводородов (в англоязычной литературе – Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) с получением на поверхности МВ покрытия, состоящего из углеродных нановолокон (УНВ) [13, 14]. Получающиеся в результате структуры (УНВ на МВ) в литературе носят название иерархических или гибридных материалов (УНВ/МВ) [15, 16]. Развитие такого подхода

обусловлено тем, что гибридный материал может препятствовать трещинообразованию одновременно на нано- и макроуровнях, что потенциально должно приводить к значительному росту прочностных характеристик конечного композита. В большинстве работ действительно декларируется улучшение физико-механических характеристик армированных полимеров на 50 % [17], в то же время встречаются исследования, отмечающие падение прочностных свойств ПКМ на 10 – 15 % [18]. Ряд вопросов также вызывает прочность закрепления углеродных нановолокон на поверхности макроволокна и возможность регулирования структурного устройства углеродных нитей. Опубликованные работы в большей степени посвящены исследованию и разработке композиционных материалов, нежели постановке метода синтеза углеродных наноструктурированных покрытий с заданными характеристиками. В то же время имеются сведения, что использование материалов УНВ/МВ перспективно не только в области материаловедения, но также в катализе и адсорбции [19, 20]. Например, структурированный материал УНВ/МВ позволяет эффективно удалять фенол и ионы свинца из воды [21]. Таким образом, модифицирование макроволокнистых материалов с получением углеродных нанокомпозитов с заданными характеристиками остаётся сложной, но актуальной задачей, требующей комплексных исследований.

Цель исследования заключалась в разработке универсального метода наномодифицирования углеродных и минеральных макроволокон, основанного на каталитическом газофазном разложении углеводородов, а также исследовании физико-механических свойств полученных материалов и оценке перспектив их применения в различных областях.

Научная новизна

Впервые проведено комплексное исследование особенностей модифицирования поверхности макрообъектов различной природы (углеродное и базальтовое волокно, кремнезёмная ткань, активированное углеродное волокно) с использованием метода каталитического осаждения углерода. Разработана универсальная методика, позволяющая модифицировать макроволокнистые изделия различного типа (фибра, нити, ткани) и синтезировать углерод-углеродные

и углерод-минеральные гибридные материалы с контролируемыми характеристиками (структура УНВ, толщина наноструктурированного покрытия и т.д.).

Показана возможность использования хлорзамещенных углеводов и отходов хлорорганического синтеза для модифицирования поверхности углеродных и минеральных макрообъектов. Осуществлён синтез углерод-минеральных гибридных материалов с высокой удельной поверхностью (до $300 \text{ м}^2/\text{г}$) с использованием метода ПСТ для нанесения катализатора. Предложена оригинальная методика для проведения сравнительного анализа прочности закрепления углеродных нитей на поверхности макроволокон различной природы.

Установлено, что использование полученных гибридных материалов УНВ/МВ в составе полимерных композитов позволяет существенно улучшать их физико-механические и триботехнические характеристики за счёт усиления взаимодействия на границе «волокно – матрица». Изучен эффект стабилизации химического состояния и дисперсности активного компонента, закреплённого в структуре гибридных катализаторов Cu-Co/УНВ/МВ, обеспечивающий двукратное увеличение выхода ацетальдегида в модельной реакции дегидрирования этанола.

Практическая значимость

Разработанный способ получения гибридных материалов УНВ/МВ применим для модифицирования различных макрообъектов и изделий из них (фибра, ткани). Для модифицирования может быть использован широкий спектр углеводородного сырья: от этилена и природного газа до отходов хлорорганического синтеза, представляющих собой смесь хлорзамещённых углеводов.

Предложенная в работе методика, основанная на контролируемом ультразвуковом воздействии и ПЭМ-визуализации, позволяет проводить качественный анализ прочности закрепления наноструктурированного углеродного слоя на поверхности макроволокон различной природы.

Результаты работы представляют практический интерес для создания отечественной технологии получения полимерных композиционных материалов с

улучшенными эксплуатационными характеристиками, востребованными при эксплуатации в условиях резко континентального климата. Способ повышения адгезионных характеристик армирующей фибры также может быть использован с целью улучшения прочностных свойств и долговечности строительных материалов на основе цементного камня и бетона.

Предложенный способ наномодифицирования макроволокон позволяет целенаправленно синтезировать каталитическую систему М/УНВ/МВ, в составе которой дисперсные частицы активного компонента (металла или сплава) стабилизированы в структуре углеродных нитей. Данный подход может быть использован для дизайна закреплённых термостабильных катализаторов, используемых в различных процессах гетерогенного катализа.

Положения, выносимые на защиту:

- Каталитический метод модифицирования макроволокон различной природы, позволяющий получать наноструктурированные углерод-углеродные и углерод-минеральные гибридные материалы УНВ/МВ с регулируемыми структурными и текстурными характеристиками.
- Результаты исследования влияния параметров процесса модифицирования (температура, состав реакционного газа, тип катализатора, метод нанесения катализатора) макроволокон на закономерности формирования наноструктурированного углеродного покрытия.
- Способ получения углерод-минеральных композитов на основе кремнезёмной ткани с использованием методики поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ).
- Результаты исследования морфологических особенностей углерод-углеродных и углерод-минеральных композитов и прочности закрепления наноструктурированного слоя на поверхности макроволокон с использованием метода ПЭМ.
- Результаты физико-механических испытаний, демонстрирующие улучшение физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов

(полиэтилен ПЭ 80, ПЭ 100, политетрафторэтилен (ПТФЭ), бутадиен-нитрильные резины), изготовленных с использованием гибридных материалов УНВ/МВ.

- Результаты каталитических испытаний гибридных материалов Cu-Co/УНВ/МВ в модельной реакции дегидрирования этанола.

Апробация работы

Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах, а также представлены на конференциях различного уровня: II International school-conference «Applied nanotechnology and nanotoxicology», (2013, Байкал); IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (2014, Омск); III International Scientific School-Conference “Catalysis: From Science to Industry” (2014, Томск); IV International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level” (2015, Казань); X Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (2016, Троицк). Результаты представлены и обсуждены на Ежегодном конкурсе молодежных поисковых проектов ИК СО РАН (III место, 2014); конкурсе на соискание стипендии им. Борескова (лауреат, 2015).

Публикации

По материалам работы опубликовано 4 статьи, 1 патент и 11 тезисов докладов.

Личный вклад автора

Экспериментальные результаты, приведённые в работе получены автором диссертации (за исключением данных физико-химических методов исследования и прочностных испытаний армированных полимеров). Постановка задач, обсуждение результатов и интерпретация данных физико-химических методов, а также подготовка публикаций проводились при непосредственном участии автора работы.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Макроволокнистые материалы

Полимерные композиционные материалы, в частности, армированные пластики, производятся и широко применяются с середины XX века [22]. В настоящее время авиакосмическая, ракетно-космическая промышленность, судостроение и машиностроение активно используют полимерные композиты. ПКМ представляют собой двухфазную систему, состоящую из полимерной матрицы и наполнителя. Ассортимент (как матриц, так и наполнителей) достаточно широк. По химической природе различают термореактивные (эпоксидные, эфирные, имидные и др. олигомеры), термопластичные (полиэтилен, полипропилен, полиариленсульфоны и др.) и гибридные матрицы (смесь первых двух). Среди армирующих компонентов выделяют дисперсные, волокнистые, слоистые и зернистые наполнители. При этом наиболее актуальными считаются ПКМ на основе волокнистых наполнителей, поскольку они позволяют контролировать свойства композита в широком диапазоне [23]. В таблице 1.1 приведены основные виды волокон и их наиболее важные характеристики.

Таблица 1.1. Основные свойства армирующих волокон и нитей [5]

№	Волокна, нити	Модуль деформации, ГПа	Прочность, МПа	$T_{\text{деструкции}}^*$, °C
1	Хлопок	400-600	400-600	130-140
2	Лён, пенька	30-60	400-700	130-140
3	Полиакриловые нити	3-6	300-500	150-180
4	Технические полиэфирные нити	15-20	700-1000	170-180
5	Арамидные нити	70-120	3000-5000	250-300
6	Углеродные нити	50-700	500-5000	300-400
7	Стекланные волокна	70-100	1500-5000	300-400

* в атмосфере воздуха

Из таблицы 1.1 следует, что синтетические волокна (строки 3 – 7) превосходят по прочности волокна природного происхождения (1 – 2). Оптимальным сочетанием таких свойств как плотность, прочность и термостабильность обладают полиарамидные (Кевлар), стеклянные и углеродные волокна. Волокнистые полимерные композиционные материалы на основе данных волокон характеризуются высокой прочностью при низкой плотности, стойкостью к разрушению, химической и термической устойчивостью [5, 23]. Наиболее широко используются композиционные материалы на основе углеродного и стекловолокна. На долю стеклопластиков приходится около 90% волокнистых композитов, производимых в мире [24]. Углеродные волокна применяют, когда к материалам предъявляются специфические требования по проводимости (например, в самолётостроении, военном производстве) [3]. Базальтовое волокно в настоящий момент рассматривается как более дешёвый аналог стекловолокна, широко используемый для создания теплоизоляционных материалов [25, 26]. Таким образом, углеродные, базальтовые и стекловолокна представляются перспективными объектами для дальнейшего изучения.

1.1.1. Углеродное волокно

Получение и применение углеродных нитей было впервые предложено и запатентовано известным американским изобретателем Томасом Эдисоном в 1880 г. Изначально, благодаря своей электропроводности нити использовались в электрических лампах, но исключительно высокие термические и прочностные характеристики обусловили применение углеродных волокон в составе композиционных материалов [27, 28].

В настоящий момент углеродные волокна получают из полимерных нитей различного типа. В промышленности используют два вида предшественников: волокна на основе полиакрилонитрила и на основе пеков (жидкокристаллических и обычных) [29]. В ходе производства сначала вытягивают волокна из предшественников, после чего нагревают в воздушной среде до 200 – 300 °С. При этом происходит частичное окисление поверхности. Затем волокна подвергаются высокотемпературному нагреву. В зависимости от температурного режима

происходит карбонизация (1000 – 1500 °С) или графитизация поверхности (свыше 1500 °С), после чего поверхность изделия подвергают аппретированию. Аппретирование – это пропитка текстильных материалов или нанесение на них при отделке различных веществ — аппретов (крахмал, клей, синтетические смолы и др.), придающих материалам жёсткость, несминаемость, безусадочность, огнестойкость и другие свойства [28]. Известно, что аппретирование используют для модификации химических свойств поверхности, с целью увеличения сродства к полимерной матрице [30].

Углеродные волокна являются химически стойкими к агрессивным реагентам, что определяет перспективу их применения. При нормальных условиях волокна не подвергаются деструкции, контактируя с минеральными кислотами, щелочами и органическими растворителями, однако при высоких температурах (1500 °С в инертной среде или 400 °С на воздухе) наблюдается снижение устойчивости, особенно к окислительным реагентам [27]. По физическим характеристикам углеродные волокна подразделяются на высоко- и низкокачественные [31]. К низкокачественным волокнам относятся низкографитовые и низкомодульные волокна (прочность на разрыв $0.5 - 1 \cdot 10^3$ МПа). Высококачественные волокна – это высокопрочные углеродные и высокомодульные графитовые волокна (прочность на разрыв $2 - 3 \cdot 10^3$ МПа).

1.1.2. Стеклонное волокно

Исторически композиты с использованием стекловолокна были получены раньше, чем при применении других видов синтетических волокон. Первые стеклопластики были созданы в 1936 году на основе открытых в то время полиэфирных смол [32].

В настоящее время в промышленности получают два вида стекловолокон – непрерывное и штапельное (дискретное). Для производства непрерывных волокон сначала расплавляют исходные компоненты (кварцевый песок, борная кислота, известняк и др.) при температуре порядка 1200 °С, затем расплав ekstrудируют через фильеры, замасливают и наматывают на бобины [33]. Замасливание (или аппретирование) необходимо для защиты нитей от контакта с влагой воздуха. При

производстве штапельных волокон струи расплава раздувают горячим воздухом или паром, растягивают в аэродинамическом поле в виде волокон различной толщины и длины. Состав стекловолокон зависит от требуемых свойств. Например, для изготовления материалов с повышенной кислотостойкостью используют щелочные компоненты, а для радиационной защиты – свинцовое стекло [23]. Классификация стекловолокон и их состав приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Состав стекловолокон, % [23]

Состав	Марка стекла			
	А	С	Е	С
	высокощелочное	химически стойкое	электроизоляционное	высокопрочное
Оксид кремния	72.0	64.6	54.3	64.2
Оксид алюминия	0.6	4.1	15.2	24.8
Оксид железа	-	-	-	0.21
Оксид кальция	10	13.2	17.2	0.01
Оксид магния	2.5	3.3	4.7	10.27
Оксид натрия	14.2	7.7	0.6	0.27
Оксид калия	-	1.7	-	-
Оксид бора	-	4.7	8.0	0.01
Оксид бария	-	0.9	-	0.2
Прочие вещества	0.7	-	-	-

Волокна класса А характеризуются высокой хемостойкостью, но невысокой электрической проводимостью из-за присутствия щёлочи. Алюмоборосиликаты (волокна класса Е), наоборот, обладают выраженными электроизоляционными свойствами. Волокна класса С являются высокопрочными (4500 МПа) и применяются в ракетно- и самолётостроении [33]. В целом, стекловолокна характеризуются высокой прочностью при растяжении (до 5000 МПа), тепло- и огнестойкостью (не поддерживают горение), хемостойкостью, влажностойкостью и термическими свойствами (низкий коэффициент линейного расширения и большой

коэффициент теплопроводности). Стекловолокна не проводят ток и могут быть использованы в качестве изоляторов.

1.1.3. Базальтовое волокно

Интерес к базальтовым волокнам (БВ) как аналогу стекловолокна возник в 1970-х годах и был связан с возможностью их получения из горных пород. По составу и свойствам базальтовые волокна близки к волокнам класса Е [23]. Основное отличие БВ заключается в высоком содержании оксидов железа (около 13 мас.%), что обуславливает различия в физико-механических и диэлектрических характеристиках. Сравнение свойств базальтовых и стеклянных волокон представлено в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Сравнение физико-механических свойств базальтовых и стеклянных волокон [33]

Вид волокна	ρ , кг/м ³	σ , МПа	Е, ГПа	$\Delta\sigma$, %	Устойчивость к потере массы при кипячении, %		
					в воде	в 2М NaOH	в 2М HCl
Стеклянное (марка Е)	2550	2200- 3450	72.4	52	99.27	83.00	53.91
Базальтовое	2750	2200- 2500	85.0- 100.0	81.7	99.27	88.95	81.18

ρ – плотность; σ – прочность при растяжении; Е – модуль упругости; $\Delta\sigma$ – сохранение прочности после термообработки (1 ч при 400 °С).

Данные, представленные в таблице 1.3, показывают, что базальт более устойчив к кислотным, щелочным воздействиям и термообработке. БВ, как и стекловолокна, применяются в качестве жаростойких материалов. В то же время, базальтовые волокна имеют более низкую стоимость по сравнению с аналогичными волокнами из стекла и одновременно обладают более высокими эксплуатационными характеристиками [5].

Из анализа литературных данных следует, что перечисленные виды волокон обладают хорошими эксплуатационными характеристиками для создания высокопрочных полимерных композиционных материалов. Однако прочность композитов определяется не только свойствами самих армирующих компонентов, но также зависит от уровня адгезии в системе «наполнитель/матрица», равномерности распределения и ориентации армирующей добавки в структуре полимера [5, 22, 23, 27, 33]. Прочность сцепления (адгезия) компонентов в составе композитов определяет эффективность передачи напряжения от матрицы к волокну и механизм возможного разрушения материала. В свою очередь, величина адгезии определяется как химией компонентов, так и морфологией наполнителя. Как правило, армирующие нити характеризуются сравнительно гладкой и бездефектной поверхностью, требующей модифицирования с применением различных методов. Основные способы модифицирования поверхности макроволоконистых материалов будут рассмотрены ниже.

1.2. Модифицирование макроволоконистых материалов

Все виды макроволокон, применяемых для армирования полимеров, используются после поверхностной обработки. Традиционным методом модифицирования макроволокон является аппретирование [34]. В настоящий момент аппретирование материала (пропитка макроволокон эпоксидными смолами или другими органическими покрытиями) является конечной стадией производственного процесса [5]. К сожалению, нанесение аппрета не решает полностью проблемы взаимодействия армирующего компонента и полимерной матрицы. Например, коммерческие виды аппретов на основе органосиланов, разработанные для термореактивных матриц, не обеспечивают хорошего взаимодействия с термопластичными полимерами [35]. В связи с этим множество как научных, так и коммерческих организаций проводят исследования, посвящённые разработке и усовершенствованию методов модифицирования волокон.

Общепринятой классификации методов модифицирования пока нет. С одной стороны, некоторые исследователи (Mohit Sharma, Shanglin Gao и др.) подразделяют способы обработки поверхности на следующие типы:

1. «Влажные» химические методы ('wet' chemical methods);
2. «Сухое» модифицирование поверхности (surface modification in 'dry');
3. Модифицирование волокон «на разных уровнях» (surface modification in 'multi-scales') [12].

К «влажным» химическим методам относят аппретирование, кислотную и электрохимическую обработку, а также покрытие полимерами; «сухая» модификация включает методы, основанные на плазменной обработке поверхности, покрытии никелем и термической обработке. К последней группе относятся методы «пришивки» к поверхности различных наноструктур [12].

С другой стороны, на основании анализа литературных данных можно выделить два главных направления модифицирования:

1. *Окислительная обработка* поверхности (главная цель такой обработки – изменение химии поверхности, т.е. создание новых функциональных групп за счёт частичной деградации верхнего слоя волокна);
2. *Неокислительная обработка* (нанесение на поверхность полимерного, минерального или углеродного слоя) [36].

Рассмотрим подробнее каждое из этих направлений.

1.2.1. Окислительные методы обработки поверхности

Процесс окисления поверхности позволяет создать функциональные группы, которые могут обеспечить химическое взаимодействие армирующей добавки с материалом матрицы. Такое модифицирование включает в себя окисление в газовой фазе, жидкофазное химическое и электрохимическое окисление, а также обработку плазмой [36].

1.2.1.1. Жидкофазное окисление волокон

Для жидкофазного окисления используется целый ряд реагентов: азотная кислота, серная кислота, малеиновый ангидрид, гипохлорит натрия, перманганат

натрия, хлорат натрия и др. [12, 37]. Обработка в кислоте углеродных волокон приводит к образованию на поверхности различных функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, фенольных и др.), представленных на рисунке 1.1 [38, 39]. При этом вариация условий модифицирования приводит к различным результатам.

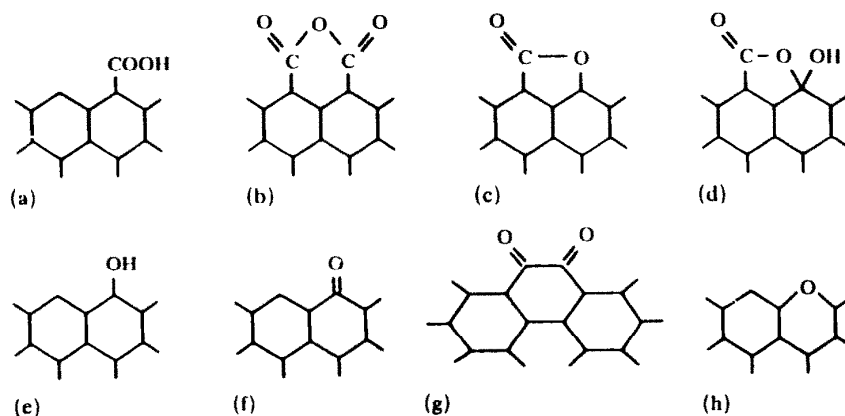


Рисунок 1.1. Варианты кислород-содержащих групп на поверхности углеродного макроволокна: а – карбоксильная; б – ангидридная; с – лактонная; d – лактольная (полуацетальная); е – фенольная; f – карбонильная; g – хинольная; h – эфирная [39].

Так, ультразвуковая обработка волокнистого углеродного субстрата (углеродная бумага марки В-3/2050А-0550, Е-ТЕК) смесью серной и азотной кислот (3:1) при 60 °С приводит к увеличению концентрации кислорода на поверхности с 1 до 16 ат. % (по данным РФЭС). Также выявлено присутствие окисленных углеродных центров ($-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$), и углерода, связанного с окисленной серой (сульфогруппы) и окисленным азотом (нитрогруппы) [40].

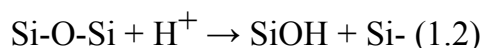
Выдерживание в течение 20 минут углеродного волокна в системе $\text{KClO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ при высоких температурах (320 и 420 °С) позволяет увеличить содержание кислорода на поверхности с 4.71 до 18.84 ат. %. Присутствие хлората в данной окислительной системе, по мнению авторов, служит ингибитором образования карбоксильных групп [38]. По данным РФЭС, на поверхности преимущественно образуются гидроксильные и карбоксильные группы, несмотря на присутствие хлора. Динамические измерения контактного угла показали, что

поверхностная энергия окисленных волокон возросла на 13.5 %. При этом прочность филамента на разрыв уменьшилась не более чем на 3 % [38].

Использование сильного окислителя $K_2S_2O_8$ в присутствии катализатора $AgNO_3$ (1 час, 60 – 70 °C) приводит к увеличению содержания поверхностного кислорода с 4.49 до 14.11 ат.% (60 и 70 °C, 1 час). При этом испытание прочности отдельного филамента не выявило существенных изменений. В то же время, введение модифицированного волокна в эпоксидную матрицу позволяет увеличивать межплоскостную прочность на сдвиг примерно на 62 % (с 59.52 до 96.73 МПа) [41].

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и титрованием показано, что увеличение времени обработки с 20 минут до 1 часа (70 % HNO_3 при 115 °C) приводит к окислению волокна не только на поверхности, но и в объёме, что обуславливает формирование углублений и продольных каналов [42].

В литературе не встречается большого количества данных о применении жидкофазного окисления для модифицирования базальтового волокна. Возможно, метод не является распространённым, поскольку приводит к коррозии материала. Согласно работе [43], разрушение материала под действием кислот или щелочей происходит по следующим механизмам:



Тем не менее, группой исследователей из Китая показано, что за полчаса обработки базальтового и стекловолокна соляной кислотой (концентрация 2 М) происходит существенная потеря массы образцов – 40 и 10 %, соответственно. При этом прочность волокон падает на 80 % [44].

В то же время, исследователями из Индии установлено, что обработка базальтовой ткани и стеклоткани серной кислотой (0.5 М) в течение 24 часов при комнатной температуре позволяет улучшить взаимодействие полимерной матрицы (ненасыщенной полиэфирной смолы) и модифицированных наполнителей. Увеличение прочности на разрыв, междвиговой прочности и ударной вязкости для

композитов с базальтовой тканью составило 24.2, 11.9 и 17.9 %, для стеклоткани – 9.5, 4.5 и 13.6 %, соответственно [1].

Таким образом, жидкофазное окисление представляет собой эффективный метод увеличения концентрации поверхностных групп углеродного волокна, но в то же время необходимо уточнить, что данный метод является деструктивным и требует тщательного подбора условий модифицирования. Стоит отметить, что данный метод приводит к образованию сточных вод, что может негативно отражаться на экологической обстановке.

1.2.1.2. Электрохимическая обработка волокон

Другим распространённым методом модифицирования макроволокон является электрохимическая обработка. Этот метод разработан для окисления углеродного волокна, и к настоящему моменту в литературе нет информации о целенаправленной апробации данного способа для модифицирования других видов армирующих волокон. Возможно, это связано с тем, что углеродное волокно представляет собой проводящий материал и в ряде работ используется как анод в окислительно-восстановительной системе [45-47].

Анодное окисление углеродных материалов в жидком растворе электролита происходит по трём конкурирующим путям: реакции внедрения, разрушение углеродного материала (с образованием CO_2) и формирование поверхностных групп, имеющих ковалентную связь с углеродом [48]. В данном процессе варьируется целый ряд параметров: вид электролита, его концентрация, время обработки, величина потенциала и плотность тока. Как правило, в качестве электролитов используют гидроксид натрия, гидрокарбонат аммония, карбонат аммония, серную кислоту и азотную кислоту [12]. Тип электролита влияет как на набор функциональных групп на поверхности, так и на морфологические особенности волокна.

Так, обработка волокон марки Thornel T-300 в водном растворе 1 мас. % KNO_3 при различной мощности тока приводит к формированию $-\text{COOH}$ и $-\text{COOR}$ групп и способствует увеличению удельной поверхности волокна [45]. Показано, что масса волокна уменьшается с увеличением количества электричества,

подводимого к образцу. Анализ образцов титрованием с NaOH выявил, что концентрация кислотных групп прямо пропорциональна увеличению количества электричества до 4000 Кл/г [49]. При этом данные РФЭС и титрования модифицированных образцов отличаются, что может свидетельствовать о формировании кислородсодержащих групп не только на поверхности, но и в объёме волокна. Предположение подтверждается потерей массы окисленных образцов при нагреве, а также результатами адсорбции ионов Ag^+ и молекул I_2 . Таким образом, в результате данной обработки происходит формирование внутренней микропористой структуры, что негативно отражается на прочности микроволокна.

С другой стороны, более мягкая электрохимическая обработка волокна позволяет достичь увеличения прочности на разрыв и на сдвиг для конечных композитов. Авторами [50] было показано, что обработка углеродного волокна на основе полиакрилонитрила в 0.5 М водном растворе оксалата аммония в течение 94 с при плотности тока 0.6 мА/см^2 приводит к увеличению прочности на сдвиг и на растяжение композита с эпоксидной смолой на 8 и 16 %, соответственно. Рентгеноструктурный анализ (РСА) показал, что подобная обработка не приводит к изменению межплоскостного расстояния графитовых структур волокна, однако значение средней длины (размера) кристаллитов изменяется. Это может быть связано с разломом кристаллитов в ходе обработки. Так как РСА относится к объёмным методам анализа, можно утверждать, что при модифицировании внутренняя структура волокна не затрагивается. Исследование обработанного образца методом ИК-спектроскопии показало, что на поверхности образца содержатся различные функциональные группы, включая $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{C}-\text{NH}_2$, и $-\text{C}-\text{H}$. Данные ИК-спектроскопии совпадают с результатами РФЭС (доля кислородсодержащих групп увеличилось на 29.6 ат. % по сравнению с исходным волокном). Таким образом, увеличение прочности композита, по мнению авторов, может быть объяснено тем, что обработка ведёт к удалению верхних неграфитизированных слоёв углерода при сохранении кристаллической структуры волокна. В результате образуются дополнительные границы кристаллитов, способные препятствовать росту трещин, к тому же в ходе

окисления происходит сглаживание выступов микротрещин поверхности, которое приводит к более равномерному распределению напряжений.

Использование солей аммония в качестве электролита также позволяет улучшить прочность на сдвиг конечного композита с модифицированными образцами. Были исследованы закономерности окисления волокна в растворах различных солей аммония (7.5 мас.% NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$). Обработка проводилась при комнатной температуре в течение 1.5 минут при плотности тока 0.3 А/м^2 [51]. Методом атомной силовой микроскопии (АСМ) показано, что шероховатость поверхности возрастает с увеличением силы электролита. Величина R_z (сумма средних абсолютных значений высот выступов и глубин впадин) составила для необработанных волокон 4.6 нм, и для обработанных 9.1, 13.5 и 15.7 нм при воздействии в растворах NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, соответственно. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия выявила увеличение содержания азота и кислорода на поверхности. Причём максимальное увеличение соотношения $\text{N}_{1s}/\text{C}_{1s}$ и $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ с 1.72 и 2.47 % до 8.06 и 5.40 % было получено для образца, обработанного в растворе $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. РФЭС спектр высокого разрешения идентифицировал присутствие графитизированного углерода (284.6 эВ), углерода в составе фенольных, гидроксильных и нитрогрупп (285.7 – 286.2 эВ), карбонильных групп в кетонах и хинине (287.4 – 287.8 эВ), а также углерода в составе карбоксильных и эфирных групп (288.8 – 289.0 эВ) [51]. В работе показано, что прочность на разрыв обработанных волокон уменьшается с увеличением силы электролита в ряду NH_4HCO_3 (Treated I), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Treated II) и $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (Treated III). При этом значения прочности на сдвиг существенно возрастают (в среднем на 25 % при уменьшении прочности волокон до 16 %). На рис. 1.2 приведены результаты прочностных испытаний волокон и композитов на основе бисфенола-А (E44) и триэтилентетрамина.

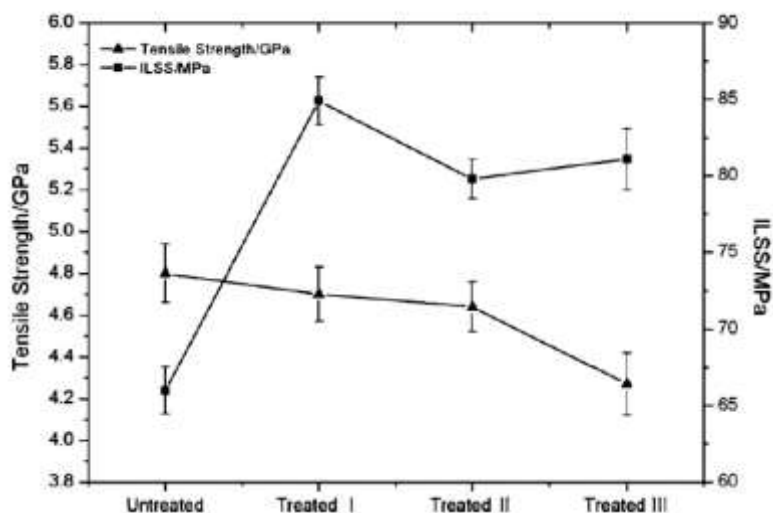


Рисунок 1.2. Значение прочности волокон на разрыв (Tensile Strength, GPa) и прочности на сдвиг композита с бисфенолом-А (E44) и триэтилентетрамином (ILSS, MPa) в зависимости от вида окислителя: Untreated – необработанное волокно, Treated I – NH_4HCO_3 , Treated II – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Treated III – $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ [51].

Таким образом, электрохимическое модифицирование позволяет эффективно улучшить физико-механические свойства композитов, однако при этом требует тщательного подбора условий обработки во избежание потери прочности армирующих волокон.

1.2.1.3. Обработка волокон плазмой

Плазма представляет собой среду, содержащую смесь электронов, положительно заряженных ионов, нейтральных атомов или молекул. Она генерируется за счёт подачи импульса (заряда) в сосуд, содержащий газ при низком давлении. В зависимости от того, какой газ используется для генерации плазмы, процессы обработки делят на две группы: образующие и не образующие полимеров [52]. В первом случае используются органические газы или пары органических соединений, во втором – кислород, водород, аргон, гелий и т.д. Обработка плазмой, приводящая к образованию полимеров, будет рассмотрена в разделе, описывающем методы нанесения покрытий (раздел 2.2.1).

Особенностью воздействия плазмы, не образующей полимеров, является то, что данный способ модифицирует лишь поверхность волокон, не затрагивая объём [12, 36]. Поверхность волокна бомбардируется возбуждёнными частицами плазмы,

в результате чего происходит разрыв ковалентных связей на поверхности и образование свободных радикалов. Как правило, в качестве плазмо-генерирующего газа для обработки углеродного волокна применяется кислород, что приводит к более мягкому окислению поверхности, чем при использовании кислоты. Для волокон такое воздействие приводит не только к образованию новых функциональных групп, но и к удалению аморфного углерода с поверхности [12].

М.А. Montes-Moran и соавторами показано, что обработка волокон на основе пеков (P120) в течение 3х минут в среде кислородной плазмы действительно приводит к удалению с поверхности волокна дефектных образований (рис. 1.3)

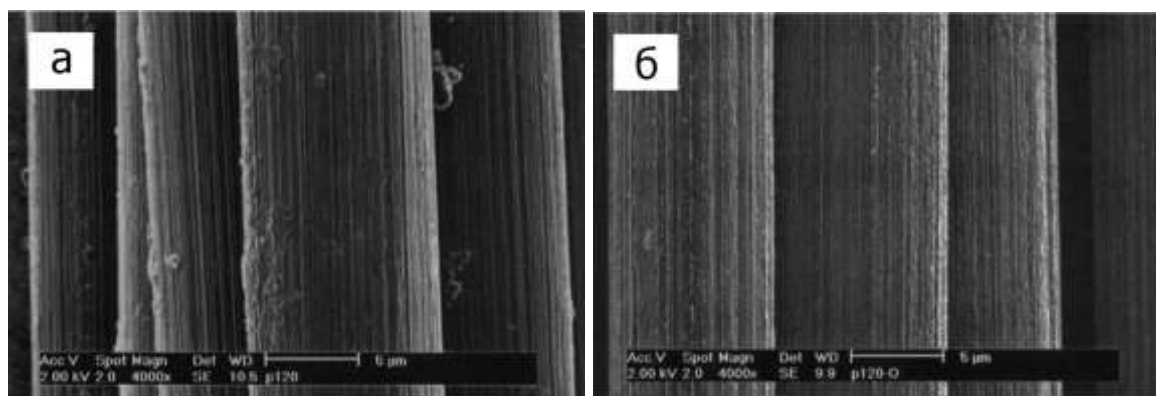


Рисунок 1.3. Микрофотографии РЭМ углеродных волокон: *а* – до обработки, *б* – после обработки плазмой [53].

РФЭС анализ поверхности выявил увеличение относительного содержания кислорода с 1.7 до 6.9 ат. %. Исследование межплоскостной границы эпоксидных микрокомпозитов было проведено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, в результате которого было зафиксировано семикратное увеличение прочности на сдвиг. По мнению авторов, данный эффект обусловлен образованием химических связей между кислородными функциональными группами поверхности волокна и эпоксидной матрицей [53].

К тому же заключению пришли К.У. Rhee и соавторы, которые выявили, что использование кислородной плазмы для обработки углеродной ткани (CF332NON, Корея) приводит к увеличению силы адгезии на границе «волокно-эпоксидная матрица» за счёт появления поверхностных групп $-C=O$ и $-COOR$. Оптимальное время обработки было определено по измерениям контактного угла и составило

40 с (минимальный контактный угол с водой 46°). Показано, что такая обработка ведёт к увеличению износостойкости материала: коэффициент трения уменьшается на 26 % [54].

В литературе показано, что существует некоторый определённый оптимальный диапазон времени обработки углеродных волокон плазмой. Jianfei Xie и соавторы подвергали обработке углеродное волокно на основе полиакрилонитрила (T300, Toray) в He/O_2 плазме в течение 16, 32 и 64 секунд. Было показано, что шероховатость поверхности увеличивается до $t = 32$ с. После чего происходит сглаживание вследствие продолжительного травления поверхности. По данным РФЭС соотношение O1s/C1s (%) растёт с 30 до 48 ($t = 32$ с) и в дальнейшем не меняется. При этом установлено, что обработка плазмой продолжительностью менее 32 с приводит к появлению различных групп на поверхности: $-\text{C}-\text{C}$, $-\text{C}-\text{OH}$ или $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{COOH}$ или $-\text{COOR}$. При дальнейшей обработке на поверхности зафиксировано уменьшение количества $-\text{C}-\text{OH}$ или $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп, что свидетельствует об их окислении. Измерения контактного угла обнаружили увеличение поверхностной энергии в среднем на 20 % для всех образцов. Максимальное увеличение прочности на сдвиг в композите «углеродное волокно – полиимид» было зафиксировано для образца, обработанного в течение 32 с, и составило 21 %. Улучшение прочности на сдвиг, по мнению авторов, связано с увеличением шероховатости поверхности, повышением поверхностной энергии и появлением полярных поверхностных групп [55].

Метод низкотемпературной кислородной плазмы был применён для модифицирования высокомодульной углеродной ткани (Wuxi, Jiangsu, China), время обработки варьировалось в диапазоне 3 – 7 минут. Было установлено, что во всех случаях происходит существенное увеличение концентрации кислородсодержащих групп на поверхности ткани (табл. 1.4).

Таблица 1.4. Функциональные группы на поверхности углеродных волокон, обработанных плазмой, на основе анализа РФЭС [56]

Время обработки, мин	Концентрация функциональных групп (ат.%)					
	-C-C-	-C-N	-C-OH/-C- O-C	- C=O	-COOH/- COOR	-COO/CO ₂ /π - > π*
-	72.5	8.5	12.3	2.5	4.3	0
3	50.0	0	4.8	30.2	13.3	1.6
5	69.3	14.9	5.3	2.3	8.2	0
7	72.8	17.6	3.7	2.7	3.2	0

Из таблицы видно, что содержание -C=O и -COOH/-COOR групп достигает максимума при трёхминутной обработке плазмой. При этом зафиксировано, что увеличение прочности на сдвиг и на изгиб образца на основе эпоксидной смолы и отвердителя также достигает максимума для волокон, обработанных в течение 3 мин, и составляет 20 и 25 %, соответственно [56].

При обработке поверхности плазмой варьируемым параметром является не только время, но и содержание кислорода в инертном носителе. Sudhir Tiwari и соавторы [57] показали, что 1 об.% O₂ в азоте достаточен для улучшения адгезии, прочности на сдвиг и изгиб композитов на основе термопластов (полиэфиркетон, полиэфирсульфон, полиэфиримид). После 15-минутной обработки поверхности углеродных волокон (Fibre Glast Developments Corporation, США) улучшение физико-механических характеристик композитов составило 20 – 50 % в зависимости от вида полимерной матрицы, при этом прочность на разрыв самих волокон не претерпела значительных изменений (136 и 133 МПа для необработанного и обработанного волокна, соответственно)

Окислительная обработка волокна плазмой не является популярным направлением исследований, что, возможно, связано с меньшей эффективностью данного метода по сравнению, например, с нанесением полимерных покрытий. G.J. Wang и соавторы исследовали влияние обработки плазмой, сгенерированной кислородом, аргоном, водородом или смесью газов азота и водорода, на химическую стойкость, состав поверхностно-активных групп и шероховатость

поверхности базальтовых волокон [8]. Для всех видов обработки потери массы волокон или значительных изменений поверхностной морфологии (данные РЭМ) замечено не было. В то же время методами РФЭС и КР-спектроскопии было показано, что происходит разрыв химических связей на поверхности волокна: кремний присутствует в одновременно в виде $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (тетраэдральная структура), $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ (слоистая структура – layer shape structure) и $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ (цепная структура – chain shape structure). Наряду с изменениями структуры происходит образование – NH_2 и $-\text{NO}_2$ поверхностных групп.

М.Т. Kim и соавторы показали, что оптимальное время обработки базальтового волокна кислородсодержащей плазмой составляет 70 секунд [58]. В этом случае обеспечивается максимальное уменьшение угла контакта (от 76° до 16°) и, как следствие, наблюдается увеличение смачиваемости поверхности волокна полимерной матрицей. Авторами было зафиксировано увеличение шероховатости поверхности и проведены прочностные исследования композита с модифицированным волокном и эпоксидной матрицей (Бисфенол-А), показавшие 16-процентное увеличение прочности на сдвиг.

Таким образом, изменение прочностных свойств композитов с модифицированными плазмой базальтовыми волокнами происходит в результате изменения шероховатости поверхности волокна, тогда как для углеродного материала изменение свойств может быть объяснено рядом таких эффектов как удаление слоя аморфного углерода, увеличение шероховатости поверхности и образование кислородсодержащих групп в ходе обработки.

Важным преимуществом методов физико-химической обработки является относительная простота их реализации. Тем не менее, окисление поверхности ведёт к снижению прочности модифицированного волокна до 35 % по сравнению с исходным [59]. Кроме того, обработка волокон растворами кислот (равно как и методом электрохимического окисления) приводит к образованию сточных вод и требует коррозионно-устойчивого оборудования [52]. В ряде работ показано, что электрохимическая обработка имеет низкую эффективность в случае высокографитизированных углеродных волокон [53]. Также следует отметить, что методы

температурной и плазменной обработки требуют значительных энергетических затрат [60, 61].

1.2.2. Методы обработки, основанные на нанесении покрытий

К методам обработки, основанным на нанесении дополнительных слоёв на поверхность макроволокна, относятся различные варианты получения полимерных покрытий (пропитка полимерами, полимеризация на поверхности, покрытия с добавками (УНТ и др.)), редкоземельных элементов и наноструктурированного слоя углеродных или минеральных компонентов.

1.2.2.1. Нанесение полимерных покрытий

Основная идея этого метода состоит в том, чтобы модифицировать поверхность волокна таким соединением, которое могло бы образовывать химические связи одновременно с наполнителем и матрицей, что должно привести к повышению эффективности связывания на границе раздела компонентов. Ключевую роль в повышении адгезии играет химическая совместимость полимерного покрытия и матрицы, и, как следствие, для каждого вида матрицы существует некоторое оптимальное покрытие с определённым набором функциональных групп [12]. Различают два способа нанесения полимерных покрытий [62]:

1. Нанесение полимера осаждением из раствора или суспензии, смешение армирующего наполнителя с вязким полимером.
2. Полимеризация мономеров или олигомеров на предварительно обработанной поверхности.

Первый тип является традиционным методом нанесения аппретов. Часто кроме аппрета на поверхность волокон или в состав матриц вводят связующее, обеспечивающее дополнительное ковалентное связывание наполнителя и матрицы. В настоящий момент, ряд исследований посвящён оптимизации состава аппретов, связующего и матриц для создания прочных композитов.

Например, модифицирование стекла марки «Е» добавками на основе сополимера малеинового ангидрида с алифатическими аминами или эфирами приводит к значительному изменению прочности композита с полиэстровой

резиной. Присутствие аминогрупп на поверхности модифицированного волокна ведёт к возрастанию прочности на разрыв до 40 %, в то время как покрытие, не содержащее аминогрупп, вызывает падение прочности на 20 % [63].

Нанесение на углеродное волокно (T700SC 12K, Toray, Япония) сополимера этилен – метилакрилат – глицидил метакрилат (ethylene–methyl acrylate–glycidyl methacrylate) приводит к увеличению кислородсодержащих групп на поверхности волокна от 36 до 47 %. Такое модифицирование приводит к увеличению прочности на изгиб на 15 % в полипропиленовом композите. При добавлении связующего (полипропилена с «пришитым» малеиновым ангидридом) в матрицу с модифицированным волокном удаётся добиться дополнительного увеличения прочности на 46 % [35].

Армирование полидиметилсилоксана углеродными волокнами (Toray, Япония), обработанными пероксидом полиорганосилана, содержащим винильные группы, привело к 50-процентному росту прочности композита на разрыв. Данные ИК-спектроскопии и РФЭС подтвердили наличие на поверхности модифицированных волокон Si-CH=CH₂- групп, которые могут образовывать связи с полидиметилсилоксанами [64].

Улучшение прочностных свойств композита наблюдается не только при создании дополнительных функциональных групп на поверхности волокна, но также в результате аппретирования поверхности полимером, идентичным матрице. Так, обработка углеродного волокна полиэфирсульфоном привела к росту межсдвиговой прочности на 26 % за счёт улучшения смачиваемости модифицированного волокна матрицей аналогичного состава [65].

Важным параметром процесса модифицирования является количество наносимого покрытия. Традиционно, оптимальным количеством аппрета считается около 0.3 – 0.5 мас.% [62]. В то же время эффективное количество модификатора определяется типом волокна и матрицы. В работе [60] показано, что нанесение фенолформальдегидной смолы до 5 мас.% приводит к росту прочности исходного волокна с одновременным увеличением межслоевой прочности при сдвиге композита на 20 %. При этом максимальный рост характеристик достигается именно при нанесении 5 мас.% (рис. 1.4).

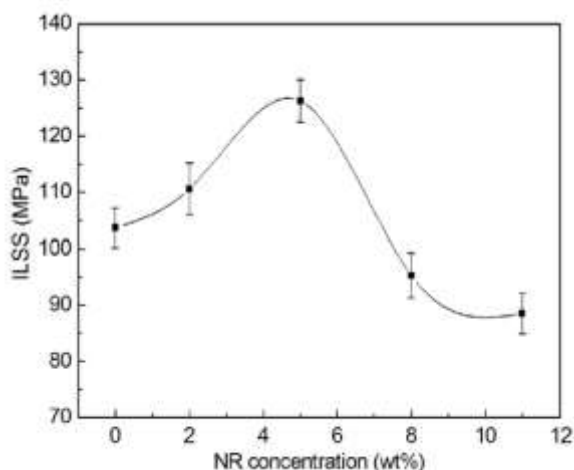


Рисунок 1.4. Зависимость межслоевой прочности на сдвиг (ILSS, МПа) композитов на основе эпоксидной матрицы и углеродного волокна от количества нанесённого покрытия [60].

Таким образом, усилия исследователей направлены на оптимизацию не только химического состава покрытия, но и его количества. Очевидно, что нанесение покрытий пропиткой имеет ряд преимуществ, таких как простота, сохранение прочности исходных волокон и положительный эффект от введения модифицированных волокон в полимеры. В то же время, данная технология имеет ограничения при обработке дисперсной фибры [60], и некоторые исследователи отмечают, что использование составов на основе силанов не всегда экономически обосновано [63].

В последние десятилетия активно разрабатывается метод полимеризации мономеров на поверхности волокна (привитая полимеризация). Метод позволяет химически прививать разветвлённые полимеры. Как правило, подобная обработка состоит из двух этапов: сначала на поверхности волокна создаются активные центры для полимеризации, затем к поверхности подаются мономеры одновременно с инициализацией процесса (химической или физической). Наличие активных центров на поверхности является необходимым условием для равномерного и прочного покрытия полимером [52, 66]. В этой связи используют различные методы предварительной активации поверхности, которые сводятся к созданию гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности обрабатываемого

материала различными методами окислительного воздействия [67], которые уже были рассмотрены в разделе 1.2.1.

В более ранних работах описано использование химической и механохимической инициации радикальной полимеризации, однако эти методы не получили широкого развития [62, 66, 68]. Больше внимание исследователей привлекают подходы с применением физической инициации полимеризации плазмой, УФ- и гамма-облучением.

При плазменной полимеризации, как и при нанесении полимеров, следует учитывать химическую сочетаемость матрицы и полимерного покрытия; влияние на прочность также оказывает толщина наносимого слоя. В данном методе важными параметрами являются мощность и время обработки, поскольку одновременно реализуются три вида плазменного воздействия: 1) травление поверхности (удаление поверхностных слоёв); 2) осаждение полимерного слоя; 3) изменение состава функциональных групп поверхности [69].

На примере арамидных волокон M. R. Wertheimer и H. P. Schreiber показали, что предварительная активация поверхности волокна плазмой в атмосфере аргона позволяет добиться большего роста прочности конечных композитов [70]. К тем же выводам пришли V. Sesh и соавторы, которые исследовали адгезию между обработанными стекловолокнами и полиэфировой резиной. Авторы показали, что при варьировании мощности обработки плазмой в атмосфере тетравинилсилана можно регулировать состав и химическую структуру осаждаемых покрытий. При оптимизированных условиях плазменной полимеризации (5 Вт, толщина покрытия 1 мкм) межслоевая прочность на сдвиг увеличивается на 26 % [71].

Denni Kurniawan и коллеги исследовали влияние времени плазменной полимеризации акриловой кислоты на поверхности базальтовых волокон на прочностные характеристики исходных волокон и композита на основе полилактида [72]. Время варьировалось от 0.5 до 6 минут. Исследователи отметили следующую закономерность: кратковременная обработка плазмой приводит к уменьшению прочности и жёсткости композита. Увеличение прочности начинается с трёх минут обработки и достигает максимума на пятой минуте – отмечается рост прочности и модуля упругости композита на 45 и 18 %, соответственно. В то же

время существует обратная тенденция, заключающаяся в том, что при увеличении времени обработки и мощности начинает доминировать процесс травления поверхности, что приводит к уменьшению прочности исходных волокон [73].

Таким образом, для эффективного использования полимеризации на поверхности ряд параметров должен быть оптимизирован. Преимущества плазменной полимеризации заключаются в возможности контроля толщины слоя и состава покрытий, а также в сохранении прочности исходных волокон. Однако для более эффективного применения данного метода требуется предварительная обработка образцов; также в расчёт должны быть взяты энергетические затраты, при том что рост прочностных характеристик композитов не превышает величин, получаемых при окислительной обработке.

1.2.2.2. Модифицирование редкоземельными элементами

Как и обработка плазмой, модифицирование волокон редкоземельными элементами включает в себя одновременно и окисление поверхности, и нанесение реакционноспособных центров. Считается, что редкоземельные элементы (La, Pr, Yb) хорошо адсорбируются на поверхности макроволокна и могут образовывать химические связи с матрицей [36, 74].

Китайские исследователи показали, что оптимальное количество хлорида лантана для обработки углеродного волокна составляет 0.3 мас.%, что соответствует монослойному покрытию [74]. Меньшие концентрации не оказывают существенного эффекта на прочность при разрыве композита, в то время как увеличение концентрации до 0.5 мас.% приводило к падению прочности вследствие образования кристаллов солей редкоземельных элементов на поверхности волокна. Максимальное улучшение прочности на изгиб композита на основе полиимида составляет 19 % по отношению к образцу сравнения. Введение обработанных аналогичным образом углеродных волокон в политетрафторэтилен ведёт к существенному улучшению износостойкости и прочности на разрыв (22 %) [75].

Обработка углеродных волокон нитратом празеодима с последующим гамма-облучением приводит к увеличению количества поверхностного кислорода с

11 до 29 ат.% и увеличению степени дефектности поверхности (по данным РФЭС и КР-спектроскопии). При этом зафиксировано увеличение межслоевой прочности на сдвиг на 13 % по сравнению с использованием необработанных волокон [76]. Ху Zhiwei и соавторы показали, что обработка углеродного волокна нитратом празеодима приводит одновременно к увеличению шероховатости поверхности, появлению кислород-содержащих функциональных групп и закреплению празеодима на поверхности волокна [77]. Нанесение 0.1 мас.% и 0.5 мас.% празеодима ведёт к увеличению межслоевой прочности композита на основе эпоксиды (марка 618) на сдвиг на 10 и 15 %, соответственно. В то же время, нанесение 5 % редкоземельного элемента приводит к падению данной характеристики на 7 %. Авторы объясняют падение прочности миграцией ионов празеодима в матрицу, что негативно влияет на реакцию отверждения полимера.

Таким образом, нанесение редкоземельных элементов позволяет улучшать прочностные характеристики композитов, однако отсутствуют данные о прочности обработанных волокон и экономической обоснованности подобной обработки.

1.2.2.3. Создание иерархических (гибридных) волокон

В связи с активным развитием нанотехнологий в последнее десятилетие особый интерес вызывает использование углеродных наноструктур для модифицирования армирующих волокон [12, 17]. Такой подход позволяет решать ряд проблем и представляется эффективным в силу сочетания свойств нанообъектов и макроволокон. Для начала кратко рассмотрим свойства этих нанообъектов.

1.2.2.3.1. Углеродные наноструктуры

В данном разделе будут рассмотрены углеродные наноструктуры (УНС), которые представляют собой нитеобразные объекты, отличающиеся различным характером взаимного расположения слоёв графена. На рисунке 1.5 представлены некоторые возможные варианты морфологических типов УНС [78].

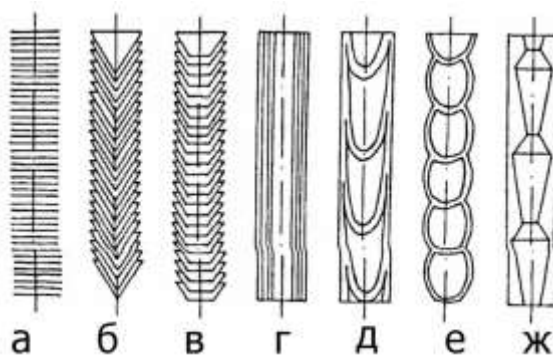


Рисунок 1.5. Морфологические разновидности УНТ и УНВ: а – нановолокно стопчатой структуры («столбик монет»); б – нановолокно коаксиально-конической структуры («ёлочковая» структура, «стопка конусов», «рыбья кость»); в – «стопка чашек» («ламповые абажуры»); г – нанотрубка «русская матрешка»; д – бамбукообразное нановолокно; е – нановолокно со сферическими секциями; ж – нановолокно с полиэдрическими секциями [78].

Принято выделять углеродные нанотрубки (УНТ) в отдельный тип филаментарного углерода. Они состоят из коаксиально свёрнутых в цилиндр графеновых слоёв (рис. 1.5 г) и могут быть однослойными или многослойными [79]. Как и нанотрубки, нановолокна построены из графеновых слоёв, которые могут быть расположены относительно оси волокна под различным углом [80]. Среди разнообразия структур можно выделить три базовых типа, а именно: стопчатые УНВ (рис. 1.5 а), коаксиально-конические УНВ (рис. 1.5 б), коаксиально-цилиндрические УНТ (рис. 1.5 г); остальные разновидности являются переходными.

Каталитическое разложение углеводородов является распространённым методом получения УНТ и УНВ. Катализаторами процесса в основном выступают металлы подгруппы железа и их сплавы. Считается, что образование УНВ происходит в результате разложения различных органических соединений на дисперсных частицах металлов по механизму карбидного цикла. Механизм карбидного цикла (МКЦ) можно разделить на два этапа:

- химический: каталитическое разложение углеводородов на «лобовой» стороне металлических частиц с растворением атомов углерода в металле и формированием неустойчивых карбидов (рисунок 1.6);
- физический: формирование зародышей фазы графита на «тыльной» стороне металлической частицы, миграция к ним атомов углерода и рост углеродных нитей [81].

Реализация МКЦ может происходить по головному (интрузионному) или корневому (экструзионному) типу [82]. В первом случае частица катализатора находится на конце растущей углеродной нити (рис. 1.6 а), во втором случае частица катализатора закреплена на поверхности носителя (рис. 1.6 б). По мнению Бейкера [83], реализация того или иного типа роста зависит от силы связи «металл-носитель». Чем сильнее взаимодействие, тем более вероятен рост углеродных наноструктур по корневому типу МКЦ, т.е. без отрыва каталитической частицы от поверхности носителя.

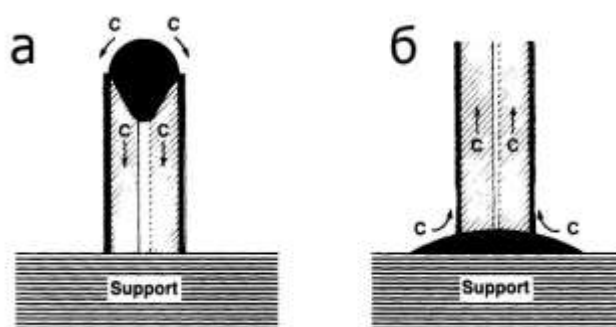


Рисунок 1.6. Рост углеродных нитей по головному (а) и корневому (б) типу МКЦ [83].

Деактивация частицы может наступить вследствие полного блокирования «лобовой» стороны слоем углерода. Это может произойти в случае, если лимитирующей является стадия диффузионного отвода углерода от «лобовой» стороны частицы. Также возможно фрагментирование частицы на более мелкие кристаллиты вплоть до критического размера.

Основными свойствами перечисленных выше форм углерода, которые определяют потенциал их применения, являются прочность, химическая устойчивость и электропроводность [17]. Также как и армирующие фибры,

нанотрубки и нановолокна используются, в первую очередь, в качестве наполнителей для композитных материалов с матрицей любого химического состава. Использование углеродных наноматериалов в качестве модифицирующих добавок позволяет существенно улучшать целый ряд физико-механических свойств, таких как прочность, тепло- и электропроводность композитов [84-86]. Тем не менее, потенциал использования углеродных наноструктур как армирующих добавок остаётся нереализованным по причине сложности их равномерного распределения в составе полимерной матрицы. Данная проблема связана с агломерацией наноструктур при превышении некоторого порогового значения (как правило, 1 – 2 мас.%) [17, 87].

Так, покрытие армирующей фибры углеродными наноструктурами позволяет, с одной стороны, решать проблему агрегации самих углеродных нитей при введении их в полимерную матрицу, а, с другой стороны, даёт увеличение адгезионного взаимодействия макроволокон с матрицей. В настоящий момент существует несколько методов создания гибридных систем УНС/МВ. Рассмотрим их подробнее.

1.2.2.3.2. Химическое связывание компонентов

Химическое связывание компонентов (или химическая «пришивка» углеродных наноструктур к поверхности макроволокна) основана на реакциях этерификации, дегидратации или амидизации поверхностных групп нано- и макроволокон [87-89]. Для этого каждый компонент гибридной системы модифицируют для создания необходимых функциональных групп. Пример различных способов химического связывания углеродных нанотрубок и макроволокон представлен на рисунке 1.7

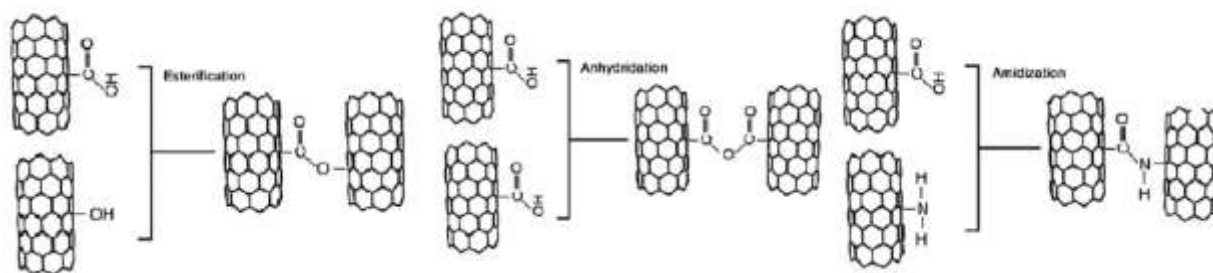


Рисунок 1.7. Виды химического связывания нано- и макроволокон: (слева-направо) этерификация, дегидратация и амидизация [88].

В качестве примера рассмотрим отдельное окисление УНТ и углеродного волокна [88]. Для этого углеродные нанотрубки обрабатывают в ультразвуке в течение 7 часов в смеси серной и азотной кислот (3:1), а углеродные волокна подвергают газофазному окислению (воздух, 30 мин, 600 °С). Затем окисленные нанотрубки диспергируют в растворителе и наносят на углеродные волокна многократной пропиткой. Снимки РЭМ полученных материалов представлены на рисунке 1.8.

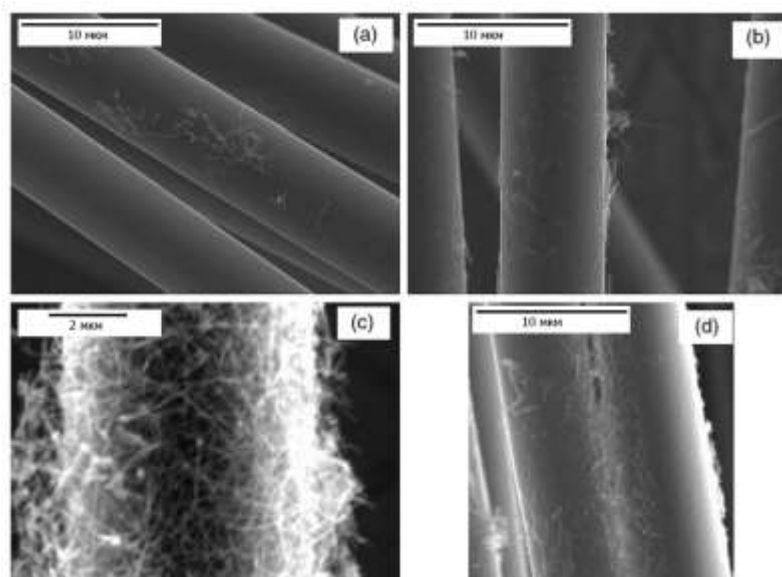


Рисунок 1.8. Гибридные системы УНТ/МВ, полученные нанесением из (а) – ДМФ, (b) – толуола, (с) – ацетона, (d) – из ацетона с дополнительным связыванием макроволокон [88]. Данные РЭМ.

Как следует из рисунка, растворитель играет важную роль: неполярный толуол, как и сильно полярный N,N-диметилформамид, не приводит к равномерному распределению УНТ на поверхности волокна, в то время как ацетон позволяет получать достаточно большую степень покрытия. Как отмечают сами авторы [88], покрытие из нанотрубок распределено в объёме образца неравномерно. Макроволокна, находящиеся на поверхности пучка, обычно характеризуются большей степенью покрытия.

Для достижения более сильного связывания окисленного углеродного макроволокна и окисленных УНТ китайские исследователи предложили использовать полиамидамин-дендимер – сферическую симметричную молекулу с

концевыми NH_2 -группами, способными взаимодействовать с нано- и макроразмерным компонентом гибридной системы [90]. Армирование эпоксидной матрицы таким гибридным композитом приводит к двукратному увеличению межслоевой прочности на сдвиг конечного материала.

Fu-Hua Zhang и коллеги предполагают, что увеличение межслоевой прочности на сдвиг достигается не только вследствие увеличения физической площади контакта гибридной системы и полимерной матрицы, но также за счёт возрастания концентрации поверхностных групп в результате предварительной подготовки волокон. Исследователи обрабатывали УНТ гексаметилендиамином для пришивки NH_2 -групп, а углеродное макроволокно подвергали кислотной обработке с последующей модификацией в SOCl_2 . Таким образом, химическая пришивка осуществлялась по реакции нуклеофильного замещения между хлорангидридом карбоновых кислот на поверхности углеродного волокна и NH_2 -группами УНТ.

По данным РФЭС, количество кислорода, азота и хлора в гибридных системах увеличилось на 30, 20 и 400 %, соответственно, по сравнению с исходным волокном. При этом увеличение межслоевой прочности на сдвиг армированного эпоксиды AG80 достигло 150 % [91].

Для создания гибридных систем на основе стекла также используется реакция амидизации или нуклеофильного замещения [88, 92]. Для нанесения окисленных УНТ (УЗ-обработка, концентрированные $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3:1$, 14 часов) на кремниевые волокна последние подвергают щелочной обработке с последующей силанизацией 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Химическое связывание происходит между COOH -группами углеродных нанотрубок и NH_2 -группами модифицированных макроволокон при перемешивании в растворителе. Получающиеся в результате гибридные системы характеризуются высокой однородностью [89]. Дополнительная обработка окисленных нанотрубок в SOCl_2 приводит к получению равномерной гибридной системы со стеклянными волокнами, подвергнутыми силанизации (3-аминопропилтриэтоксисиланом) с предварительной щелочной обработкой. Измерение силы адгезии такой гибридной фибры и эпоксидной матрицы методом вытягивания единичного волокна показало увеличение прочности на 50 %.

Таким образом, методы, основанные на химической «пришивке» углеродных наноструктур к поверхности волокна, показали себя достаточно эффективными. Тем не менее, их реализация требует большого количества стадий с использованием весьма токсичных реагентов (SOCl_2). Также остаётся неисследованным вопрос прочности закрепления УНС на поверхности фибры. Некоторые исследователи относят к недостаткам данного метода сложность регулирования характеристик наносимого покрытия (количество и ориентация УНС) [17].

1.2.2.3.3. Электрофоретическое (ЭФ) осаждение углеродных наноструктур

Основу данного метода составляет движение дисперсных заряженных частиц к субстрату, находящемуся под напряжением. Как и в электрофоретическом окислении, метод чаще применяется для углеродных волокон, которые используются в качестве электрода [12, 17].

Gang-Ping Wu и соавторы пришли к выводу, что основным ограничением метода является окисление УНТ, поскольку углеродные ткани используются как положительно-заряженный электрод, и для осаждения необходимо чтобы поверхность дисперсных УНС несла отрицательный заряд, например, за счёт наличия карбоксильных групп [93]. Также в данной работе показано, что осаждение УНТ происходит в исходных дефектах структуры макроволокна и не должно влиять на его прочность. К такому же заключению пришли Ehsan Moaseri и др. [94], предложившие дополнительно использовать многократное электрофоретическое осаждение с пропиткой пеком и последующим пиролизом (от 600 до 800 °C). По результатам экспериментов по вытягиванию единичного волокна из матрицы, такая обработка позволяет достичь увеличения прочности композита с эпоксидной смолой на 120 %, а также двукратного прироста модуля упругости.

Исследования ламинатного композита, состоящего из углеродной ткани, модифицированной кислород- и азот-функционализированными УНВ, и

эпоксидной матрицы, показали, что использование NH_2 –УНВ позволяет создать более жёсткие и прочные композиты [95].

Joseph D. Schaefer и коллеги модифицировали дискретные углеродные волокна, специально закреплённые в стальной раме, и изучили их прочностные характеристики [96]. Исследователи показали, что прочность аппретированных углеродных волокон незначительно изменяется при ЭФ-осаждении, в то время как снятие аппрета (предварительное окисление) приводит к снижению не только прочности самих волокон, но и ведёт к более низким значениям межслоевой прочности на сдвиг. Использование окисленных углеродных волокон при создании гибридных структур приводит к увеличению межслоевой прочности на сдвиг эпоксидного композита на 207 %.

Модифицирование стеклянной ткани окисленными УНТ также приводит к увеличению прочности армированного композита на основе эпоксидной смолы [97]. Исследователи показали, что толщину слоя УНТ можно варьировать, изменяя время обработки. Данный метод позволяет получать относительно высокое содержание и равномерное распределение наноструктур на поверхности волокна.

Тем не менее, как и метод химической пришивки, электрофоретическое осаждение не позволяет контролировать ориентацию углеродных структур, поэтому более пристальное внимание будет уделено третьему способу нанесения УНС на поверхность макроволокон. Речь идёт о выращивании углеродных наноструктур непосредственно на поверхности армирующей фибры [17].

1.2.2.3.4. Каталитическое осаждение углерода из газовой фазы

Суть подхода состоит в том, что на активных центрах катализатора, нанесённого на поверхность макроволокна, синтезируют углеродные наноструктуры методом газофазного осаждения углерода (CCVD). Метод подходит для модифицирования как углеродных, так и минеральных волокон. Как правило, также как и для синтеза дисперсных наноструктур, наиболее активными катализаторами процесса являются металлы подгруппы железа (Fe, Ni, Co) и их сплавы с другими элементами. В качестве сырья используются различные углеводороды. Особенности роста углеродных наноструктур зависят от ряда

параметров: состава катализатора, температуры и вида УВ-сырья [17]. Преимуществом CCVD метода является то, что рост углеродных наноструктур происходит перпендикулярно к поверхности волокон, что в дальнейшем обеспечивает хорошую передачу напряжений от матрицы к армирующей добавке [98]. Анализ литературы позволяет выделить два основных режима проведения процесса модифицирования:

- 1) осаждение катализатора в ходе CCVD процесса (floating CVD);
- 2) предварительное нанесение катализатора с последующим осаждением углерода из газовой фазы.

Для модифицирования волокон по первому способу, в реактор подаётся смесь разлагающегося органического соединения металла-катализатора (ферроцен) в потоке газа-носителя, который служит источником углерода (толуол, ксилол, бензол и др.). При высоких температурах ферроцен разлагается, частицы железа осаждаются на подложку (поверхность волокна), катализируя рост углеродных нанотрубок [16].

Реактор для синтеза гибридных систем, как правило, представляет собой кварцевую трубу, помещённую в печь, с возможностью подвода и отвода реакционных газов. Типичная схема установки представлена на рисунке 1.9.

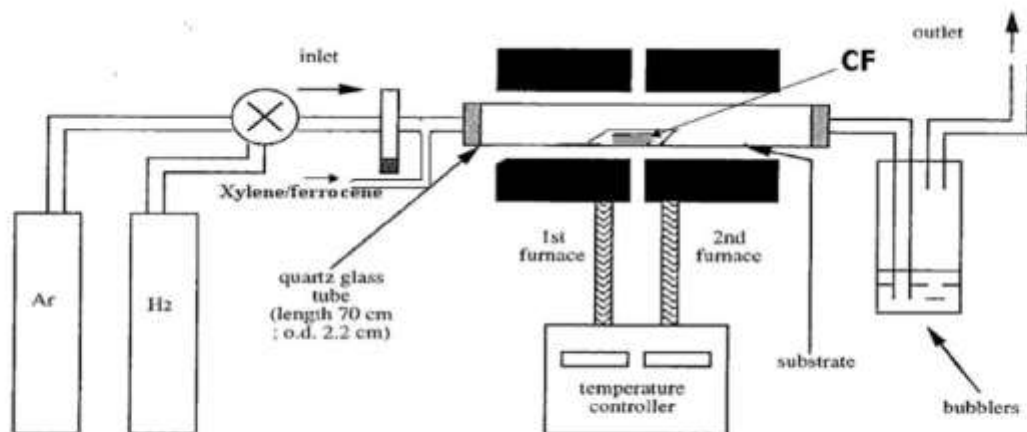


Рисунок 1.9. Схема установки для синтеза гибридных систем УНС/МВ с нанесением катализатора из газовой фазы [99].

Процесс проводится при температурах 700 – 900 °С [99, 100]. Как правило, влияние температуры на закономерности протекания процесса исследуют вместе с

варьированием скорости подачи реагентов. В работе [99] показано, что углеродные волокна теряют прочность в инертной среде при температуре выше 800 °С, поэтому оптимальной температурой, по данным авторов, является 750 °С при скорости подачи реакционной смеси 5 мл/мин. При более низкой температуре плотность распределения УНТ по поверхности волокна слишком мала; при более высокой температуре и больших потоках (10 – 15 мл/мин) нанотрубки распределяются по поверхности слишком неравномерно, переплетаясь между собой (рис. 1.10). A.R. Suraya и соавторы показали, что, действительно, при температурах 800 – 900 °С слой УНТ представляет собой не однородный массив перпендикулярных к поверхности волокна трубок, а переплетённые нити, что, по мнению авторов, позволит максимально улучшить характеристики композиционного материала.

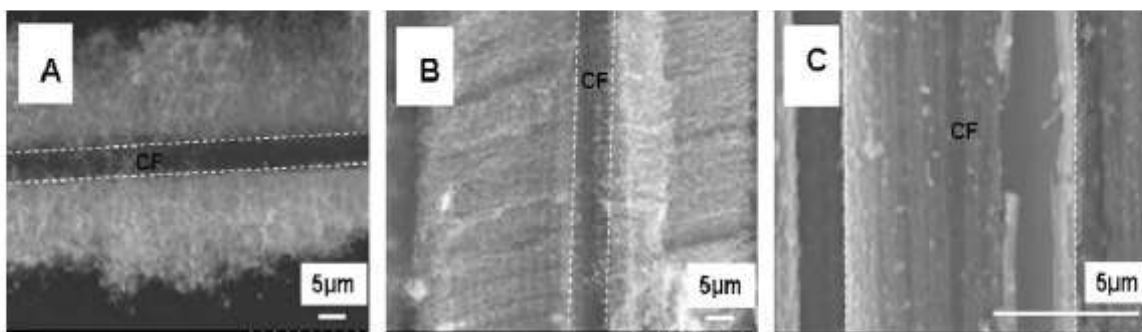


Рисунок 1.10. Влияние температуры процесса, скорости подачи реакционной смеси на морфологию слоя УНТ а) 800 °С, 10 мл/мин; б) 750 °С, 5 мл/мин; в) 700 °С, 5 мл/мин.

В работе [101] показано, что при разложении ферроцена и бензола при 700 °С на поверхности углеродного волокна реализуется более равномерное покрытие, состоящее из нанотрубок близкого диаметра, в то время как при повышенных температурах (800 °С) происходит спекание катализатора и, как следствие, слой УНТ получается неоднородным.

В литературе показано, что прочность волокна зависит от времени обработки и температуры реакции: чем дольше волокно подвергается обработке, тем сильнее уменьшается их прочность. Максимальное падение прочности составляет 40 % за 30 мин реакции при 800 °С [99]. С другой стороны, было установлено, что рост

прочности конечного композита на основе полипропилена максимален для наполнителя, полученного при 800 °С, и составляет 9 и 52 % при содержании УНТ в гибридного образца 2 и 12 мас.%, соответственно [100]. Данный результат подтверждается и в работе [102], где авторы модифицировали отдельные филаменты пучка углеродных волокон при 780 °С в смеси ферроцена и ксилола, а затем исследовали свойства УНТ/УМВ. При существенном падении прочности гибридной системы, межслоевая прочность на сдвиг в композите на основе эпоксидной матрицы увеличивается в два раза. Введение однородных гибридных систем в количестве 10 мас.% позволяет достигать увеличения прочности на разрыв полипропиленового композита на 64 % по сравнению с контрольным образцом, содержащим исходную фибру [101]. Эти работы иллюстрируют тот факт, что положительный эффект от введения гибридных систем в полимерную матрицу превышает негативное влияние, связанное со снижением прочности исходных армирующих волокон.

Как было отмечено выше, время обработки влияет на прочность волокон. С одной стороны, при увеличении времени обработки происходит определённое снижение прочности исходного субстрата. С другой стороны, время обработки позволяет контролировать толщину слоя УНТ. Показано, что при 40-минутной обработке (750 °С, ферроцен в потоке азота, водорода и ацетилен) диаметр углеродных волокон увеличивается с 7 до 20 мкм, при потере прочности не более 10 % [103].

Характеристики углеродных наноструктур сильно зависят от химической природы обрабатываемых волокон. При одинаковых условиях обработки углеродных и стеклянных волокон (700 °С, ферроцен в потоке водорода и бензола, 30 мин) толщина покрытия УНТ составляет 7 и 12 мкм, соответственно. При этом модуль упругости композита на основе полипропилена растёт на 57 и 40 % при использовании модифицированных углеродных и стекловолокон [16]. Qiang Zhang и соавторы показали, что морфология углеродных нанотрубок на поверхности алюмосиликатных и кварцевых волокон существенно различается [104]. В первом случае, толщина слоя переплетённых УНТ составляет 1 – 5 мкм, во втором – 180 – 200 мкм, при этом трубки перпендикулярны оси волокна. Исследователи считают,

что наблюдаемый эффект связан с наличием кислотных центров на поверхности алюмосиликатных волокон, которые отравляют катализатор. Таким образом, при обработке волокон следует учитывать химический состав их поверхности.

На основании анализа литературных данных можно заключить, что метод одновременного осаждения катализатора и углеродного продукта из газовой фазы широко применялся для получения массива нанотрубок на плоской подложке [105]. Очевидно, что при адаптации данного подхода для модифицирования макрообъектов, волокна должны быть каким-то образом распределены в реакторе. По этой причине исследователи используют специальные устройства для обработки единичных филаментов [102], либо распределяют филаменты пучка равномерно внутри рабочей зоны реактора [99, 103]. Реже осаждение проводят на длинных нитях (до 15 см) и тканях [100, 106]. В последнем случае авторами работы [106] показано, что даже дополнительная функционализация поверхности посредством кипячения углеродной ткани в смеси кислот не приводит к равномерному осаждению железа и углерода. В то же время, предварительная пропитка солями железа позволяет получать однородные системы, что, по сути, является методом предварительного нанесения катализатора.

Таким образом, осаждение катализатора в ходе CCVD процесса представляется эффективным для модифицирования отдельных филаментов, но может быть менее экономически выгодным при масштабировании процесса. В этой связи следует подробнее рассмотреть способы, основанные на предварительном нанесении катализатора.

CCVD процесс с предварительным нанесением катализатора состоит из следующих стадий [12]:

1. Нанесение предшественника катализатора (соли металлов);
2. Прокалка и восстановление катализатора (активация);
3. Разложение органического субстрата на активированном катализаторе.

Поскольку волокнистые материалы широко используются в качестве носителей катализаторов в литературе описано множество различных способов нанесения активного компонента на их поверхность. К основным методам можно отнести пропитку, различные варианты напыления, электрофоретическое

осаждение и золь-гель метод [107, 108]. Эти способы применимы как для углеродных, так и для минеральных волокон.

В то же время для нанесения катализатора на кремнезёмную ткань был успешно апробирован метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ), основанный на горении предшественников активных компонентов. Энергия экзотермической реакции горения при этом используется для самостоятельного движения фронта горения [109]. Нанесение катализатора таким образом приводит к формированию высокодисперсных и высокодефектных оксидных центров равномерно распределённых по поверхности носителя, что позволяет значительно улучшать каталитическую активность в реакции окисления СО [110, 111].

Стоит отметить, что для получения гибридных систем в основном используются пропитка и электрофоретическое осаждение.

В большинстве работ перед нанесением катализатора углеродное волокно подвергается предварительной окислительной обработке, так как считается, что кислотные группы создают больше центров для закрепления активного компонента катализатора [13, 112-114]. Газофазное окисление проводят при температурах 400 – 450 °С на воздухе для снятия слоя аппрета [115]. В некоторых случаях, после снятия аппрета проводят дополнительную функционализацию поверхности обработкой в смеси серной и соляной кислот [116-117]. Однако, показано, что гибридные системы, полученные в условиях предварительной обработки (газофазное или жидкофазное окисление), теряют до 35 % прочности по сравнению с исходной фиброй [113]. В то же время, установлено, что равномерное покрытие наноструктурами удаётся получить и на аппретированных волокнах [99, 119].

Не менее актуален вопрос о регулировании свойств полученных наноструктур (распределение по диаметру, морфологический тип и длина нитей). Ряд исследований посвящён разработке методов нанесения катализатора, обеспечивающих узкое распределение по диаметру самих наноструктур. Дело в том, что частицы катализатора в ходе прокали и восстановления могут мигрировать по поверхности и агломерировать, что впоследствии приводит к широкому распределению по диаметрам УНС [120]. Для контроля размера частиц

активного компонента используется окислительная предобработка поверхности волокон, с последующим введением в состав катализатора различных инертных добавок или нанесением дополнительных покрытий. Например, соосаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующей прокалкой и восстановлением позволяет получать углеродные нанотрубки со средним диаметром 80 нм [117]. Совместное нанесение сульфата кобальта и сульфата никеля в растворе 2-(4-хлорсульфонил фенил)этилтрихлорсилана и дихлорметана приводит к образованию более тонких многослойных углеродных нанотрубок с диаметром 30 – 50 нм [118, 121]. Feng An и соавторы предварительно синтезировали слой оксида алюминия на поверхности волокон, затем наносили предшественник катализатора – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [122]. Такой подход позволяет получать тонкие нанотрубки со средним диаметром 4 – 7.5 нм. L.-Y. Meng и др. пришли к заключению, что нанесение допированного никелем мезопористого силиката приводит к большей однородности структур (диаметр 20 – 70 нм), чем последовательное нанесение силикатного слоя и катализатора (диаметры УНС 20 – 200 нм) [13]. Действительно, введение минеральной добавки позволяет контролировать распределение УНС по диаметру, однако может негативно сказаться на проводимости углерод-углеродных гибридных систем [120].

Известно, что равномерность распределения слоя УНС во многом зависит от количества катализатора, при этом существует некоторое оптимальное значение данного параметра [113, 114, 123]. Jianguo Zhao и со-авторы показали, что с ростом концентрации соли-предшественника в пропиточном растворе увеличивается средний диаметр синтезируемых УНТ (рис. 1.11). Исследователи отмечают, что при небольшом количестве катализатора УНС не полностью покрывают модифицированные волокна, а при загрузке катализатора, превышающей оптимальное значение, образуются аморфные отложения [113, 114].

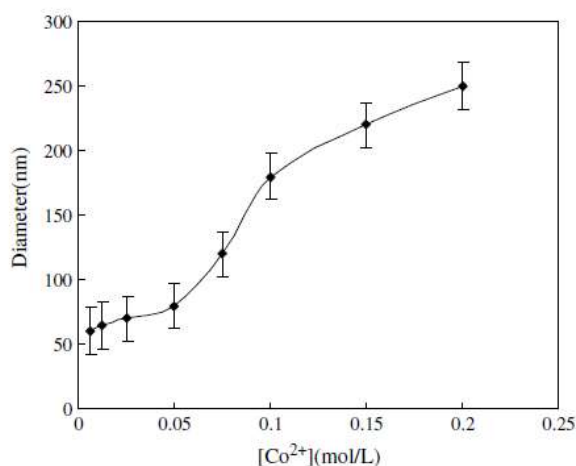


Рисунок 1.11. Зависимость среднего диаметра УНТ от концентрации соли-предшественника $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [97].

Анализ публикаций, посвящённых гибридным (иерархическим) системам, показывает, что малое число работ направлено на исследование влияния условий реакции на структурные особенности углеродных нитей. Большой интерес исследователей вызывает синтез параллельных однородных покрытий из УНТ и оптимизация условий получения именно таких систем [122, 124-126]. Также как и при реализации процесса в случае разложения ферроцена, на характеристики слоя УНС оказывает влияние температура реакции, состав газовой смеси и время модификации.

Температура влияет как на диаметр и длину отдельных наноструктур, так и на равномерность нанесения всего слоя. При увеличении температуры обработки углеродных волокон с нанесённым никелем смесью $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ (1:2) от 540 до 900 °C наблюдается уменьшение диаметра УНС [127]. Причём при повышенных температурах тонкие структуры не образуют равномерного плотного покрытия на поверхности волокна, что авторы объясняют повышенным взаимодействием никеля и углеродного носителя. N.L. Deуа и соавторы показали, что при обработке углеродного волокна (Ni , $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2:\text{Ar}:\text{N}_2 = 1:15:50:5$) толщина слоя УНС при 550 °C составляет 8 мкм и 10 мкм для 650 и 700 °C [128]. Исследования при температурах 650 – 750 °C в условиях обработки углеродного волокна с Fe_2Ni смесью $\text{C}_2\text{H}_4:\text{Ar}:\text{H}_2$ (10:1:1) показали, что оптимальной является обработка при 700 °C, поскольку только при этой температуре обеспечивается равномерное покрытие волокна слоем

УНС [112]. Авторы считают, что при более низких температурах разложение этилена лимитируется кинетически, а при более высоких – наблюдается спекание катализатора. В случае с кремниевым волокном оптимальной для модифицирования, по данным [125], является более высокая температура – 900 °С (Ni, 5 % ацетилена в аргоне). Очевидно, что для волокон различной природы и реакционных смесей различного состава оптимальная температура разложения будет меняться.

При фиксированной (оптимальной) температуре реакции время проведения процесса в общем случае определяет длину полученных углеродных наноструктур и равномерность покрытия. Так, с увеличением времени обработки от 5 до 25 мин (Ni/УМВ, 550 °С, $C_2H_2/N_2 = 4/10$) возрастает не только толщина слоя (от 5 до 50 мкм), но также плотность покрытия волокна углеродными нанотрубками [13]. Показано, что если продолжительность обработки превышает время активной работы катализатора, то происходит формирование аморфных отложений [129]. Таким образом, для эффективного синтеза гибридных систем ряд параметров, таких как время и температура обработки, скорость потока и количество катализатора, должен быть принят во внимание и оптимизирован.

Важно, чтобы процесс обработки приводил к наименьшему снижению прочности гибридных систем по сравнению с исходной армирующей фиброй. Как уже было отмечено, к числу факторов, снижающих прочность, следует отнести дополнительную кислотную предобработку, продолжительность и высокую температуру разложения углеводорода [99, 112]. Некоторые исследователи считают, что падение прочности происходит в результате травления поверхности волокна металлическими частицами катализатора [130]. Niels De Greef показал, что травление катализатором происходит при температурах выше 600 °С [112]. Китайскими учёными зафиксировано почти 80-процентное снижение прочности модифицированных волокон в случае реализации процесса при 750 °С [113]. Исследовательской группой В.З. Мордковича показано, что в результате CCVD процесса при 800 °С происходит падение прочности исходного волокна до 60 %; такие гибридные системы при введении в различные полимерные матрицы не дают упрочнения композита [18, 131]. В ряде случаев зафиксировано ухудшение физико-

механических свойств модифицируемых полимерных материалов. Например, при армировании эластомерных матриц (полиуретана и силикона) наблюдалось понижение предельной прочности на $\sim 14\%$. В то же время, многие исследователи отмечают, что потеря прочности армирующей фибры (углеродной и минеральной) не так значительна и практически не влияет на положительный эффект от введения гибридных систем в полимерные материалы [132].

Увеличение межслоевой прочности на сдвиг в композитах на основе термореактивных матриц и модифицированных углеродных волокон составляет от 26 до 110 % в зависимости от вида матрицы [122, 133]. Для композитов на основе углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем отмечается значительный рост электро- и теплопроводности (до 70 %) [104, 134-135]. При введении углерод-углеродных гибридных образцов на основе модифицированных углеродных нитей (2D-системы) и войлока (3D) в фенольную резину отмечается 75- и 66-процентный прирост прочности на изгиб конечного композита [137]. Использование углерод-минеральных гибридных систем в составе эпоксидной смолы приводит к двукратному увеличению прочности на разрыв и междвиговой прочности [132]. Исследователи объясняют улучшение свойств композитов более развитой поверхностью гибридных систем, лучшей смачиваемостью армирующего компонента полимерной матрицей и, как следствие, более эффективной передачей напряжений за счёт механического сцепления модифицированной поверхности фибры и матрицы. Таким образом, данный метод модифицирования перспективен для создания более совершенных и прочных композитов.

Гибридные системы УНС/МВ перспективны не только с точки зрения создания композиционных материалов. Они также могут найти применение в области катализа, мембранных и медицинских технологий [84]. В то же время, стоит отметить, что рассмотренный метод модифицирования достаточно универсален и может быть использован при подготовке макрообъектов для различных приложений, что будет рассмотрено в следующем разделе.

1.3. Наномодифицирование макрообъектов

Метод модифицирования армирующей фибры, основанный на каталитическом осаждении углерода, относительно универсален. Основные требования к модифицируемому объекту – это стабильность в условиях реакции и отсутствие диффузионных ограничений для нанесения катализатора и последующего осаждения углерода из газовой фазы. В литературе можно встретить работы, где данный метод был использован для модифицирования активированных углеродных тканей, гидроксиапатита кальция, природных волокон, карбида кремния и углеродной бумаги [19, 138-141]. В приведённых примерах основная цель работы заключалась в раскрытии потенциала углеродных наноструктур и решении определённых задач.

Так, в составе электродных материалов, развитая поверхность нановолокон позволяет наносить наноразмерные частицы активного компонента (Pt). Например, выращивание слоя нановолокон на углеродной бумаге с последующим нанесением платины обеспечивает получение более производительных электродов по сравнению с традиционно используемыми углеродными сажами [142].

В катализе углеродные нановолокна, нанесённые на активированную углеродную ткань или высокопористые блоки, позволяют избежать трудностей, которые обычно возникают при использовании порошковых или гранулированных катализаторов, а именно: градиент концентраций по длине реактора, резкий перепад давления, сложность отделения катализатора от продуктов реакции [143]. Термическая проводимость и стабильность гибридного углеродного носителя позволяет осуществлять реакции в агрессивных средах. Например, системы {Ir/УНВ/углеродный войлок} в экзотермической реакции разложения гидразина позволяют преодолевать ограничения по теплопереносу [20]. Для катализатора {Co/УНВ/углеродный войлок} в реакции Фишера-Тропша также отмечено улучшение теплопереноса при совпадении активности катализаторов, нанесённых на дисперсные УНВ и гибридные системы [19].

Наиболее интересным представляется подход, в котором в качестве катализатора реакции используются частицы, на которых были выращены углеродные нити. В данном случае катализатор формируется непосредственно в

ходе CCVD-процесса, и дополнительных стадий по удалению одного активного компонента и нанесения другого не требуется. Синтезированные подобным образом системы Cu/УНВ/ACF показали свою эффективность в сенсibilизированных красителем солнечных батареях [144]. Использование данного подхода к синтезу катализатора позволяет значительно повысить конверсию реагентов и стабильность катализатора. Так, гибридный материал Ni/УНВ/ACF показал практически 100 % конверсию в реакции восстановления NO в течение 800 минут, в то время как образец сравнения Ni/ACF, полученный пропиткой по влагеёмкости, подвергся полной дезактивации после 300 мин [145].

Преимущества использования селективно зауглероженных металлических частиц в качестве катализатора были продемонстрированы в работе Н.А. Зайцевой [146]. Исследователем показано, что при синтезе УНВ происходит блокировка активных граней металлической частицы углеродными отложениями. Данный подход позволяет контролировать селективность активного компонента за счёт формирования металлической частицы с доступными гранями определённого типа (111; 100 и 110; 110) в зависимости от выхода углеродного продукта или природы предшественника углерода. Полученные катализаторы проявили высокую активность и селективность в реакциях гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов.

Группой индийских учёных описано использование иерархических систем УНВ/ACF в адсорбции. В работах показано, что УНВ, нанесённые на активированную углеродную ткань, способны сорбировать ряд элементов из водной среды. Например, системы Fe/УНВ/ACF сорбируют до 14 мг/г мышьяка из сточных вод [147]. Гибридная система УНВ/МВ с дополнительно нанесённым оксидом алюминия удаляет из сточных вод до 17 мг/г хлора [148]. Гибридные системы УНВ/ACF без дополнительной обработки перспективны в сорбции фенола и ионов свинца [21]. Хорошие показатели адсорбционной ёмкости объясняются развитой поверхностью как углеродных тканей, так и нановолокон.

Как видно, наномодифицирование макрообъектов позволяет одновременно решать задачи, связанные с применением дискретных нановолокон и армирующих фибр. Использование гибридных систем представляется перспективным в

различных областях, начиная с армирования полимерных материалов и заканчивая адсорбционной очисткой сточных вод.

1.4. Заключение к литературному обзору и постановка задачи

Анализ литературы показал, что для модифицирования армирующих фибр разрабатываются и применяются различные методы. На основании литературных данных была составлена общая схема методов, используемых для модифицирования макроволокон (рис. 1.12).



Рисунок 1.12. Схема методов модифицирования макроволокон.

Каждая группа методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, методы обработки, основанные на процессах окисления, технологически просты и позволяют увеличивать прочностные свойства полимеров в диапазоне 5 – 62 %. Улучшение характеристик композитов на основе модифицированных фибр объясняется ковалентным связыванием кислотных центров обработанной поверхности макроволокна с полимерной матрицей [46]. В то же время, данные методы являются деструктивными, поскольку при модифицировании минеральных волокон происходит неизбежная коррозия материала, а при модифицировании

углеродного волокна наблюдается частичное разрушение его структуры, что в дальнейшем приводит к существенному падению прочностных характеристик исходных волокон [43, 59].

Наиболее перспективными с точки зрения свойств конечных композитов представляются методы, основанные на нанесении покрытий на поверхность макроволокна. Такие методы позволяют улучшать адгезию на границе «волокно – матрица» за счёт лучшей смачиваемости армирующего компонента полимером. Рост межслоевой прочности композитов, изготовленных на основе модифицированных таким образом волокон, достигает 200 % (в зависимости от способа модифицирования и типа полимерной матрицы). Считается, что обработка такими методами позволяет сохранять прочностные характеристики исходных макроволокон.

Детальное рассмотрение методов данной категории показало, что более универсальными представляются способы, основанные на нанесении углеродных наноструктур на поверхность волокна. Данный вариант подходит для обработки различных типов волокон и матриц, в то время как нанесение полимерных покрытий, хоть и является эффективным, но требует весьма тщательного подбора химического состава покрытия.

Среди методов, основанных на нанесении углеродного покрытия, следует обратить особое внимание на каталитическое осаждение углерода из газовой фазы с предварительным нанесением катализатора. Именно такой подход позволит получать равномерные покрытия УНС с контролируемыми свойствами. Большинство работ посвящено синтезу углеродных нанотрубок на поверхности макроволокна, хотя показано, что модифицирование нановолокнами также является перспективным направлением [96]. Синтез более дорогостоящих УНТ оправдан для специальных приложений, в то время как гибридные композиты УНВ/МВ потенциально интересны для распространённых товаров народного потребления и строительных материалов. Более того, процесс получения углеродных нановолокон можно проводить при значительно более низких температурах [105], что практически исключает снижение прочности исходных волокон.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о комплексных исследованиях в области создания гибридных систем УНВ/МВ с применением каталитического подхода. Так, нерешённым остаётся целый ряд вопросов, посвящённых кинетическим и физико-механическим особенностям модифицирования макроволокон. Противоречивые сведения также имеются в отношении влияния гибридных систем как армирующих компонентов полимерных матриц. Ряд исследователей отмечают значительное улучшение физико-механических свойств композитов [120, 132, 133, 137], тогда как встречаются работы, указывающие на ухудшение характеристик [18, 131]. Возможно, это связано с эффектом масштабирования, поскольку в большинстве случаев используются методики, основанные на введении единичных волокон в состав матрицы (микроиндентирование, вытягивание единичного волокна для определения межслоевой прочности на сдвиг), и лишь в немногих работах получены укрупнённые партии гибридных систем для проведения прочностных испытаний в составе композитов [123]. В заключении следует отметить, что комплексные исследования в области создания гибридных систем УНВ/МВ представляются актуальной научной задачей.

Таким образом, **цель** настоящей работы заключалась в разработке универсального метода наномодифицирования углеродных и минеральных макроволокон, основанного на каталитическом газофазном разложении углеводородов, а также исследовании физико-механических свойств полученных материалов и оценке перспектив их применения в различных областях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи** исследования:

1. Разработка метода нанесения каталитических частиц контролируемого состава (Ni, Ni-Cu) и дисперсности на макрообъекты (углеродные, базальтовые и стекловолокна, а также изделия из них);

2. Исследование кинетических закономерностей роста УНВ на поверхности макроволокон в зависимости от условий проведения процесса модифицирования (вид макрообъекта, состав катализатора, тип углеродного предшественника, температура);

3. Изучение морфологических и структурных особенностей углеродного наноструктурированного слоя (РЭМ, ПЭМ, КР) и текстурных характеристик углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных материалов (БЭТ);

4. Разработка методики, позволяющей проводить сравнительный анализ прочности закрепления наноструктурированного слоя на поверхности макрообъектов, с использованием УЗ-воздействия и визуализации методом ПЭМ;

5. Отработка условий синтеза и наработка укрупнённых партий гибридных материалов УНВ/МВ (10 – 100 г) на установке с роторным реактором;

6. Проведение физико-механических и триботехнических испытаний композитных полимерных материалов (на основе полиэтилена, политетрафторэтилена и бутадиен-нитрильных резин), изготовленных с использованием модифицированных макроволокон УНВ/МВ;

7. Синтез гибридных материалов $\text{Cu}(\text{Co})/\text{УНВ/МВ}$ и изучение их каталитических свойств в модельной реакции дегидрирования этанола.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе описаны материалы и подходы, используемые для приготовления катализаторов, гибридных систем, полимерных композиционных материалов, а также физико-химические методы анализа полученных образцов.

2.1. Реактивы и материалы

В качестве модифицируемых материалов были использованы:

- Углеродное волокно УКН-М 5000 (ООО "Аргон", Россия);
- Углеродная нить УКН-М 12К (Toho Tenax Group, США);
- Углеродная ткань плотного плетения (ООО "Аргон", Россия);
- Активированная углеродная ткань марки AW1101 (Taiwan CO);
- Базальтовое волокно СВ-Б-13-4С (ООО «Завод базальтовых материалов», Россия);

- Кремнезёмная ткань (ООО "Аргон", Россия).

В работе также были использованы следующие реактивы:

- Нитрат никеля шестиводный ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) х.ч. ГОСТ 4055-78;
- Нитрат меди трёхводный ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ч.д.а. ГОСТ 4163-68;
- Нитрат кобальта ш ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ч.д.а. ГОСТ 4528-78;
- Уксуснокислый никель ($\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ТУ 6-09-02-516-91;
- Железо щавелевокислое ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ч.д.а. ГОСТ 11090-75;
- Этилен (C_2H_4) газообразный сжатый ГОСТ 25070-87;
- C_1 -смесь (метан – 90 об.%, азот – 4 об.%, C_2 - C_4 углеводороды – 2 об.%, диоксид углерода – 1.5-2 об.%, серосодержащие УВ – следы);
- C_2 - C_4 -смесь (этан – 3.5 об.%, пропан – 81.5 об.%, изо-бутан – 8.4 об.%, н-бутан – 6.6 об.%)
- Аргон газообразный сжатый, сорт высший ГОСТ 10157;
- Водород газообразный чистый, сорт высший ГОСТ Р 51673;
- 1,2-Дихлорэтан ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), х.ч. ГОСТ 1942-86;
- Отходы производства винилхлорида (93 мас.% $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Образцы отходов предоставлены в 2010 году предприятием ВОА «Химпром», г. Волгоград. Состав отходов приведён в приложении 1.

- Водный раствор гидроксида натрия, ГОСТ 4328-77 (использовали для улавливания паров HCl , образующихся в результате разложения хлоруглеводородов);
- Соляная кислота концентрированная, ГОСТ 14261-77;
- Гидроксид аммония, ГОСТ 3760-79.

2.2. Оборудование

2.2.1. Конструкция реактора с весами Мак-Бена

Исследование кинетики процесса разложения (хлор)углеводородов на поверхности макроволокна с образованием углеродного продукта проводили в проточном кварцевом реакторе, оснащённом весами Мак-Бена. Схема реактора приведена на рис. 2.1.

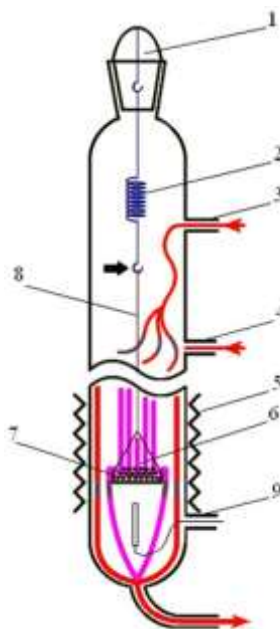


Рисунок 2.1. Схема реактора с весами Мак-Бена ($V_{\text{реактора}} = 1.2$ л): 1 – пробка с крючком; 2 – кварцевая пружина; 3 – трубка для ввода аргона; 4 – трубка для ввода реагентов; 5 – печь; 6 – кварцевая корзинка; 7 – образец; 8 – кварцевая нить; 9 – термопара.

Навеску образца 7 помещали в корзину 6, изготовленную из вспененного кварца (буранит). Корзину с помощью кварцевой нити 8 подвешивали к кварцевой пружине 2. Коэффициент растяжения пружины k составлял 14.68 мм/г. Растяжение

пружины фиксировали при помощи катетометра (точность 0.01 мм), что позволяло контролировать процесс накопления углеродного продукта по изменению массы образца в режиме реального времени. Чувствительность измерения массы составляла 0.1 – 0.4 мг. Нагрев печи реактора и поддержание температуры осуществлялось при помощи термоконтроллера Dwyer RS-232/485, управляемого с компьютера.

2.2.2. Конструкция реактора роторного типа

Наработка укрупнённых партий модифицированных волокон проводилась в большом и малом роторных реакторах. Их главным отличием является объем реактора. Для загрузки образца до 10 г использовался малый реактор ($V_{\text{реактора}} = 0.3$ л). Для загрузки свыше 10 г – большой ($V_{\text{реактора}} = 3.8$ л). Схема установки представлена на рисунке 2.2.

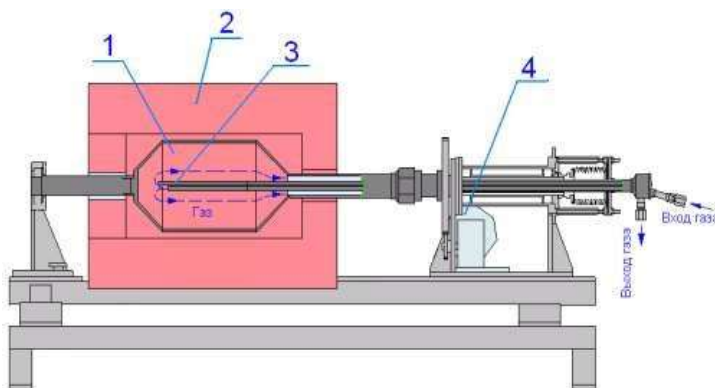


Рисунок 2.2. Установка с вращающимся реактором: 1 – корпус реактора; 2 – зона нагрева; 3 – термопара и канал подачи газа; 4 – электродвигатель.

2.3. Методика эксперимента

2.3.1. Методика нанесения катализатора

В работе использовалось несколько методов нанесения катализатора: пропитка по влагеёмкости и самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

В первом методе предшественники катализатора наносились на поверхность волокон тремя различными способами:

1. Пропитка волокон раствором соли-предшественника (нитраты никеля, меди и кобальта).

2. Пропитка волокон $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученным осаждением нитрата никеля щелочным агентом (NH_4OH);

3. Пропитка раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим осаждением щелочным агентом (осаждение на поверхности).

Все эксперименты проводились по определённой схеме в несколько этапов:

1. Определение влагоёмкости исходного образца углеродных материалов. В качестве растворителя использовались дистиллированная вода (табл. 2.1);

2. Приготовление раствора-предшественника. В качестве предшественника использовались соли двухвалентных металлов VIII группы или свежесозаждённый гидроксид никеля;

3. Пропитка по влагоёмкости волокнистых материалов раствором предшественника;

4. Сушка образцов при $120\text{ }^\circ\text{C}$;

5. Разложение предшественника с образованием оксида путём прокаливания образца при температурах:

- $350\text{ }^\circ\text{C}$ (для нитратов);
- $360\text{ }^\circ\text{C}$ (для гидроксидов).

Массовую долю катализатора варьировали от 0.5 до 10 %. Концентрацию солей и количество воды для пропитки вычисляли исходя из массы навески волокна.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза представлял собой пропитку носителя растворами исходных реагентов с последующим высушиванием образца на воздухе при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. В качестве предшественника активного компонента был использован нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве носителя была использована кремнезёмная стеклоткань, а в качестве топливной добавки – лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Далее, в реакторе с термостатированной смесью ($\text{O}_2:\text{N}_2$) производили инициирование экзотермической реакции при помощи спирали, нагретой до $400\text{ }^\circ\text{C}$. После инициирования на поверхности образца наблюдали

самопроизвольное движения фронта беспламенного горения. Концентрация активного компонента составляла 0.5 – 5 мас.%.

В табл. 2.1 представлены значения влагоёмкости по воде, а также основные характеристики различных видов использованных макроволокон.

Таблица 2.1. Характеристики макроволокон

Тип углеродного материала	d, мкм	L, мм	W _{вод} , мл/г	S _{БЭТ} , м ² /г
УКН -М 5000	5 – 6	5 – 7	0.90	0.3
УКН-М 1200, нить	7	80 – 100	0.77	-
Углеродная ткань	7	10	1.08	-
Активированная углеродная ткань	5	10	2.70	1042
Базальтовое волокно	20	9	0.30	0.4
Кремнезёмная ткань	10	10	0.36	0.5

d – средний диаметр одного филамента; L – длина волокна; W – влагоёмкость.

2.3.2. Методика исследования кинетических закономерностей роста углеродных наноструктур

Эксперимент по исследованию кинетических закономерностей синтеза гибридных систем был построен следующим образом:

1. Навеска волокон массой до 40 мг с нанесённым катализатором помещалась в кварцевую корзинку;
2. Нагрев до температуры реакции проводился в токе аргона;
3. При достижении температуры реакции (550 – 700 °С) проводилось восстановление катализатора в токе водорода в течение 15 минут;
4. После восстановления катализатора проводилась реакция каталитического разложения углеродного предшественника (этилена, C₁-смеси, C₂-C₄-смеси или 1,2-дихлорэтана);
5. После завершения реакции охлаждение продуктов проводилось в токе аргона. В ходе проведения реакции фиксировалось изменение положения корзинки, что позволяло исследовать кинетику прироста углеродных нановолокон.

Расчёт выхода углеродного продукта проводили по формуле (2.1):

$$Y_{УНВ} = \frac{m_{\text{корз+прод}} - m_{\text{корз}}^0 - m_{\text{МВ}}^0}{m_{\text{МВ}}^0} \times 100\%, \quad (2.1)$$

где $Y_{УНВ}$ – степень накопления углеродного продукта, %;

$m_{\text{корз+прод}}$ – масса корзинки и твёрдых продуктов реакции после эксперимента, г;

$m_{\text{корз}}^0$ – масса корзинки до эксперимента, г;

$m_{\text{МВ}}^0$ – масса макроволокна до эксперимента, г.

2.3.3. Методика получения укрупнённых партий углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем

Наработка партий модифицированных волокон проводилась в большом и малом роторных реакторах. Рабочий интервал температур реакции: 400 – 700 °С. Нагрев образца в реакторе производился в потоке аргона с задержкой на температуре 350 °С для разложения предшественника катализатора. Далее по достижению температуры реакции проводилось восстановление катализатора в потоке водорода в течение 15 минут. Далее в реактор подавался поток углеводорода (смеси углеводородов) в течение 5 – 30 минут. После окончания процесса выращивания УНВ реактор охлаждался в потоке инертного газа.

2.3.4. Методика создания композиционных материалов с трубным полиэтиленом

Работы по созданию полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена марки ПЭ80Б, бутадиен-нитрильных резин и политетрафторэтилена с использованием углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем проведены в Институте проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск).

Основой для разработки композитов трубного назначения выбран полиэтилен марки ПЭ80Б. ПЭ80Б – полиэтилен низкого давления средней плотности класса ПЭ80 (ТУ 2243-046-00203521-2004). Представляет собой гранулированный материал чёрного цвета плотностью (при 20 °С) с размером гранул составляет 2 – 5 мм. Также использовали полиэтилен (индекс 100) четырёх различных предприятий производителей: ПЭ2НТ11-9 (ОАО «Казаньоргсинтез»,

Россия), LH4100BL («Daelim Industrial», Корея); PE6949Cblack (486H3) (ОАО «Нижекамск нефтехим», Россия); H1000PC («SCG Plastics», Тайвань).

Технологическая схема получения дисперсно-армированных композитов приведена на рис. 2.3. Используемая методика аналогична промышленной технологии получения полиэтиленовых наполненных материалов: в полиэтилен марки ПЭ80Б методом перегрануляции вводили наполнитель. Формование гранул и их экструдирование для получения опытных образцов осуществлялось на пластикордере «BRABENDER».



Рисунок 2.3. Технологическая схема получения полиэтиленовых композитов

2.3.5. Методика создания композиционных материалов с бутадиен-нитрильными резинами

Композиционные материалы на основе бутадиен-нитрильных резин БНКС-18АН изготавливали по режимам, принятым для базовой резины [149]. Расчёт состава композитов проводили следующим образом: на 100 м.ч. резины БНКС-18АН брали 50 м.ч. технического углерода, по 2.5 м.ч. серы и ZnO; 1.5 м.ч. алттракса и стреарина. Количество вводимых волокон варьировали в диапазоне 0.05 – 5 м.ч., что соответствует 0.03 – 3 мас.%. Смешение проводили на пластикордере “Брабендер” с использованием миксера В50 ЕНТ с овальными (тангенциальными) роторами “Бенбери” и лабораторных вальцах Polymix 110L фирмы “Брабендер” (Германия).

2.3.6. Методика создания композиционных материалов с политетрафторэтиленом

ПКМ получали путём сухого смешения компонентов в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 3000 об/мин. Образцы для испытаний изготавливали по стандартным методикам (ГОСТ 11262-80).

2.4. Физико-химические методы анализа

Растровая электронная микроскопия

Исследование морфологии и вторичной структуры углеродного продукта проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6460. Прибор представляет собой современную цифровую модель универсального электронного микроскопа, позволяющую получить микроснимки поверхности твёрдых тел с увеличением 5 – 300 000 крат и разрешением 3 нм. Конструкция микроскопа позволяет использовать полный набор приставок и опций, применяемых для исследования свойств поверхности твёрдого тела.

Просвечивающая микроскопия высокого разрешения

Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) – на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решётке 0.14 нм.

Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносились на дырчатые углеродные подложки, закреплённые на медных сеточках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1 УЧ 2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки.

Исследование поверхности методом БЭТ

Удельный объём пор ($V_{\text{пор}}$), площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) и распределение пор по размерам для углеродного продукта определяли методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера), основанным на анализе изотерм адсорбции азота при 77 К. Измерение изотерм адсорбции проводили на автоматизированном приборе ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США), управляемом с персонального компьютера.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Для анализа специально были приготовлены образцы с повышенным содержанием катализатора – 5 мас.%Ni/УМВ и 5 мас.%Ni-Cu/УМВ. Исследование фазового состава образцов после термической обработки при 350 °С, восстановления при 600 °С, первых минут реакции при 600 °С проводилось на дифрактометре Bruker Advance D8 (Германия, медное излучение $\text{CuK}\alpha = 0.15418$ нм) в режиме параллельного пучка. Индицирование фаз проводили путём сопоставления положений и интенсивностей дифракционных пиков с данными картотеки JCPDS [150].

Средний размер кристаллитов принимали равным значению области когерентного рассеяния (ОКР), которую, в свою очередь, определяли с использованием уравнения Шеррера [151].

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические измерения осуществлялись с помощью термического анализатора STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия) с чувствительностью весов 0.1 мкг. Измерения производились в воздушной атмосфере (воздух 60 мл/мин, азот 10 мл/мин) в режиме линейного нагрева со скоростью 2.5 °С/мин до температуры 600 °С с последующей изотермической выдержкой 20 мин. Для анализа специально был подготовлен образец с повышенным содержанием катализатора – 5 мас.%Ni/МВ.

Термопрограммируемое восстановление (ТПВ)

ТПВ проводили на проточной установке с детектором по теплопроводности. Рабочую смесь (10 об.% водорода в аргоне) подавали на образец со скоростью 40 мл/мин. Образующаяся вода удалялась перед детектором в низкотемпературной ловушке. Скорость нагрева образца составляла 10 °С /мин. Для анализа специально был подготовлен образец с повышенным содержанием катализатора – 5 мас.%Ni/МВ.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия)

КР-спектроскопия была применена для анализа дефектной структуры углеродных и углерод-углеродных материалов. Для записи спектров использовался

аргоновый лазер с длиной волны 488 нм (Ar^+); спектральное разрешение прибора 0.7 см^{-1} (LabRAM HR, Horiba spectrometer).

Исследование поверхности гибридных систем методом ПЭМ

Морфологические особенности строения углеродного продукта исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 80 кВ, используя микроскоп JEM 1400 Jeol (Япония).

Для визуализации УНВ методом ПЭМ их обычно удаляют с поверхности носителя, обрабатывают ультразвуком с целью получения суспензии и наносят на поверхность плёнки, покрывающей стандартную сетку для ПЭМ. В данной работе был разработан иной способ пробоподготовки: из пучка обработанных волокон при помощи острого резца вырезали полосу шириной 3 мм, разрыхляли её и острым пинцетом извлекали отдельные волокна, помещая их на поверхность крупноячеистой (mesh 50) медной сетки без плёнки, размещённой в держателе образца ПЭМ. Сетку, с размещёнными на её поверхности волокнами, накрывали аналогичной сеткой, после чего помещали держатель в ПЭМ и проводили исследование. Преимуществом данного метода является возможность визуализации области интерфейса УНВ – носитель и наблюдение зародышевой стадии роста УНВ (характерные нановыступы на поверхности носителя). Кроме того, при данном способе пробоподготовки отсутствует влияние поддерживающей плёнки, снижающее качество изображения малоконтрастных объектов.

Качественное исследование прочности закрепления слоя УНВ в гибридных системах

Качественное исследование прочности закрепления слоя УНВ на поверхности МВ проводили с помощью обработки ультразвуком (Сапфир, Россия, 50 Вт, 0.5 л, 35 кГц). Для визуализации изменений, происходящих на одном и том же участке поверхности модифицированных волокон во время обработки, была разработана специальная методика. При помощи специального держателя (рис. 2.4 а, б), позволяющего одновременно подвергать воздействию 4 образца, последовательно проводили обработку в течение 1 и 3 минут при фиксированном расстоянии до источника ультразвука (3 см). После высушивания при комнатных условиях сетку (рис. 2.4 в) исследовали методом ПЭМ.

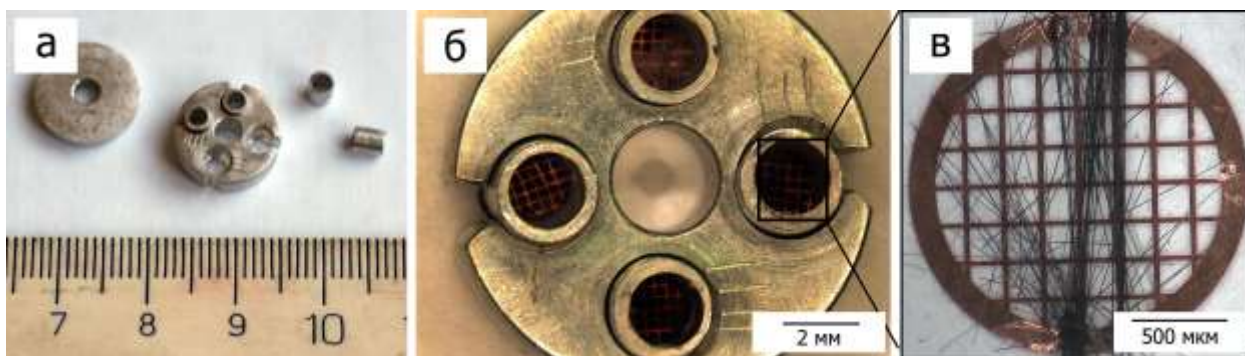


Рисунок 2.4. Фотографии держателя (а-б) и медной сетки с нанесёнными волокнами (в).

Количественное исследование прочности закрепления слоя UHB в гибридных системах

Изучение прочностных свойств полученных образцов методом ультразвука проводили с помощью погружного ультразвукового технологического аппарата (УЗТА-0,4/22-ОМ-1) с максимальной мощностью 400 Вт при частоте 23 кГц. В ходе экспериментов варьировали мощность обработки при фиксированном времени (5 минут). Испытания проводили в водном растворе, после чего раствор декантировали, а образец высушивали и анализировали.

2.5. Исследование физико-механических характеристик армированных полимеров

Исследование физико-механических характеристик дисперсно-армированных композитов на основе ПЭ и ПТФЭ производилось согласно ГОСТ 11262-80 на универсальной разрывной машине UTS-2 при скорости движения траверс 50 мм/мин [152]. Равномерность распределения наполнителя оценивалась на основании результатов исследования физико-механических характеристик нескольких партий композита, для более точной оценки образцы-лопатки изымались (вырубались ножом стандартного типоразмера) из различных частей экструдата, в том числе, середины, краёв ленты, а также участков, отстающих друг от друга не менее чем на 50 см. Результат считался удовлетворительным при условии разброса механических показателей в пределах 5 %.

Показатель предела текучести материалов определяли в эксперименте на кратковременную прочность при растяжении на стандартных образцах-лопатках (тип 2, ГОСТ 11262-80). Обработка результатов проводилась по результатам исследования пяти образцов полиэтиленового композита.

Триботехнические характеристики (коэффициент трения, скорость изнашивания) определяли на машине трения СМЦ-2 по ГОСТ 11629 (схема "вал-втулка", нагрузка – 67 Н, скорость скольжения – 0.39 м/с, путь трения – 7 км) [153].

Физико-механические характеристики бутадиен-нитрильных резин были определены в соответствии с ГОСТ 270-75 на образцах типа 2 на разрывной машине "Shimadzu Autograph". Исследования износостойкости при абразивном износе проведены на машине трения МИ-2 согласно ГОСТ 426-77 [154].

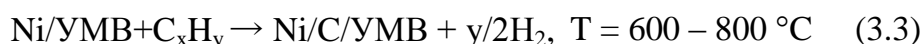
2.6. Каталитические испытания

Каталитические испытания гибридных систем проводились в сотрудничестве с Московским технологическим университетом (Институтом тонких химических технологий). В качестве модельной реакции был выбран процесс дегидрирования этанола.

Процесс дегидрирования этанола изучали в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении в интервале температур 200 – 400 °С. Объёмная скорость подачи этанола (93 мас.%) составляла 32 ч⁻¹. Объём загружаемых образцов катализатора – 0.47 мл. Состав жидких продуктов реакции определяли на хроматографе ЦВЕТ-800 с детектором по теплопроводности. Газ-носитель – гелий (Р = 3 атм.). Колонка хроматографа длиной 2 м и диаметром 3 мм изготовлена из нержавеющей стали и заполнена сорбентом PorapakQ. Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием детектора катарометра и трёх насадочных колонок из нержавеющей стали диаметром 3 мм: колонка А (сорбент – уголь СКТ, газ-носитель – аргон); колонка Б (сорбент – молекулярные сита 5А, газ-носитель – гелий); колонка В (сорбент – Полисорб, газ-носитель – гелий). Давление гелия и аргона = 5 атм.

Глава 3. Разработка метода наномодифицирования углеродных и минеральных макроволокон

В литературном обзоре было показано, что метод наномодифицирования поверхности макроволокон состоит из нескольких стадий, включающих нанесение предшественника (3.1), активацию катализатора (3.2) и разложение УВ-сырья с получением углеродных нановолокон (3.3).



В данной главе поэтапно рассматриваются ключевые параметры процесса и их влияние на характеристики полученных гибридных материалов УНВ/МВ. Иллюстрация перечисленных стадий для образцов, приготовленных в ходе выполнения работы, представлена на рисунке 3.1.

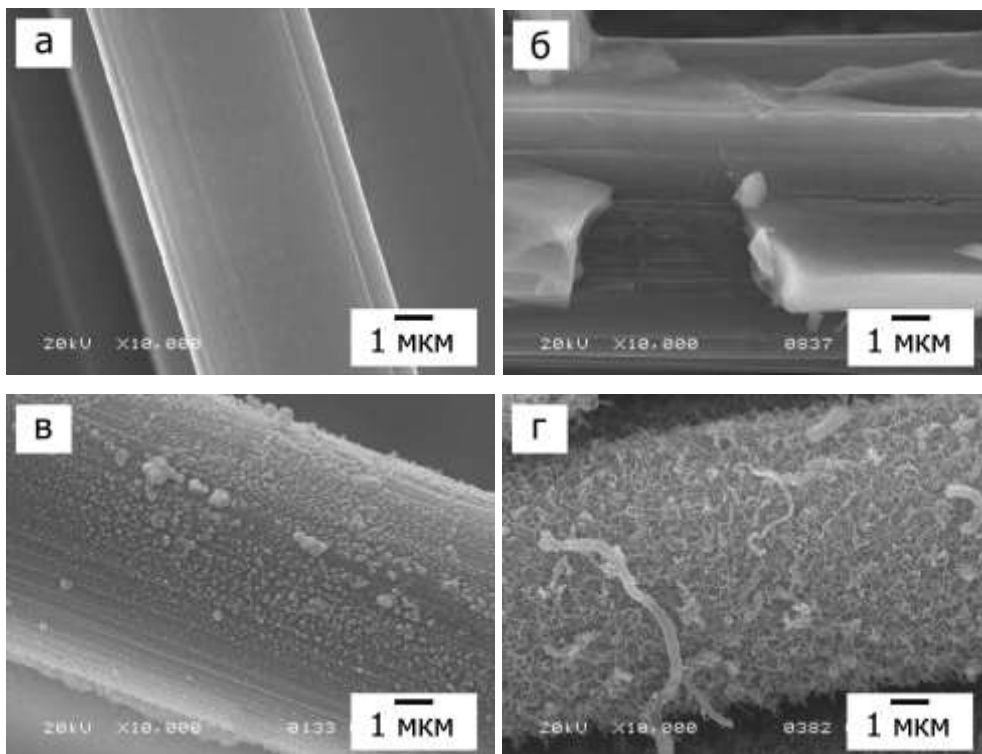
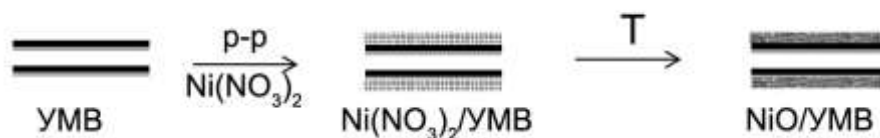


Рисунок 3.1. Данные растровой электронной микроскопии для образцов:
а – УМВ (исходное волокно); *б* – NiO/УМВ (нанесение катализатора пропиткой),
в – 2.5 мас.%Ni/УМВ (активация катализатора в водороде),
г – 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ (разложение этилена, 600 °С, выход УНВ – 40 %).

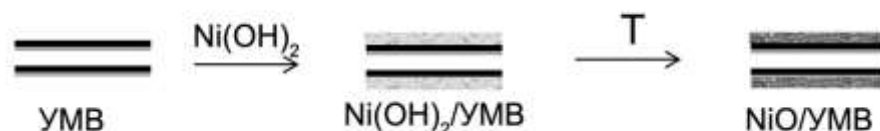
3.1. Нанесение катализатора на углеродные волокна

На начальном этапе работы были апробированы различные методы нанесения катализатора, а именно:

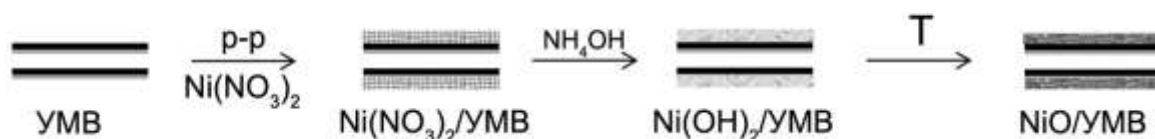
1. Пропитка по влагоёмкости раствором нитрата никеля:



2. Нанесение свежесозданного гидроксида никеля на поверхность макроволокна:



3. Осаждение гидроксида никеля на поверхности макроволокна:



В качестве модельного образца для исследований выбраны рубленые углеродные макроволокна марки УКН-М 5000 (краткое обозначение УМВ).

3.1.1. Нанесение активного компонента пропиткой по влагоёмкости нитратом никеля

Анализ массива данных РЭМ позволил установить, что нанесение предшественника катализатора пропиткой по влагоёмкости нитратом никеля с последующей прокалкой в муфельной печи при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет наносить АК – оксид никеля – таким образом, чтобы он равномерно покрывал поверхность макроволокна (рис. 3.1 б).

Данные ТГА в потоке воздуха подтверждают (рис. 3.2), что выбранный температурный режим для разложения предшественника катализатора (нитрата никеля), приводит к образованию оксида никеля. Из результатов анализа также

следует, что как исходные, так и модифицированные волокна термически стабильны в окислительной среде до 500 и 400 °С, соответственно.

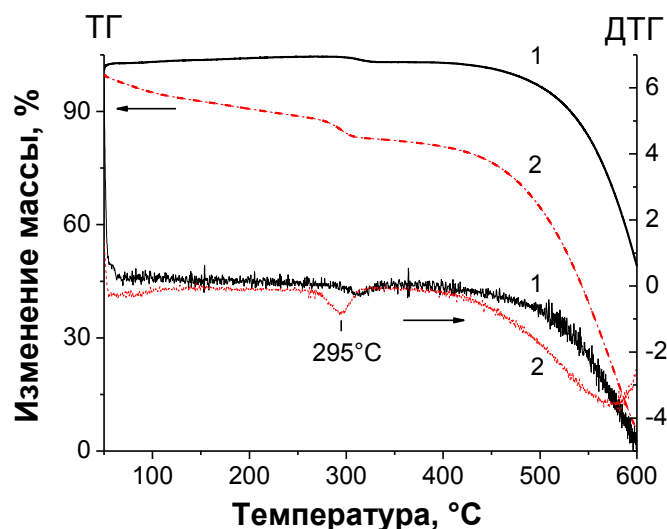


Рисунок 3.2. Данные термогравиметрического анализа образцов в воздушной среде: 1 – исходное углеродное волокно (УМВ), 2 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{УМВ}$ (5 мас.% Ni).

Следующей стадией процесса является активация катализатора, которая осуществляется в режиме предварительного восстановления в водороде при температуре реакции (15 мин, 600 °С). Совместный анализ данных ТПВ (рис. 3.3) и РФА (рис. 3.4) показывает, что при выбранной температуре оксид никеля полностью восстанавливается до металлического состояния.

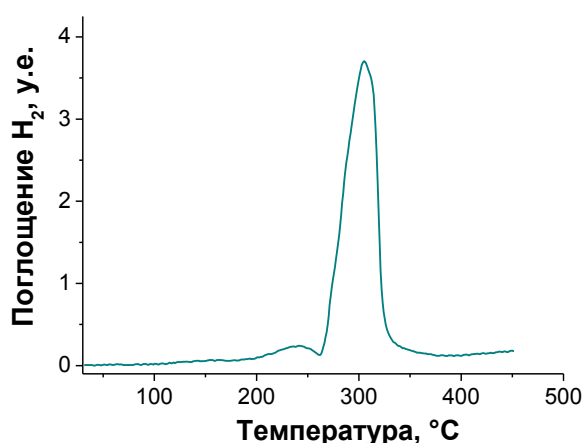


Рисунок 3.3. Данные ТПВ для образца $\text{NiO}/\text{УМВ}$ (10 % водорода в аргоне, 5 мас.% Ni, пропитка по влагеёмкости).

у.е. – $(\text{моль } \text{H}_2/\text{г} \cdot \text{с}) \cdot 10^6$

Также методом РФА была исследована серия образцов, полученных на каждой стадии процесса (рис. 3.4):

1. Нанесение предшественника катализатора (NiO/УМВ);
2. Восстановление катализатора в водороде с последующей пассивацией (5 мас.% Ni/УМВ);
3. Разложение этилена в течение 2 мин с последующей пассивацией (5 мас.% Ni/УМВ).

С целью исследования закономерностей формирования активного компонента на начальном этапе роста УНВ, процесс разложения этилена останавливали практически сразу после начала эксперимента, позволяя образцу контактировать с реакционной средой не более двух минут.

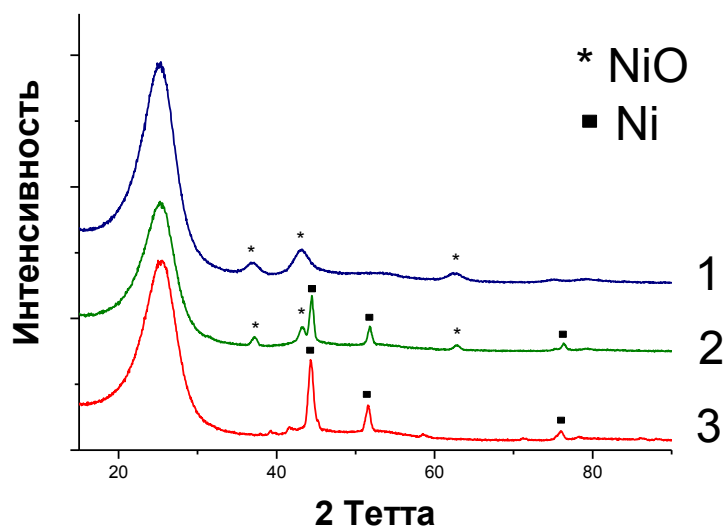


Рисунок 3.4. Данные РФА для образцов: 1 – NiO/УМВ (5 мас.% Ni); 2 – 5 мас.% Ni/УМВ (восстановление H_2 , 15 мин, 600 °C); 3 – 5 мас.% Ni/УМВ (2 мин, этилен, 600 °C).

Из данных, представленных на рисунке 3.4, следует, что при разложении $Ni(NO_3)_2$ образуется дисперсная фаза оксида никеля (1). Далее в ходе восстановления образуется металлический никель (2). Следует отметить, что на дифрактограмме 2 (рис. 3.4) также присутствуют рефлексы, характерные для оксида никеля. Это связано с тем, что во время пассивации при контакте с

воздухом часть дисперсных центров металлического никеля окисляется до оксида никеля. В то же время, на дифрактограмме 3 рефлексы, характерные для фазы NiO, отсутствуют. Данный факт свидетельствует о том, что в ходе первых минут реакции происходит формирование металлических частиц, предположительно стабилизированных в структуре формирующихся углеродных нитей (не детектируемых с помощью РФА). Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА (рис. 3.4)

№	Образец	Способ получения	Фаза	ОКР, нм
1	NiO/УМВ (5 мас.%Ni)	Пропитка по влагоёмкости $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, температурная обработка при 350 °С	NiO	16±2
2	5 мас.%Ni/УМВ	Восстановление в водороде с последующей пассивацией	Ni	54±1
			NiO	36±9
3	5 мас.%Ni/УМВ	Контакт с этиленом восстановленного образца с последующей пассивацией	Ni	45±5

Из таблицы 3.1. следует, что размер ОКР восстановленных (строка 2) и стабилизированных углеродными волокнами (строка 3) частиц металлического никеля составляет 54 и 45 нм, что в 3 – 3.5 раза превышает значение, рассчитанное для оксидной фазы (16 нм). Вероятно, в ходе восстановления в водороде при высокой температуре кристаллы никеля мигрируют по поверхности углеродной подложки и частично спекаются.

3.1.2. Нанесение АК альтернативными методами

Известно, что для синтеза нанодисперсных порошков или наноструктурированных плёнок оксида никеля весьма эффективен золь-гель метод [155, 156]. Например, осаждение гидроксида никеля на монолитные блочные носители позволяет получать однородное покрытие, которое при последующей обработке проявляет активность в реакции разложения углеводородов с получением УНВ [157]. Более того, нанесение нерастворимых коллоидных частиц,

диаметр которых задаётся условиями осаждения, потенциально может стать ключом к контролю дисперсности активного компонента катализатора, нанесённого на поверхность углеродного макроволокна. По этой причине использование методики, основанной на осаждении гидроксида никеля, в качестве альтернативного пути приготовления катализатора представляло особый интерес.

Данные РЭМ для приготовленных образцов показали, что при нанесении гидроксида никеля или его осаждении на поверхности макроволокна закономерности формирования активного компонента в целом сохраняются: оксид никеля также «корочкой» покрывает поверхность МВ, затем при восстановлении происходит формирование частиц металлического никеля, которые в дальнейшем инициируют рост УНВ (рис. 3.5).

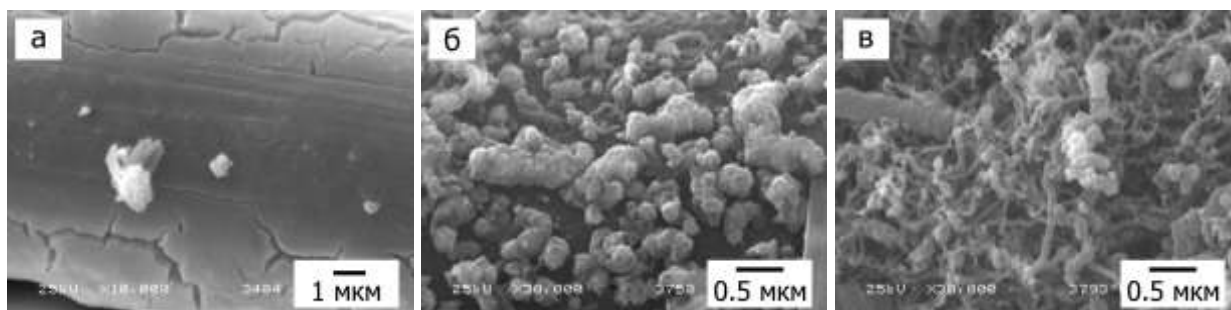


Рисунок 3.5. Данные РЭМ для образцов: а – NiO/УМВ, б – 2.5 мас.%Ni/УМВ (активация катализатора в водороде, 600 °С, 15 мин), в – 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ (разложение этилена, 600 °С, выход УНВ – 24 %).

Образцы, полученные разными методами, были исследованы методом РФА после стадий разложения гидроксидов до оксидов и восстановления оксидов до металлического состояния. Данные РФА, представленные на рисунке 3.6, подтвердили, что в процессе обработки происходит последовательное формирование оксидной и металлической фазы при выбранных условиях. Также как и в случае с катализатором, приготовленным пропиткой по влагоёмкости раствором нитрата никеля, размер ОКР металлической фазы (после восстановления) составил 48 и 41 нм (табл. 3.2, строки 2 и 4), что в несколько раз превышает ОКР оксидной фазы, полученной после разложения гидроксидов (13 и 10 нм, табл. 3.2, строки 1 и 3).

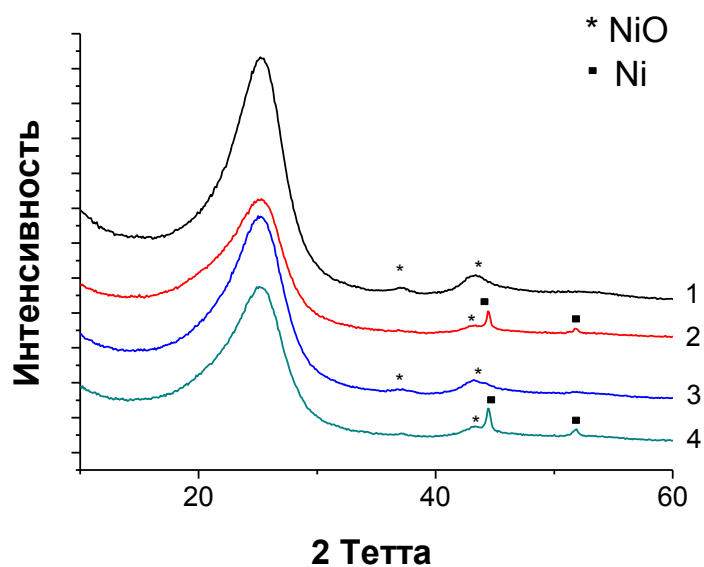


Рисунок 3.6. Данные РФА для образцов, полученных при нанесении гидроксида никеля на поверхность (1 – 2): 1 – после прокалки (NiO/УМВ); 2 – после восстановления (Ni/УМВ); и осаждения гидроксида на поверхности МВ (3 – 4): 3 – после прокалки (NiO/УМВ); 4 – после восстановления (Ni/УМВ).

Таблица 3.2. Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА (рис. 3.6)

№	Условия приготовления	Образец	Способ получения	Фаза	ОКР, нм
1	Нанесение гидроксида	NiO/УМВ (5 мас. %Ni)	Т обработка при 360 °С после нанесения гидроксида	NiO	13±4
2	никеля на поверхность МВ	5 мас. % Ni/УМВ	Восстановление в водороде с последующей пассивацией	Ni	48±4
				NiO	< 5
3	Осаждение гидроксида	NiO/УМВ (5 мас. %Ni)	Т обработка при 360 °С после осаждения гидроксида	NiO	10±3
4	никеля на поверхности МВ	5 мас. % Ni/УМВ	Восстановление в водороде с последующей пассивацией	Ni	41±10
				NiO	< 5

Стоит отметить, что при сохранении закономерностей формирования активного компонента катализатора существенным образом различается его дисперсность в зависимости от метода приготовления (данные СЭМ, рис. 3.1 *в* и 3.5 *б*), что должно сказаться на каталитической активности, структуре и морфологии углеродного продукта. Данный факт будет далее более подробно рассмотрен.

3.2. Изучение кинетических закономерностей процесса роста УНВ

Как уже отмечалось в обзоре литературы, особенности роста углеродных наноструктур (выход и структурный тип) зависят от ряда параметров проведения процесса: количества и состава катализатора, температуры, типа УВ-сырья и состава реакционной смеси [84, 105]. На следующем этапе были исследованы кинетические закономерности процесса роста УНВ в зависимости от условий выполнения модифицирования.

3.2.1. Влияние содержания катализатора

Вначале было изучено влияние содержания АК на выход продукта и время дезактивации. На рисунке 3.7 представлены кинетические кривые накопления УНВ в зависимости от количества нанесённого активного компонента.

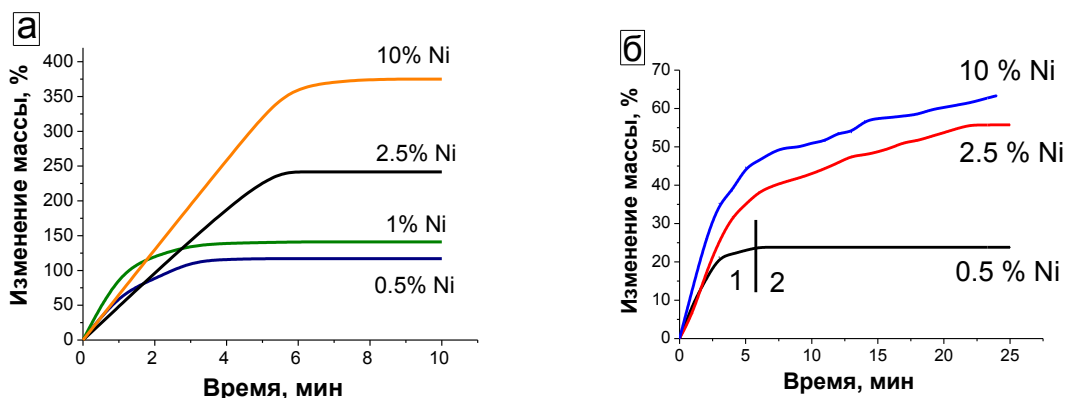


Рисунок 3.7. Кинетические кривые накопления углеродного продукта на поверхности образцов: *а* – X мас.%Ni/УМВ, пропитка (сверху-вниз: X = 10; 2.5; 1; 0.5); *б* – X мас.% Ni/УМВ, нанесение Ni(OH)₂ (сверху-вниз: X = 10; 2.5; 0.5)

На кинетической кривой можно выделить две характерные области (пример на рис. 3.7 *б*): период роста УНС или активной работы катализатора (1) и

деактивации катализатора (2). Как правило, дезактивация катализатора вызвана отложением аморфного углерода на поверхности активных частиц, что приводит к их блокировке [158]. Из рисунка следует, что с увеличением содержания катализатора возрастает время его активной работы, что приводит к соответственному увеличению выхода углеродного продукта. Найдено, что установленные закономерности также выполняются в случае нанесения катализатора пропиткой гидроксидом никеля (рис. 3.7 б). В таблице 3.3 представлены характеристики процесса (время дезактивации катализатора, максимальный выход УНС и производительность АК в зависимости от содержания катализатора).

Таблица 3.3. Данные кинетических испытаний образцов X мас.% Ni/УМВ, предшественник катализатора – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Условия реакции: предварительное восстановление, этилен, 600 °С

№	Количество Ni, мас. %	τ_d , мин	$Y_{\text{УНВ}}$, мас. %	Производительность АК, $\Gamma_C/\Gamma_{\text{Ni}} \cdot \text{мин}$
1	10	8	348	4.35
2	2.5	5	240	20.78
3	1	4.5	125	31.35
4	0.5	4	103	45.63

$Y_{\text{УНВ}}$ – выход углеродного продукта; τ_d – время дезактивации катализатора.

Полученные данные показали, что производительность активного компонента (металлического никеля) обратно пропорциональна концентрации нанесённого катализатора. С одной стороны, оптимальное количество катализатора должно обеспечивать достаточный выход углеродного продукта для равномерного и плотного покрытия поверхности макроволокна. С другой стороны, активный компонент должен использоваться эффективно. Таким образом, оптимальной представляется концентрация нанесённого катализатора 2.5 мас.% Ni, поскольку при относительно небольшом количестве АК выход УНВ можно контролировать в

достаточно широком диапазоне значений (до 240 %), варьируя продолжительность процесса разложения углеродного предшественника (C_2H_4).

3.2.2. Влияние метода нанесения катализатора

Далее было изучено влияние метода нанесения катализатора на выход углеродного продукта. Было установлено, что выход УНВ для образцов, приготовленных различными методами, значительно отличается (табл. 3.3). Для грубодисперсных образцов на основе гидроксида никеля выход продукта существенно меньше, чем для образцов, приготовленных пропиткой нитратом никеля. При этом образцы на основе гидроксида никеля характеризуются более продолжительной работой катализатора (до 20 мин), что в несколько раз превышает значения, полученные для образцов NiO/УМВ (пропитка раствором $Ni(NO_3)_2$).

Таблица 3.4. Данные кинетических испытаний образцов состава 2.5 мас.% Ni/УМВ, приготовленных различными методами. Условия реакции: предварительное восстановление в водороде, этилен, 600 °С.

N	Условия приготовления	$Y_{УНВ}$, %	τ_d , мин	Производительность, $\Gamma_C/\Gamma_{Ni} \cdot \text{мин}$
1	Пропитка по влагоёмкости нитратом никеля	240	5	20.78
2	Нанесение гидроксида никеля на поверхность макроволокна	68	20	1.36
3	Осаждение гидроксида никеля на поверхности макроволокна	75	21	1.44

$Y_{УНВ}$ – выход углеродного продукта; τ_d – время дезактивации катализатора.

Так, известно, что скорость роста углеродных нановолокон обратно пропорциональна размеру активной частицы катализатора [83]. В то же время уменьшение диаметра активного компонента закономерно приводит к его более быстрой дезактивации, тогда как более крупные частицы в ходе процесса могут редиспергироваться, давая рост новым структурам [82]. Таким образом, метод

пропитки раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ обеспечивает высокий выход углеродного продукта при более быстрой дезактивации катализатора.

3.2.3. Влияние типа предшественника углерода

Следующим фактором, позволяющим контролировать выход и структурный тип углеродного продукта, является природа разлагаемого углеродного предшественника. Из литературных данных известно, что для синтеза дисперсных углеродных наноструктур применимо различное УВ-сырьё: предельные и непредельные углеводороды (газообразные и жидкие), спирты и ароматические соединения. Например, этилен, ацетилен, метан и этанол наиболее часто используются при синтезе УНТ [105]. В то же время, для создания гибридных материалов УНВ/МВ в основном применяются этилен или ацетилен [17]. В связи с этим, в рамках комплексного исследования представляло интерес изучение процесса разложения углеводородов различного химического состава. Для модифицирования были выбраны незамещённые и хлорзамещённые углеводороды в виде индивидуальных соединений (этилен и 1,2-дихлорэтан), а также смеси углеводородов: бытовой ($\text{C}_2\text{-C}_4$ -смесь) и природный газ (C_1 -сырьё).

Исследование кинетики разложения незамещённых углеводородов (рис. 3.8) показало, что использование этилена позволяет получать на порядок больший выход углеродного продукта, по сравнению с предшественниками $\text{C}_2\text{-C}_4$ и C_1 (240, 45 и 2 %, соответственно).

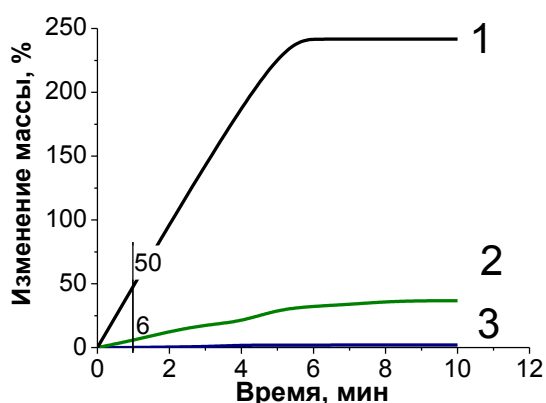


Рисунок 3.8. Кинетика накопления УНВ на образце 2.5 мас.%Ni/УМВ в разложении углеводородного сырья различного типа ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 – C_2H_4 ; 2 – $\text{C}_2\text{-C}_4$ -смесь; 3 – C_1 -сырьё (ПГ, 92 % CH_4).

Исследование кинетики роста УНВ показало, что закономерности процесса разложения 1,2-ДХЭ отличаются от других использованных углеводородов. На кинетической кривой появляется начальная стадия, представляющая собой индукционный период (ИП), в ходе которого масса образца практически не меняется (рис. 3.9).

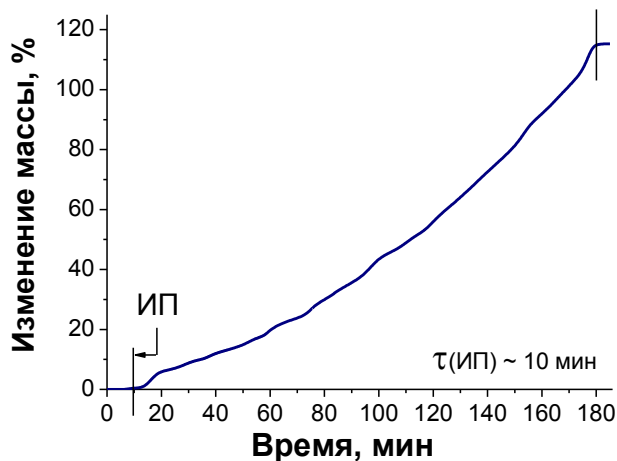
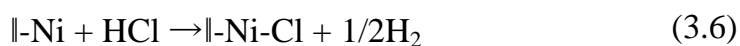
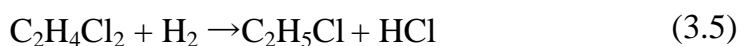
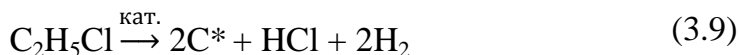
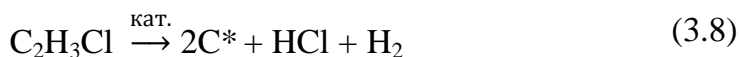


Рисунок 3.9. Кинетическая кривая накопления углеродного продукта на образце 2.5 мас.%Ni/УМВ при разложении паров дихлорэтана при 600 °С (реакционная смесь: 7.5 об.% C₂H₄Cl₂ и 37.5 об.% H₂ в Ar).

На рисунке видно, что до десятой минуты прироста массы не наблюдается. Дело в том, что при разложении дихлорэтана формирование зародышей роста УНВ происходит медленнее, чем в атмосфере этилена или C₂-C₄-смеси, что связано с наличием хлора в составе продуктов разложения ДХЭ. На начальном этапе процесса одновременно происходит термическое и каталитическое разложение дихлорэтана (реакции 3.4 – 3.5, 3.10), что приводит к образованию паров HCl, отравляющих каталитические центры (реакция 3.5). Дополнительный водород, содержащийся в реакционной смеси, способствует регенерации металлического никеля (реакция 3.6), что облегчает протекание каталитического процесса (3.5).





Несмотря на наличие выраженного индукционного периода, разложение данного предшественника углерода позволяет получать выход углеродного продукта до 120 %, что превышает максимальные значения, наблюдаемые в случае разложения смесей незамещённых углеводородов ($\text{C}_2\text{-C}_4$ и C_1).

Таким образом, рассмотрены два класса предшественников углерода, а именно: незамещённые углеводороды (олефин и смесь насыщенных УВ) и хлорзамещённый углеводород. Показано, что достигаемый выход углеродного продукта зависит от природы УВ-предшественника. Использование этилена и дихлорэтана позволяет достигать высоких выходов углеродного продукта (240 и 120 %), тогда как выбор других источников углерода ведёт к быстрой деактивации катализатора, и как следствие, меньшим выходам. Применение C_1 -сырья даёт крайне низкий выход УНВ, вследствие чего использование такого предшественника углерода, по-видимому, нецелесообразно. Полученные закономерности согласуются с данными, опубликованными для дисперсных катализаторов [80, 159].

3.2.4. Влияние температуры

При определении оптимальной температуры проведения процесса наномодифицирования макроволокнистых материалов следует учитывать два фактора. Во-первых, каталитическое газофазное осаждение углерода традиционно проводится при достаточно высоких температурах: от 550 до 1000 °C [80, 105]. Во-вторых, при синтезе гибридных систем важным аспектом является сохранение стабильности макроволокон, поскольку при повышенных температурах обработки (700 – 800 °C) значительно ухудшается их механическая прочность [18, 113].

Проведение экспериментов при фиксированных температурах диапазона позволило установить, что разложение этилена наиболее эффективно происходит при 600 °С (рис. 3.10).

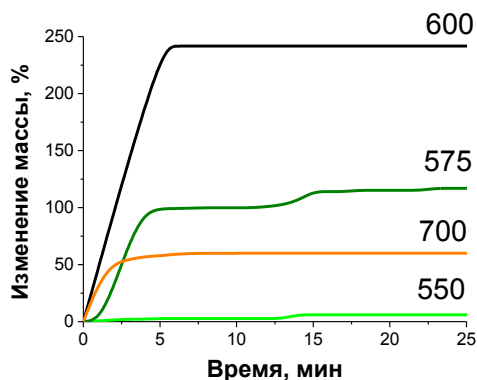


Рисунок 3.10. Кинетические кривые накопления углеродного продукта при разложении этилена на образце 2.5 мас.%Ni/УМВ в зависимости от температуры проведения процесса: (сверху-вниз 600, 575, 700 и 550 °С).

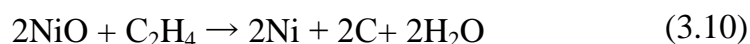
Из кинетических данных, представленных на рисунке 3.10 б, видно, что при температуре 700 °С происходит быстрая дезактивация катализатора. По-видимому, при данной температуре скорость разложения углеводорода значительно превышает скорость диффузии углерода в металлическом никеле. Более того, как было отмечено выше, проведение процесса при температурах, близких к 700 °С, нежелательно, поскольку приводит к частичной потере прочности исходного макроволокна и ускоренному отложению аморфного углерода [160].

С другой стороны, понижение температуры реакции до 550 °С ведёт к резкому снижению выхода углеродного продукта (до 20 %), по сравнению с результатами, полученными при 575 и 600 °С (100 и 240 %, соответственно). Таким образом, для дальнейших экспериментов была выбрана температура 600 °С, при которой представляется возможным контролировать выход продукта в достаточно широком диапазоне значений. К тому же, выбранная температура значительно ниже критической отметки (700 °С), при которой обычно наблюдается существенная потеря прочности исходного волокна [113, 160].

3.2.5. Влияние концентрации водорода и режима активации катализатора

На следующем этапе было изучено влияние режима активации катализатора и состава реакционной смеси на выход углеродного продукта.

Известно, что водород часто используется в процессе синтеза УНВ при активации катализатора и в составе реакционной смеси [82, 161, 162]. В данной работе для активации использовали предварительное восстановление катализатора в водороде, что приводило к формированию активных металлических частиц (реакция 3.9). С другой стороны, некоторые авторы считают активацию в этилене (реакция 3.10) более технологичным подходом, поскольку такой способ восстановления катализатора не усложняет процесс дополнительными стадиями и также приводит к формированию активных металлических частиц [113].



Тем не менее, как следует из результатов сравнительного эксперимента, режим активации катализатора в водороде позволяет получать значительно больший выход углеродного продукта за одинаковое время проведения процесса (рис. 3.11).

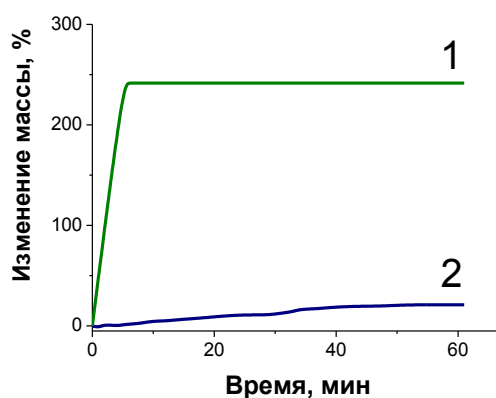


Рисунок 3.11. Кинетика роста УНВ в реакции разложения этилена (600 °C) в зависимости от типа активации: 1 – в водороде; 2 – в этилене.

В то же время показано, что частичное разбавление реакционной смеси водородом позволяет продлить время активной работы катализатора и, как

следствие, приводит к увеличению выхода углеродного продукта до 400 %, что в 1.5 раза превышает значение, полученное при разложении неразбавленного этилена (рис. 3.12). Из рисунка следует, что увеличение концентрации H_2 в реакционной смеси (5 – 15 об.%) ведёт к снижению скорости накопления углеродного продукта и увеличению τ_d (времени дезактивации).

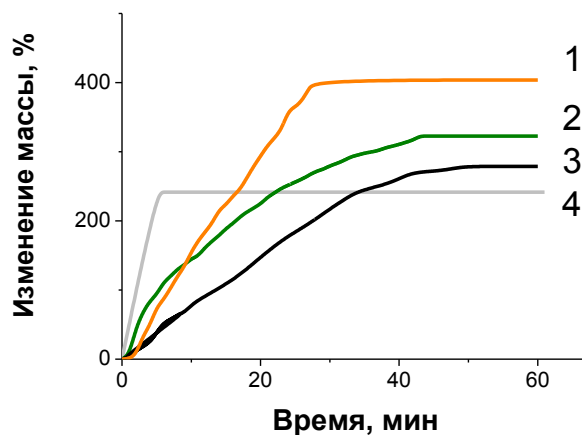


Рисунок 3.12. Влияние концентрации H_2 на кинетику накопления УНВ при разложении этилена (600 °C):

1 – 15 об.% H_2 ; 2 – 10 об.% H_2 ; 3 – 5 об.% H_2 ; 4 – без добавления водорода.

При обсуждении результатов по влиянию H_2 на скорость роста УНВ необходимо учитывать две противоположные тенденции. Первый процесс связан со способностью водорода газифицировать карбиды и аморфные углеродные отложения, блокирующие активную поверхность катализатора, что приводит к продлению времени его работы. С другой стороны, увеличение концентрации водорода приводит к увеличению вклада реакции гидрирования образующегося углерода (метанирования), что ведёт к снижению наблюдаемой скорости накопления УНВ [82]. В литературных источниках отмечают, что существует определённый порог по концентрации водорода в реакционной смеси, после которого выход углеродного продукта резко снижается (40 – 50 об.%, согласно работам [163] и [164]). Из полученных данных следует, что при концентрации водорода 5 – 15 об.% в реакционной смеси преобладает тенденция, связанная с промотирующим эффектом H_2 .

Таким образом, было изучено влияние способа активации катализатора и состава реакционной смеси на кинетические закономерности процесса роста УНВ. Показано, что режим предварительной активации катализатора в водороде имеет решающее значение для получения углеродного продукта с высоким выходом. Введение 5 – 15 об.% водорода в реакционную смесь позволяет продлевать время активной работы катализатора и, как следствие, получать более высокий выход углеродного продукта (до 400 %).

3.2.6. Влияние состава катализатора

Не менее важным параметром, влияющим на выход и структурный тип углеродного продукта, является состав катализатора. Из литературы известно, что би- и трёхкомпонентные катализаторы синтеза дисперсных УНВ (например, Ni-Cu, Fe-Mo, Co-Mo) более стабильны и производительны в реакции разложения углеводородов [105, 165]. В данной работе была сопоставлена активность катализаторов на основе никеля и никель-медного сплава. Выбор меди в качестве промотирующей добавки был обусловлен рядом причин. Во-первых, медь легко смешивается с никелем, образуя сплавы во всём интервале концентраций [166]. Во-вторых, добавление меди к никелевому катализатору способствует увеличению выхода углеродного продукта, а также приводит к изменению структуры углеродных нитей [82, 167].

Результаты исследования показали, что закономерности, характерные для дисперсных систем, также сохраняются в случае синтеза гибридных материалов (рис. 3.13). Так, введение 16 мас.% меди приводит к двукратному увеличению выхода УНВ (с 20 до 40 %) за счёт возрастания времени активной работы катализатора (с 3 до 12 мин). Следует отметить, что в течение первых минут реакции скорость разложения углеводорода оказывается выше в случае монометаллического катализатора (рис. 3.13, кривая 2).

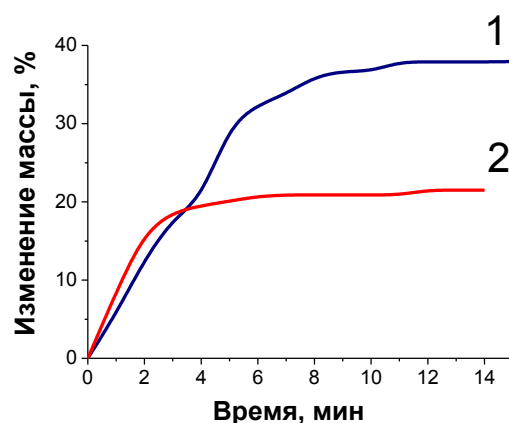


Рисунок 3.13. Кинетические кривые накопления углеродного продукта при разложении C_2 - C_4 -смеси при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ на катализаторах различного состава:

1 – 2.5 мас.% (Ni-Cu)/УМВ (Ni:Cu = 84:16); 2 – 2.5 мас.% Ni/УМВ.

Полученный результат объясняется тем, что добавка неактивной меди приводит к образованию никель-медного сплава, в котором медь обогащает поверхность частиц катализатора, стабилизируя его работу за счёт снижения коксогенной способности (закоксовывание активной частицы катализатора) [168]. Как следствие, с одной стороны, происходит увеличение времени активной работы катализатора за счёт уменьшения закоксовывания. С другой стороны, скорость реакции замедляется, что вызвано уменьшением доли доступного активного компонента (никеля) при разбавлении медью.

Данные РФА представлены на рисунке 3.14. Отдельные рефлексy, относящиеся к меди, отсутствуют, металлическая фаза имеет ГЦК решётку с параметром ячейки $a = 3.535\text{ \AA}$. По экспериментальным корреляциям параметра ячейки и состава никель-медного сплава, представленным в работе [169], можно заключить, что полученный образец приблизительно соответствует твёрдому раствору состава $Ni_{0.85}Cu_{0.15}$. Полученное значение близко к расчётному составу катализатора ($Ni_{0.86}Cu_{0.14}$).

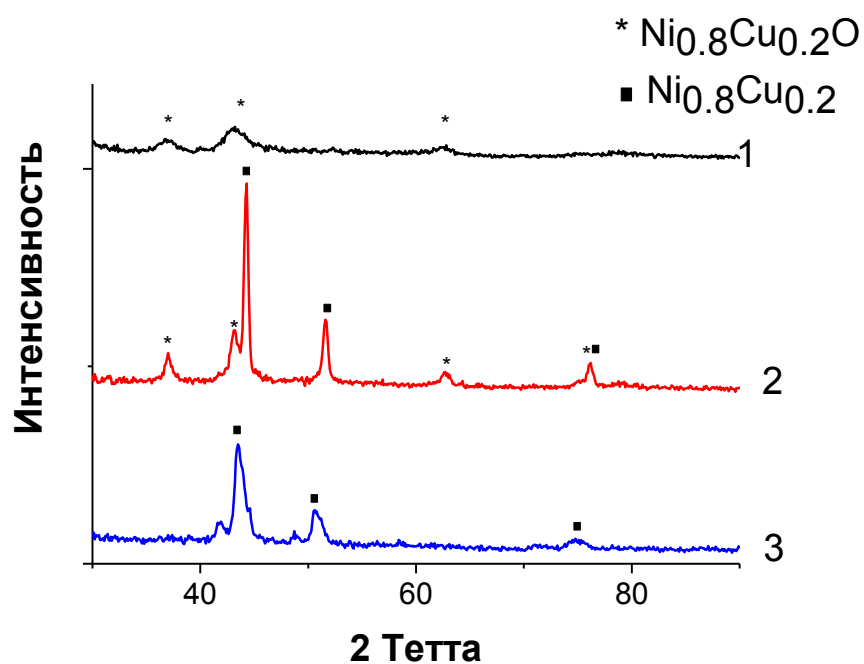


Рисунок 3.14. Данные РФА для образцов:

1 – NiO-CuO/УМВ после разложения нитрата (350 °C); 2 – 5 мас.%(Ni-Cu)/УМВ (восстановление в H₂, 15 мин, 600 °C); 3 – 5 мас.%(Ni-Cu)/УМВ (этилен, 2 мин, 600 °C).

Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА, представлены в таблице 3.5. Показано, что значения ОКР восстановленных и обработанных в этилене металлических частиц (73 и 30 нм) превышают таковые, полученные для оксидной фазы (12 нм), что также наблюдалось для монометаллических частиц (Ni).

Таблица 3.5. Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА

№	Образец	Фаза	ОКР, нм
1	NiO-CuO/УМВ	NiO-CuO	12
2	5 мас.%(Ni-Cu)/УМВ	Ni _{0.85} Cu _{0.15}	73
		NiO-CuO	36
3	5 мас.%(Ni-Cu)/УМВ (после двух минут реакции с C ₂ H ₄)	Ni _{0.85} Cu _{0.15}	30

Таким образом, показано, что добавление меди в состав катализатора приводит к формированию сплавных никель-медных частиц на поверхности углеродного макроволокна. Использование данной бикомпонентной каталитической системы, где медь выступает в роли стабилизирующей добавки, позволяет двукратно увеличивать максимальный выход углеродного продукта при разложении C_2 - C_4 -смеси.

3.3. Изучение морфологических и текстурных характеристик углерод-углеродных гибридных систем

3.3.1. Влияние выхода на степень покрытия макроволокна

В общем случае, модифицирование макроволокон методом каталитического осаждения углерода позволяет получать гибридные системы, в которых макрокомпонент достаточно равномерно покрыт слоем углеродных нановолокон. Однородность покрытия и толщина слоя УНВ определяются равномерностью нанесения катализатора и выходом углеродного продукта, который в свою очередь зависит от типа разлагаемого УВ-сырья. Так, при разложении C_1 -сырья выход продукта (не более 2 %) оказывается недостаточным для формирования слоя углеродных наноструктур (рис. 3.15). Тем не менее, следует отметить, что поверхность образца после обработки значительным образом модифицируется, по сравнению с исходным волокном.

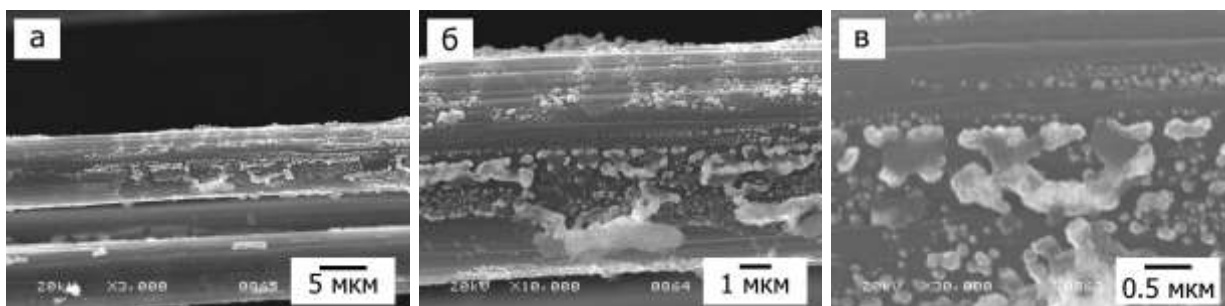


Рисунок 3.15. Снимки РЭМ гибридного образца УНВ/МВ, полученного разложением C_1 -смеси при 600 °С (2.5 мас.% Ni, выход УНВ – 2 %).

Далее при увеличении выхода углеродного продукта до 20 % (например, при разложении C_2 - C_4 -смеси) средняя толщина наноструктурированного слоя составляет порядка 1 мкм (рис. 3.16).

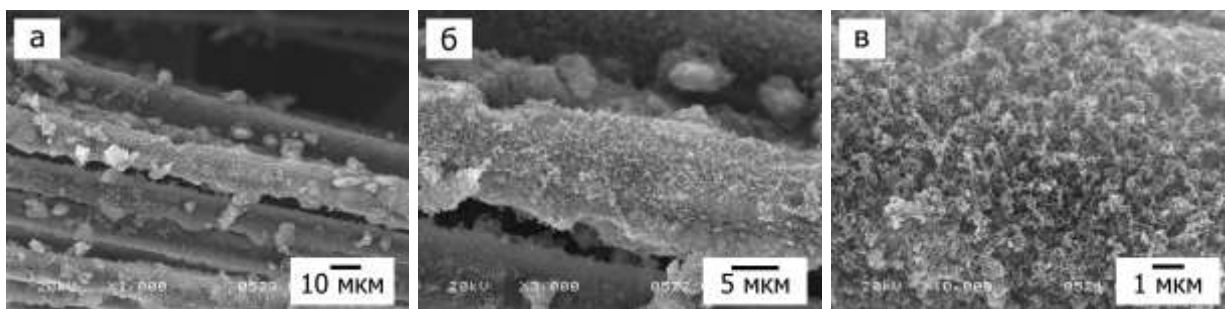


Рисунок 3.16. Снимки РЭМ гибридного образца УНВ/МВ, полученного разложением C_2-C_4 -смеси при 600 °С (2.5 мас.% Ni, выход УНВ – 20 %).

При использовании 1,2-дихлорэтана в качестве предшественника углерода также наблюдалось формирование слоя волокнистых углеродных наноструктур на поверхности макроволокон с толщиной слоя УНВ порядка 2 мкм при выходе продукта 79 % (рисунок 3.17).

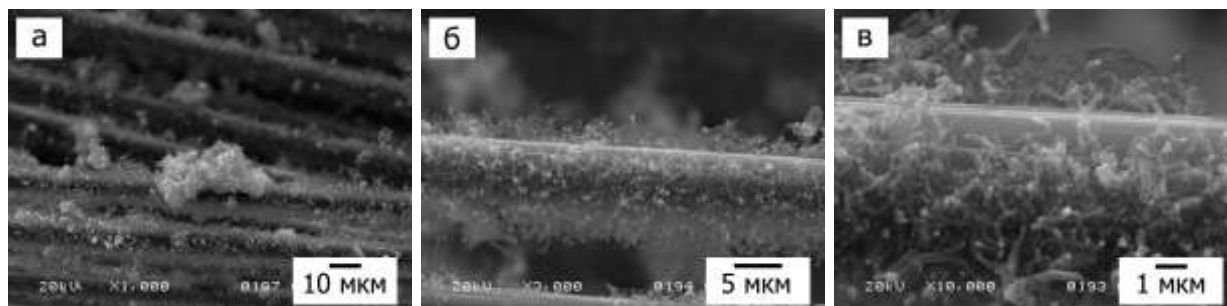


Рисунок 3.17. Снимки РЭМ гибридного образца УНВ/МВ, полученного разложением ДХЭ при 600 °С (2.5 мас.% Ni, реакционная смесь: 7.5 об.% $C_2H_4Cl_2$ и 37.5 об.% H_2 в Ar, выход УНВ – 79 %).

Использование реальных отходов производства винилхлорида (93 мас.% $C_2H_4Cl_2$, остальное – полихлорированные алифатические и циклические углеводороды с массовым содержанием каждого компонента менее 0.5 %) также позволяет получать гибридные материалы с высоким выходом углеродного продукта (200 %). При этом толщина слоя УНВ превысила 15 мкм, что в три раза больше диаметра исходных макроволокон. Из данных РЭМ видно, что модифицированные волокна, с одной стороны, представляют собой довольно плотно упакованный материал, но в то же время при большем увеличении следует, что сами углеродные наноструктуры характеризуются высокой степенью

неоднородности и дефектности (рис. 3.18 б, в). В данном случае, сложно говорить о поверхностном модифицировании волокон, поскольку очевидно, что полученный материал представляет собой углерод-углеродный композит, в котором в роли каркаса выступают углеродные макроволокна.

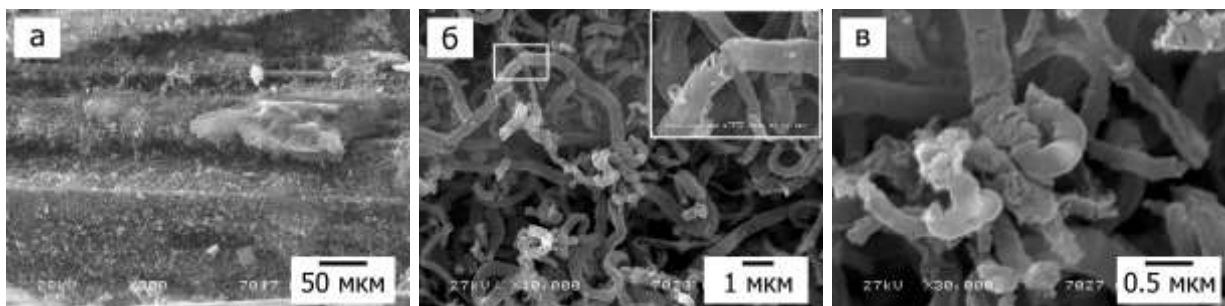


Рисунок 3.18. Снимки РЭМ углерод-углеродной гибридной системы, 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ (отходы производства поливинилхлорид мономера, 30 мин, 600 °С, выход УНВ – 200 %).

Итак, на основании представленных данных можно выделить несколько уровней модифицирования макроволокон углеродными нановолокнами:

1. При выходе продукта ~ 2 % происходит лишь поверхностное модифицирование макроволокна (отсутствие видимого слоя УНВ);
2. При увеличении выхода до 50 – 70 % можно говорить о наноструктурировании поверхности (толщина слоя УНВ до 2 мкм);
3. При выходе продукта порядка 200 % и более происходит формирование углерод-углеродного композита (толщина слоя УНВ ~ 15 мкм).

3.3.2. Влияние метода нанесения активного компонента

Сравнение каталитических систем, приготовленных различными методами, показало, что при близком выходе УНВ (~ 20 %) существенным образом различается морфология углеродного слоя. Для образцов, приготовленных нанесением гидроксида никеля и осаждением $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на поверхности, характерно более широкое распределение УНВ по диаметру в диапазоне от 20 до 600 нм (рис. 3.19 б, в), в то время как образцы, полученные пропиткой, характеризуются более однородным покрытием с диаметром УНВ 20 – 100 нм (рис. 3.19 а).

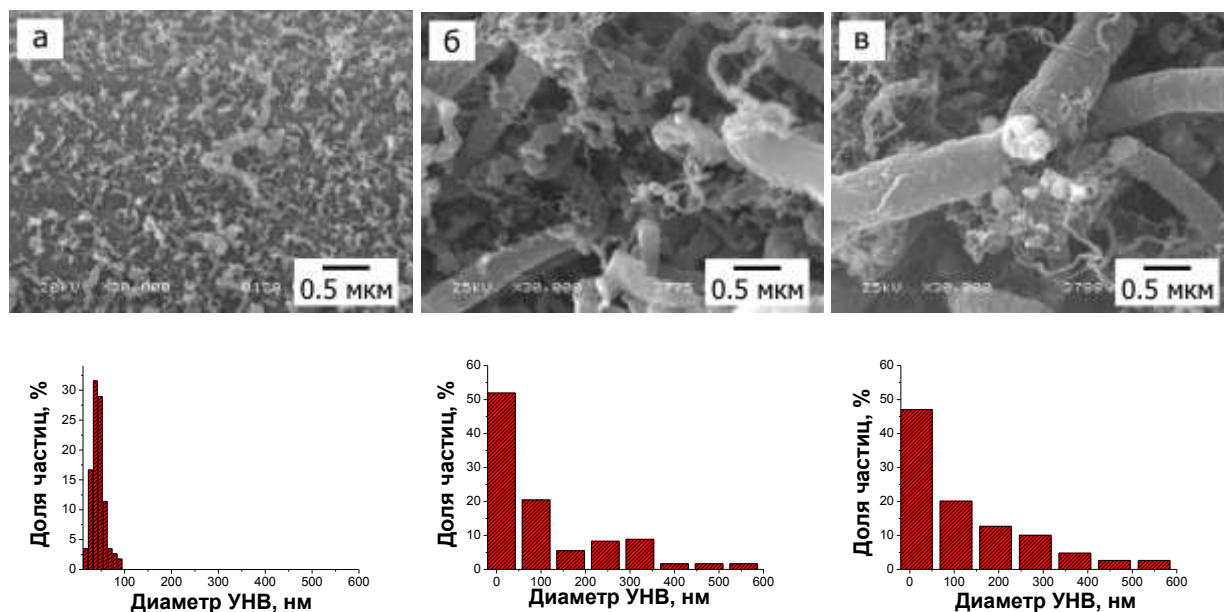


Рисунок 3.19. Влияние метода нанесения активного компонента на морфологию УНВ и распределение нитей по диаметру (C_2H_4 , 600 °C, выход УВН ~ 20 %), предшественник катализатора: *а* – пропитка $Ni(NO_3)_2$; *б* – нанесение $Ni(OH)_2$; *в* – осаждение $Ni(OH)_2$ на поверхности макроволокна.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, углеродные нити, представленные на рис. 3.19 (*б, в*), характеризуются высокодефектной упаковкой графеновых слоёв (рис. 3.20). Такие структуры в литературе носят название сегментированных и, как правило, характеризуются развитой удельной поверхностью [170, 171].

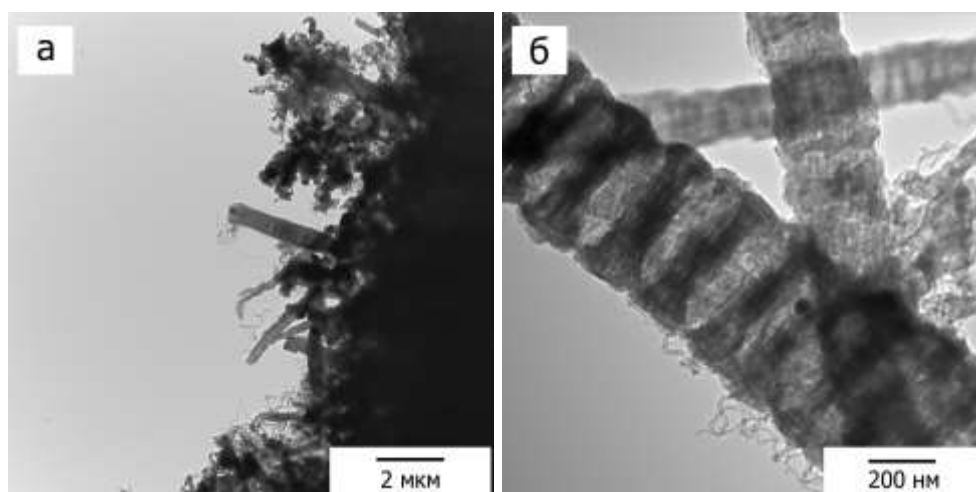


Рисунок 3.20. Микроснимки ПЭМ для образца 2.5 мас.%Ni/УМВ (осаждение $Ni(OH)_2$ на поверхности, этилен, 600 °C)

Таким образом, метод нанесения катализатора оказывает существенное влияние на морфологические характеристики образующегося слоя углеродных наноструктур. Из полученных данных следует, что использование пропитки раствором нитрата никеля позволяет получать более однородные и тонкие углеродные нановолокна ($d_{\text{УНВ}} = 20 \div 100$ нм), в отличие от нанесения гидроксида никеля или его осаждения на поверхность МВ ($d_{\text{УНВ}} 20 \div 600$ нм). В последних двух случаях нити большого диаметра ($d_{\text{УНВ}} = 300 - 600$ нм) характеризуются сегментированной структурой.

3.3.3. Типы роста углеродных наноструктур при модифицировании

В литературном обзоре было показано, что существует два типа роста УНВ по механизму карбидного цикла: головной и корневой. Реализация того или иного варианта зависит от нескольких условий, таких как: сила взаимодействия «металл – носитель», скорость потока и состав реакционной смеси [82, 172].

В ходе изучения модифицированных в C_1 -смеси углеродных волокон с содержанием катализатора 5 – 10 мас.% был обнаружен интересный факт, отражённый на рис. 3.21. Местами на поверхности макроволокон встречаются сравнительно крупные частицы никеля (150 – 250 нм), которые находятся рядом с углублениями. В то же время, из рис. 3.21 б и 3.21 а видно, что на некоторых металлических частицах отмечается наличие углеродного продукта. Вероятно, подобный эффект возникает в результате протекания двух процессов: 1) частицы мигрируют по поверхности волокна, как бы «перерабатывая» поверхностный слой углерода (травление поверхности); 2) частицы обладают каталитической активностью в реакции разложения углеводорода (рост УНВ по МКЦ).

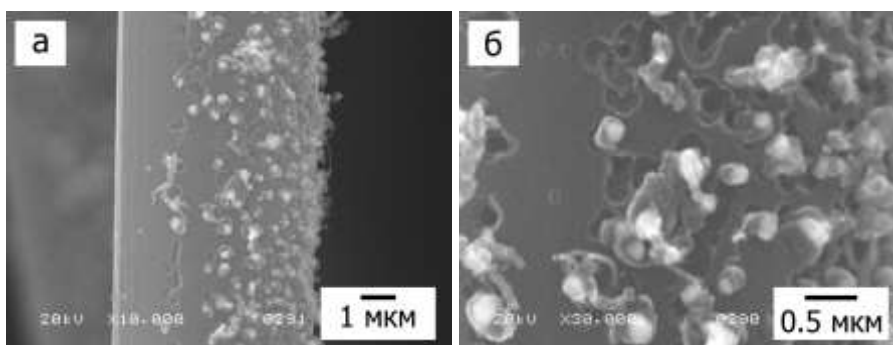


Рисунок 3.21. Данные РЭМ для поверхности модифицированных УМВ 10 мас.%Ni/УМВ (600 °С, C_1 -смесь).

Анализ литературных данных показывает, что, действительно, при выбранных условиях (600 °С, УМВ) может происходить процесс эрозии углеродного носителя, катализируемый крупными металлическими частицами (~ 200 – 300 нм) [112, 123]. При этом в ходе травления поверхности образования углеродных отложений не наблюдается. В то же время, данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают присутствие наноструктурированного углерода на поверхности углеродного волокна (рис. 3.22 а). Из рисунка видно, что на частице с диаметром ~100 нм происходит образование УНВ, что свидетельствует о реализации корневого типа роста нановолокна. Таким образом, при выполнении модифицирования углеродного волокна в среде метана происходит рост УНВ по корневому механизму МКЦ.

Важно отметить, что в настоящей работе подобные эффекты не наблюдались при разложении других углеводородов. Данные ПЭМ для различных систем подтверждают, что образование УНВ происходит с отрывом каталитической частицы от поверхности макроволокна (головной тип роста углеродной нити по МКЦ, пример на рис. 3.22 б).

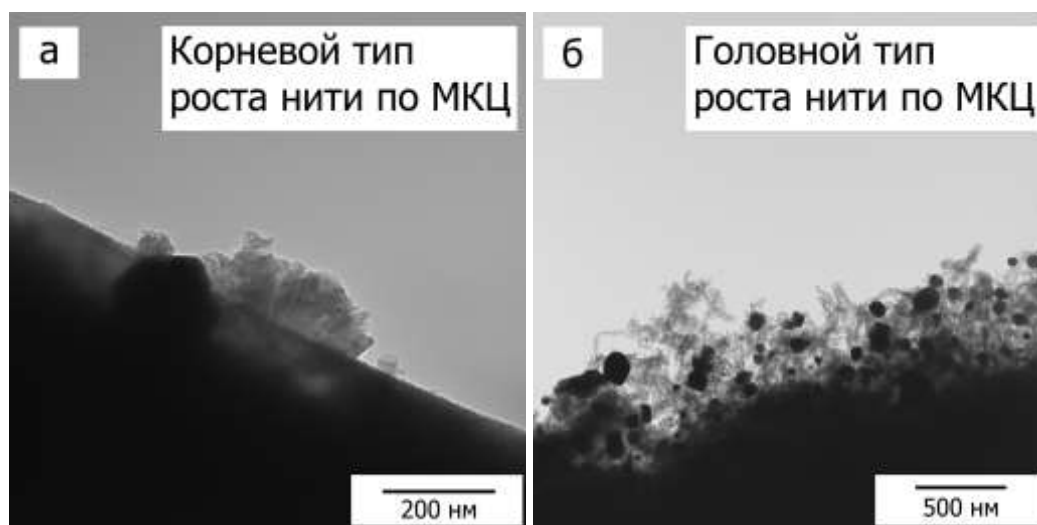


Рисунок 3.22. Снимки ПЭМ углерод-углеродных гибридных систем УНВ/УМВ, полученных при разложении C_1 -смеси (а) и этилена (б) на никелевом катализаторе (600 °С).

В разделе 3.2. было показано, что в определённый момент на кинетической кривой фиксируется прекращение активной работы катализатора (дезактивация).

Исследование образцов методом ПЭМ после кинетических экспериментов позволяет предположить, что дезактивация катализатора происходит вследствие инкапсулирования активных частиц слоем аморфных углеродных отложений (рис. 3.23 а).

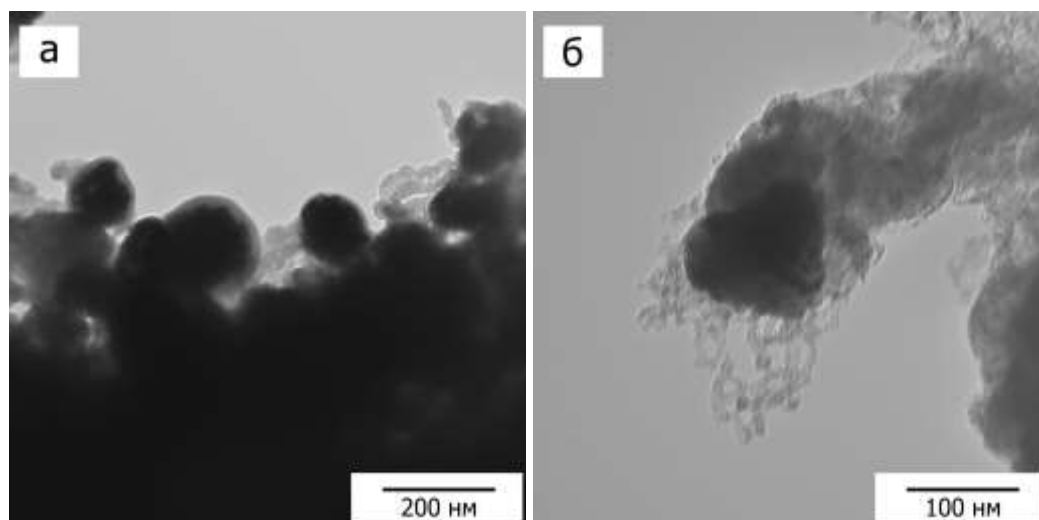


Рисунок 3.23. Снимок ПЭМ гибридных образцов УНВ/МВ, полученных
а – разложением C_2-C_4 -смеси при 700 °С (2.5 мас.% Ni, выход УНВ – 20 %);
б – разложением C_2H_4 при 600 °С (5 мас.% Co-Cu, выход УНВ – 6 %).

В случае бикомпоненных каталитических систем (пример на рис. 3.23 б) дополнительно наблюдается явление диспергирования активной частицы, что также приводит к последующей дезактивации более мелких частиц. Как правило, обнаруженный эффект характерен для никель-медных систем [173], однако в данной работе он наиболее ярко проявился при использовании кобальт-медного катализатора (глава 4, рис. 4.17).

На основании представленных данных можно сделать заключение о том, что тип роста углеродных наноструктур на углеродном волокне зависит как от размера активной частицы, так и от состава разлагаемого УВ-сырья. Дезактивация катализатора происходит в результате блокировки поверхности активной частицы аморфным углеродом.

3.3.4. Влияние состава катализатора и реакционной смеси на структурный тип УНВ

В разделе 3.2 обсуждалось, что использование различных углеводородов приводит к формированию углеродных нановолокон разного структурного типа. Исследования методом ПЭМ показали, что в результате разложения этилена и паров дихлорэтана на никелевом катализаторе, нанесённом пропиткой по влагоёмкости, в основном образуются разупорядоченные нити так называемого перистого типа (рис. 3.24).

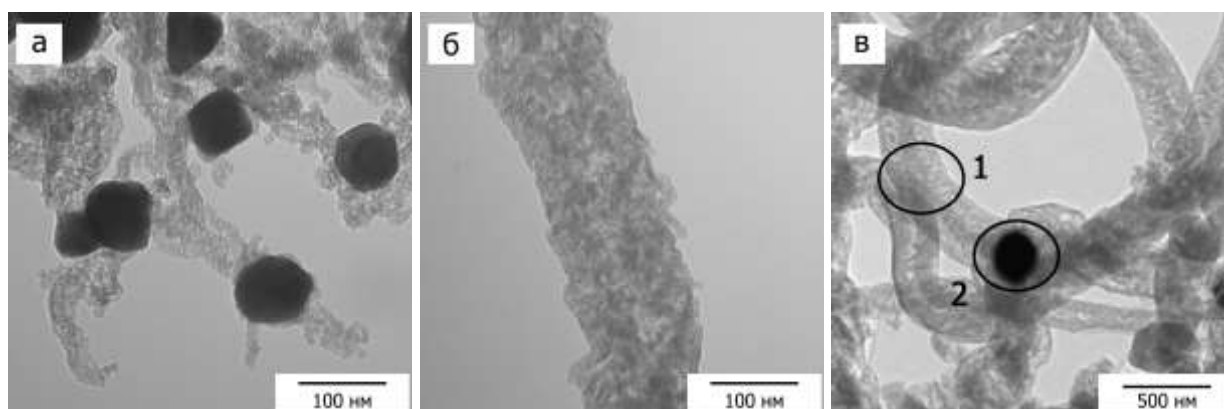


Рисунок 3.24. Структура углеродных нановолокон, полученных разложением различного УВ-сырья на образце 2.5%Ni/УНВ/УМВ: *а* – этилен, 600 °С; *б, в* – реакционная смесь: 7.5 об.% C₂H₄Cl₂ и 37.5 об.% H₂ в Ar, 600 °С.

Средний диаметр полученных углеродных нитей составляет порядка 70 и 200 нм, в зависимости от типа УВ-сырья. В то же время, данные ЭДС анализа показали, что при разложении C₂H₄Cl₂ углеродные нити содержат ~ 1 % (ат.) хлора (табл. 3.6).

Таблица 3.6. Данные ЭДС анализа для образца 2.5%Ni/УНВ/УМВ, полученного разложением ДХЭ (реакционная смесь: 7.5 об.% C₂H₄Cl₂ и 37.5 об.% H₂ в аргоне, 600 °С), рис. 3.24 *в*

Зона	Содержание элементов, ат. %		
	C	Ni	Cl
1	99.1	-	0.9
2	3.7	95.2	1.1

Разложение C_2 - C_4 -смеси (бытовой газ) при варьировании температуры и состава катализатора приводит к получению УНВ с иными структурными характеристиками. Так, при температуре 550 °С на образце 2.5 мас.% Ni/УМВ образуются как перистые волокна с диаметром активных частиц катализатора 70 ± 20 нм, так и более тонкие структуры (рис. 3.25).

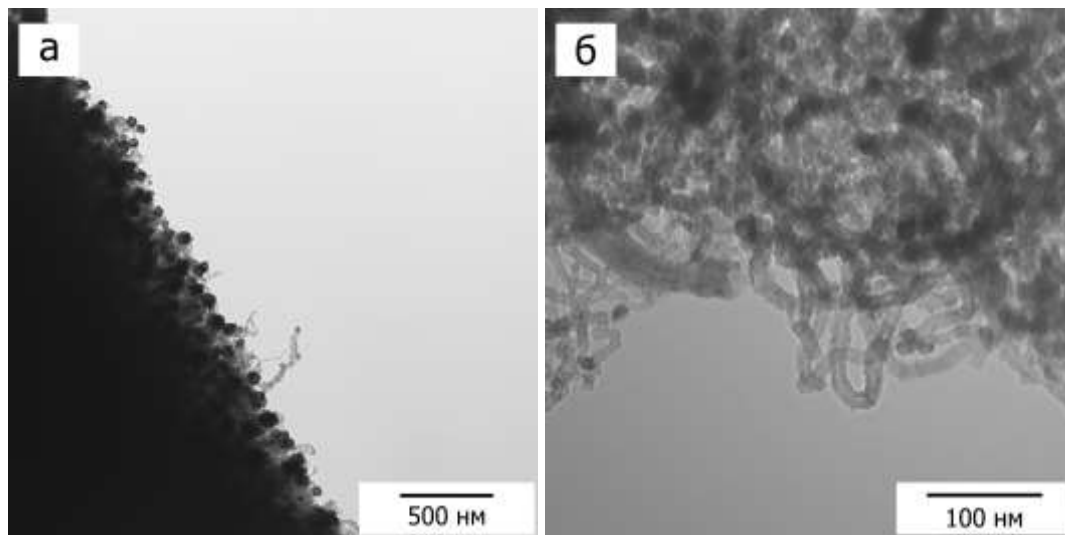


Рисунок 3.25. Морфология наноструктурированного слоя, полученного разложением C_2 - C_4 -смеси на поверхности углеродного макроволокна (2.5 мас.%Ni, 550 °С). Данные ПЭМ.

Из рисунка 3.25 следует, что в данных условиях на малых частицах катализатора (до 20 нм) формируются углеродные нити со структурой, близкой к коаксиально-конической.

На никель-медном катализаторе при тех же самых условиях реакции (C_2 - C_4 -смесь, 550 °С) были обнаружены углеродные нити перистой структуры (рис. 3.26). Средний диаметр нитей лежит в диапазоне 60 ± 30 нм.

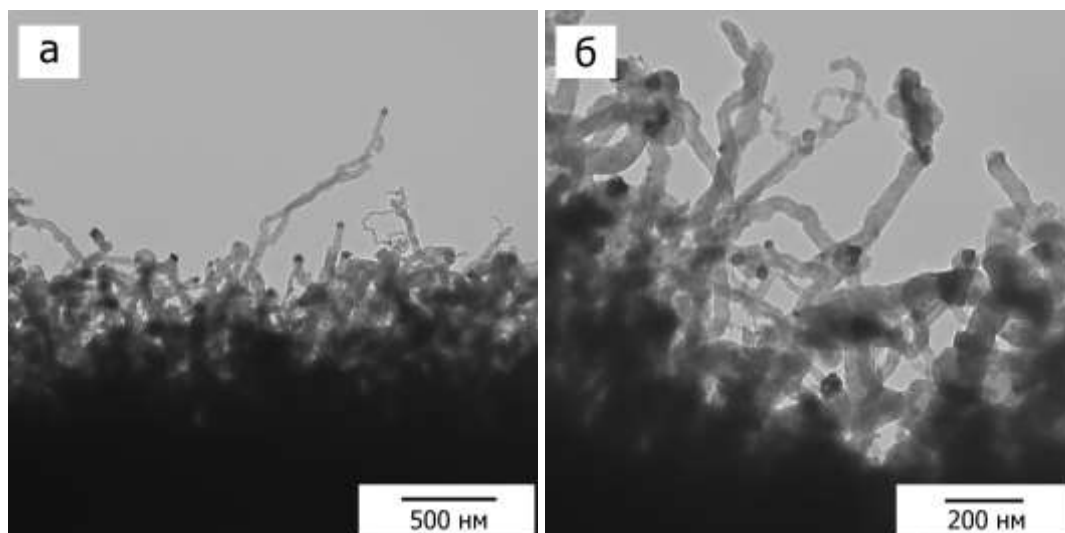


Рисунок 3.26. Морфология УНВ, полученных разложением C_2-C_4 -смеси на поверхности углеродного макроволокна (2.5 мас.%Ni-Cu, 550 °C). Данные ПЭМ.

При повышении температуры реакции до 700 °C наблюдается появление Ni-Cu-частиц катализатора с достаточно чёткой огранкой (рис. 3.27 а).

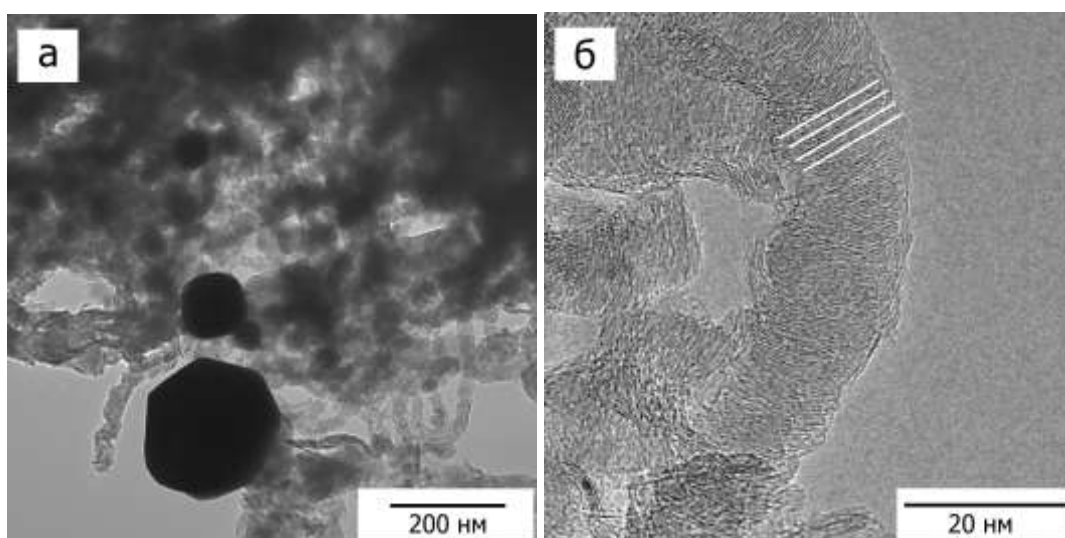


Рисунок 3.27. Морфология УНВ, полученных разложением C_2-C_4 -смеси на поверхности макроволокна (2.5 мас.%Ni-Cu, 700 °C).

Следует отметить, что разложение C_2-C_4 -смеси приводит к образованию нановолокон со структурой, близкой к стопчатой. Справа можно видеть переходное состояние между стопчатой и перистой структурой углеродных нитей (рис. 3.27 б).

Описанные выше образцы были охарактеризованы спектроскопией комбинационного рассеяния (рис. 3.28, 3.29), которая является мощным инструментом в определении степени дефектности углеродных наноструктур и позволяет судить об изменениях, происходящих во всём объёме исследованного материала [105]. Особое внимание в спектрах обычно уделяют 2 модам – D (~ 1352 см^{-1}) и G (~ 1582 см^{-1}). Для исходного образца углеродных макроволокон в спектре комбинационного рассеяния первого порядка, представленного на рис. 3.28 (спектр 1), наблюдаются интенсивная G мода на 1593 см^{-1} , соответствующая разрешённым колебаниям E_{2g} гексагональной решётки графита [174] и D-мода (колебания A_{1g}) на 1366 см^{-1} , запрещённая в идеальной sp^2 -структуре, но проявляющаяся при её нарушениях: края кристаллитов графена, дефекты в его структуре [175, 176]. Спектр рассеяния второго порядка не разрешён. Исходя из соотношения $I_D/I_G \sim C_\lambda \cdot La^2$, где La – размер кристаллита и $C_\lambda \sim 0.0055$, характерные значения размеров кластеров составляют $La \sim 12$ Å [176, 177]. Соотношение интенсивностей D и G мод (I_D/I_G) позволяет судить о степени упорядоченности углеродного материала. Для указанного соотношения, чем выше значение, тем выше степень графитизации структуры [176].

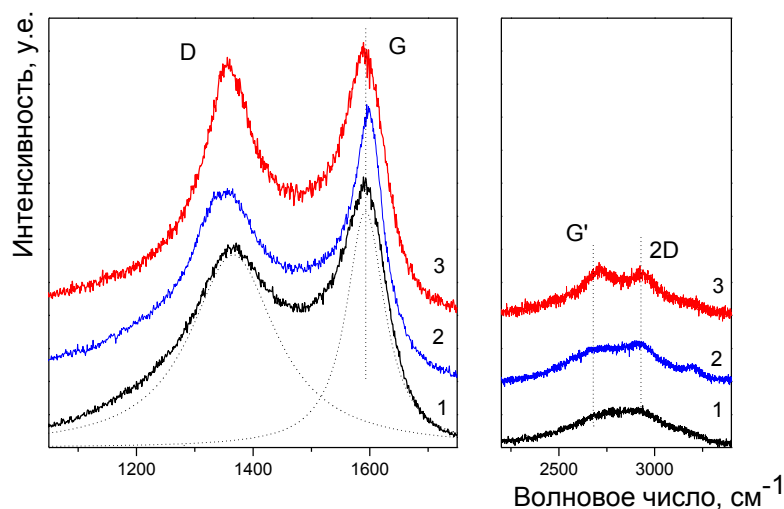


Рисунок 3.28. КР-спектр образцов: 1 – исходного углеродного волокна; 2 – 2.5 мас.%Ni/УНВ/МВ (выход УНВ – 15 %); 3 – 2.5 мас.%(Ni-Cu)/УНВ/МВ (выход УНВ – 20 %).

Условия получения гибридных материалов: C_2 - C_4 -смесь, 550 °C.

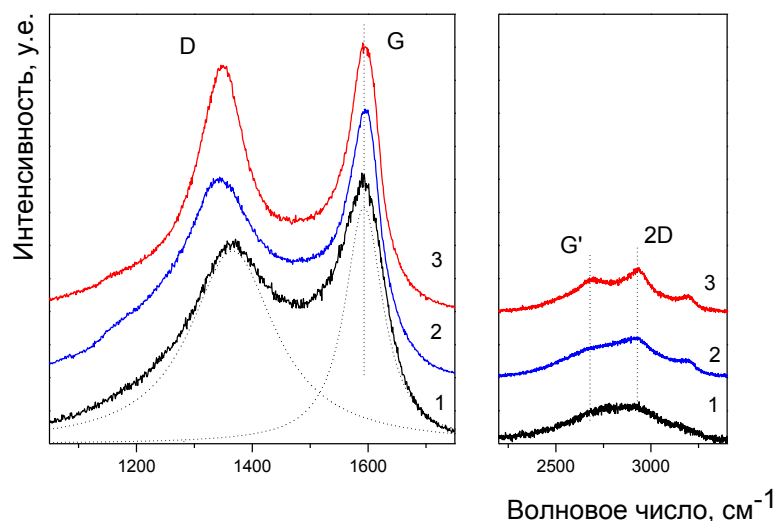


Рисунок 3.29. КР-спектр образцов: 1 – исходного углеродного волокна; 2 – 2.5 мас. %Ni/УНВ/УМВ (выход УНВ – 15 %); 3 – 2.5 мас. %(Ni-Cu)/УНВ/УМВ (выход УНВ – 20 %).

Условия получения гибридных материалов: C₂-C₄ смесь, 700 °С.

Из представленных спектров можно сделать вывод, что при обоих значениях температуры (550 °С и 700 °С) наибольшей степенью окристаллизованности обладают гибридные материалы, полученные с использованием никеля в качестве катализатора, на что указывает проявление структуры в спектре рассеяния второго порядка (2500 – 3000 см⁻¹) и изменение соотношения I_D/I_G (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Соотношение интенсивностей D и G мод спектров комбинационного рассеяния гибридных материалов.

№	Образец	T _{реакции} , °С	УВ-сырьё	Выход УНВ, %	I _D /I _G
1	исходное волокно (МВ)	-	-	-	0.82
2	2.5 мас. %Ni/УНВ/МВ	550	C ₂ -C ₄ смесь	15	0.96
3	2.5 мас. %(Ni-Cu)/УНВ/МВ			20	0.74
4	2.5 мас. %Ni/УНВ/МВ	600	C ₂ H ₄	40	0.63
5	2.5 мас. %Ni/УНВ/МВ	700	C ₂ -C ₄ смесь	20	0.96
6	2.5 мас. %(Ni-Cu)/УНВ/МВ			40	0.77

Поскольку после обработки в условиях реакции исходное волокно и слой наноструктур не отделялись, то по спектрам КР можно лишь качественно оценить характеристики образцов. Значения соотношения I_D/I_G показывают, что большей степенью упорядоченности характеризуются образцы 2.5 мас.%Ni/УНВ/МВ, полученные из C_2 - C_4 -смеси (увеличение I_D/I_G с 0.82 до 0.96). Наименее упорядочены структуры в образце 2.5 мас.%Ni/УНВ/МВ, синтезированном при разложении этилена ($I_D/I_G = 0.63$). Полученный результат согласуется с данными просвечивающей микроскопии, выявившими образование разупорядоченных углеродных структур в образце 2.5 мас.%Ni/УНВ/МВ (этилен, 600 °C).

Таким образом, можно сделать заключение, о влиянии наноструктурирования на степень упорядоченности углеродного материала. Наибольшей степенью окристаллизованности характеризуются образцы 2.5 мас.%Ni/УНВ/МВ, полученные при разложении C_2 - C_4 -смеси. При этом изменение как типа углеродного предшественника (с C_2 - C_4 -смеси на этилен), так и состава катализатора (введение меди) приводит к увеличению степени дефектности углерода в гибридных материалах. Иными словами, согласно полученным результатам, условия реакции, ведущие к высокой скорости разложения УВ, связаны с увеличением степени дефектности УНВ.

3.3.5. Текстульные характеристики углерод-углеродных гибридных систем

Как было отмечено выше, исходные углеродные макроволокна имеют сравнительно гладкую поверхность, удельная площадь которой близка к геометрической поверхности ($S_{БЭТ} = 0.3 \text{ м}^2/\text{г}$). Расчёт удельной поверхности углеродных макроволокон УНК-М 5000, основанный на приближении, что отдельно взятый филамент пучка представляет собой правильный цилиндр с определённой высотой и диаметром показал, что значение удельной поверхности составляет $0.3 \pm 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$, что совпадает с данными, полученными методом БЭТ (Приложение 2).

Изучение полученных образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что выполнение модифицирования оказывает существенное влияние на текстурные характеристики гибридных материалов (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Текстурные характеристики образцов УНВ/МВ, вычисленные методом БЭТ на основании данных изотерм адсорбции азота (содержание катализатора 2.5 мас.%)

№	Образец	Метод нанесения АК	УВ-сырьё	T, °C	Y _{УНВ} , %	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , Å	S _{БЭТ} , м ² /г _{УНВ}
1	УМВ	-				0.3	-		
2	Ni/УМВ	пропитка Ni(NO ₃) ₂	C ₂ H ₄	600	24	25	0.05	155	130
3		Нанесение Ni(OH) ₂			24	21	0.05	96	110
4		осаждение Ni(OH) ₂ поверхности			21	84	0.18	87	485
5		пропитка Ni(NO ₃) ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂		79	30	0.03	123	70
6	Ni-Cu/УМВ	пропитка Ni(NO ₃) ₂ и Cu(NO ₃) ₂	C ₂ -C ₄ -смесь	700	19	6	0.04	192	120

Так, по сравнению с исходным образцом, удельная поверхность гибридных материалов после модифицирования возрастает на порядки (от 10 до 250 раз). Полученный результат сопоставим с литературными данными по гибридным материалам, увеличение удельной поверхности для которых составляет от 3 до 100 раз, в зависимости от выхода продукта [119, 133].

Если предположить, что возрастание величины удельной поверхности макроволокон обеспечивается за счёт выращенных углеродных наноструктур, то можно пересчитать величины S_{БЭТ} для УНВ. Полученные значения для углеродных

нановолокон позволяют произвести сравнение с данными для дисперсных УНВ (последний столбец таблицы 3.8).

Видно, что данные полученные для образцов гибридных систем хорошо согласуются с литературными, где значения поверхности дисперсных УНВ лежат в диапазоне $86 - 400 \text{ м}^2/\text{г}_{\text{УНВ}}$ [159, 178].

Следует отметить, что образец, полученный из этилена при нанесении катализатора осаждением гидроксида никеля на поверхности (строка 4), характеризуется наиболее развитой удельной поверхностью ($485 \text{ м}^2/\text{г}_{\text{УНВ}}$). Полученный результат согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии, на основании которых был сделан вывод о том, что углеродные наноструктуры состоят из графеновых слоёв с высокодефектной упаковкой (рис. 3.20).

Таким образом, разработанный метод модифицирования углеродных макроволокон позволяет получать гибридные материалы с развитой удельной поверхностью (до $80 \text{ м}^2/\text{г}$). Возрастание $S_{\text{БЭТ}}$ составляет от 60 до 260 раз в зависимости от условий получения образца.

3.4. Апробация метода для модифицирования различных изделий на основе углеродной фибры

С точки зрения возможного использования технологии в производстве важным фактором является применимость предложенной методики к различным продуктам и изделиям на основе УМВ. Для дальнейшего исследования были выбраны различные типы изделий из углеродных макроволокон: углеродные нити (длиной до 1 м) и двумерная структура из переплетённых углеродных волокон (углеродная ткань плотного плетения). Из результатов проведённых экспериментов следует, что основные закономерности процесса модифицирования макроволокон сохраняются при обработке различных изделий из УМВ: наиболее коксогенным сырьём является этилен; добавление меди в состав катализатора позволяет увеличивать выход углеродного продукта (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Влияние типа катализатора, состава УВ-сырья и температуры процесса модифицирования углеродных макроволокон на максимальный выход углеродного продукта. Катализатор нанесён пропиткой по влагоёмкости водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Материал	Катализатор	УВ-сырьё	T, °C	Y _{УНВ} , %
УКН-М 1200, нить	0.5% Ni	Этилен	600	120
	2.5% Ni	Этилен	600	270
	2.5% ($\text{Ni}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}$)	Этилен	600	290
		Бытовой газ	700	40
		Метан	500	10
Углеродная ткань	2.5% Ni	Этилен	600	40

*Y_{УНВ} – выход углеродного продукта

Результаты исследования образцов УНВ/МВ методом РЭМ показали, что при модифицировании углеродной нити углеродные нановолокна достаточно равномерно покрывают поверхность макроволокон (рис. 3.30). Выводы были сделаны на основании результатов исследования различных областей модифицированного образца.

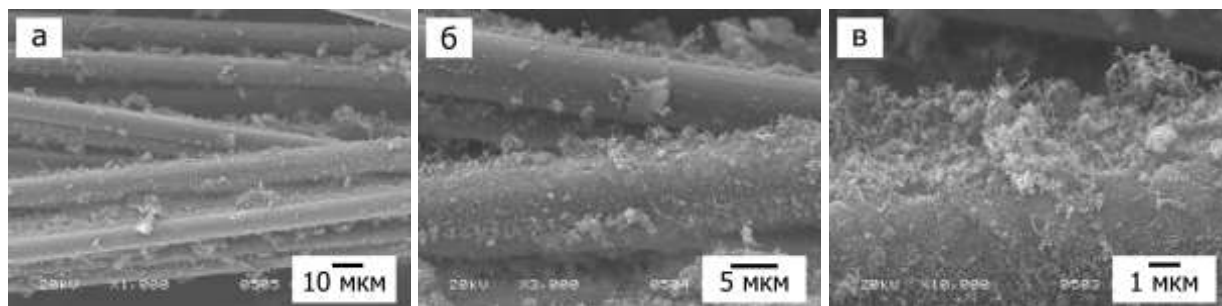


Рисунок 3.30. Снимки РЭМ модифицированной углеродной нити (2.5 мас.%Ni-Cu, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -смесь, 700 °C, выход УНВ – 40 %).

Интересные результаты были получены при модифицировании углеродной ткани плотного плетения. После обработки ткань перестала быть эластичной. На снимках РЭМ видно, что пучки волокон крепко сплелись в месте пересечений. Снимки модифицированного образца ткани представлены на рисунке 3.31.

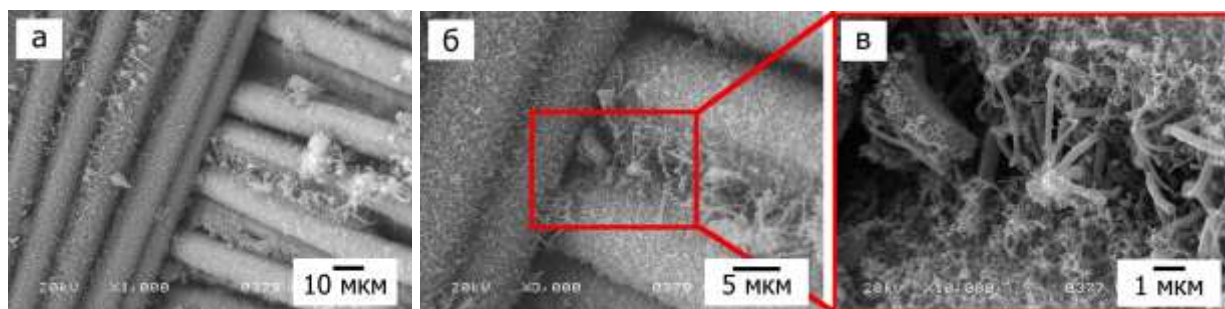


Рисунок 3.31. Снимки РЭМ модифицированной углеродной ткани (2.5 мас.%Ni, этилен, 600 °С, выход УНВ – 78 %). Место сплетения пучков волокон.

На рисунке 3.31 видно, что волокна ткани из одного пучка стали связаны углеродными нитями. Справа на рисунке можно наблюдать место сцепления двух отдельных филаментов.

Исследование методом РЭМ филаментов, взятых из объёма модифицированной ткани (рис. 3.32), показало, что модифицирование углеродной ткани происходит не только на внешней поверхности, но также в объёме изделия, что свидетельствует о равной доступности всех каталитических частиц, нанесённых на ткань.

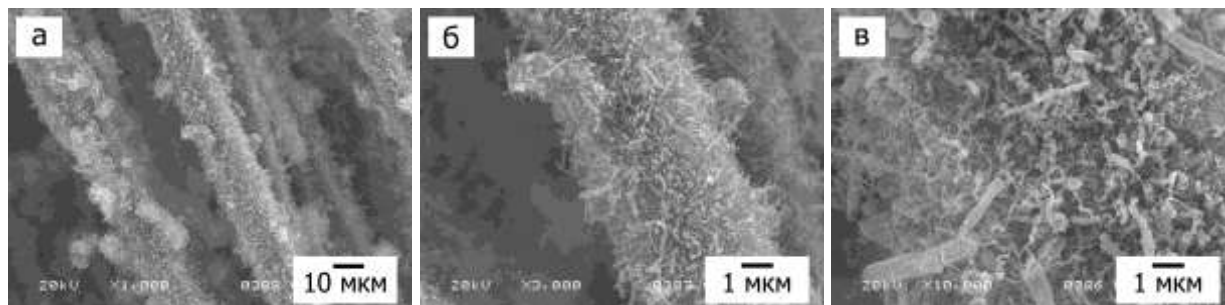


Рисунок 3.32. Снимки РЭМ модифицированной углеродной ткани (2.5 мас.%Ni, этилен, 600 °С, выход УНВ – 78 %). Снимок отдельного пучка волокон.

На основании данных РЭМ можно сделать вывод о том, что модификация одного филамента углеродной фибры происходит практически одинаково для всех типов изделий из УМВ, что также подтверждается данными ПЭМ (рис. 3.33).

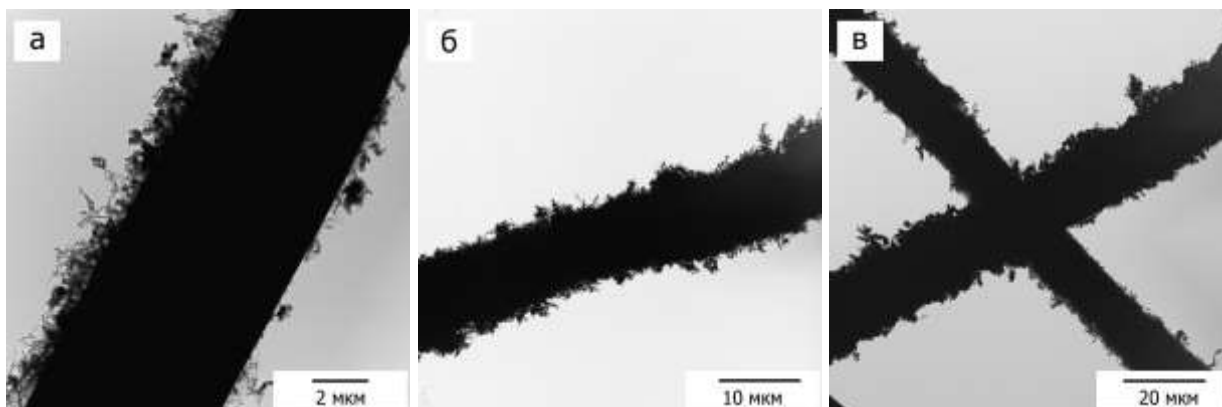


Рисунок 3.33. Данные ПЭМ. Модифицирование различных типов углеродных волокон: *а* – фибра; *б* – нить; *в* – ткань (2.5 мас.%Ni, этилен, 600 °C).

На основе данных ПЭМ была выполнена оценка среднего диаметра активных частиц катализатора. Для случая 2.5 мас.%Ni/УМВ (вне зависимости от вида изделия из углеродного макроволокна) средний диаметр активных частиц составил 70 ± 10 нм (этилен, 600 °C).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что разработанный метод позволяет эффективно проводить модифицирование различных изделий на основе углеродных макроволокон (фибры, нитей и тканей), получая при этом равномерное покрытие углеродными нановолокнами каждого отдельного филамента структуры.

3.5. Разработка метода модифицирования минеральных волокон

3.5.1. Нанесение активного компонента на минеральные волокна

Метод модифицирования, разработанный для углеродных макроволокон, можно рассматривать как достаточно универсальный, и область его применения может быть распространена на другие объекты, обработка которых также представляется перспективной. Разработанная методика была апробирована для модифицирования базальтовых волокон и кремнезёмной ткани. Нитрат никеля наносился пропиткой по влагеёмкости из водного раствора с последующей прокалкой в стандартных условиях (350 °C, 1 час) и активацией в потоке водорода при температуре реакции (600 °C). Данные термогравиметрического анализа образцов с нанесённым нитратом никеля подтвердили, что выбранные условия

термической обработки (350 °C) приводят к формированию оксида никеля на поверхности макроволокон (рис. 3.34). В то же время из данных следует, что базальтовые волокна и кремнезёмная ткань термически стабильны в окислительной среде во всем интервале исследуемых температур (до 600 °C), в отличие от углеродных волокон, для которых потеря стабильности в окислительной атмосфере происходит при 500 °C.

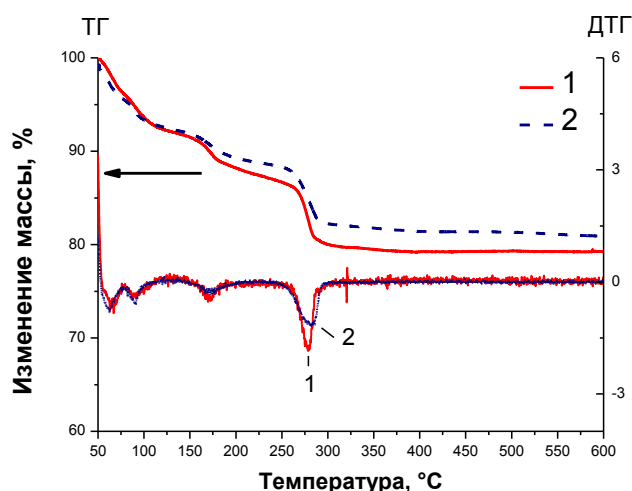


Рисунок 3.34. Данные ТПО для образцов (1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{КЗТ}$ и (2) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{БВ}$ (5 мас.%Ni).

Данные ТПВ подтвердили, что процесс восстановления нанесённого оксида никеля до металлического состояния завершается до температуры 400 °C (рис. 3.35). Из рисунка видно, что кривые восстановления состоят из двух пиков: слабоинтенсивный уширенный пик в районе 200 – 270 °C и узкий интенсивный пик в диапазоне более высоких температур (270 – 400 °C). Как правило, первый пик относят к восстановлению крупных кристаллитов NiO, в то время как второй объясняется восстановлением частиц, более прочно связанных с носителем [179, 180]. Также некоторые исследователи считают, что чем крупнее частицы оксида никеля, тем легче они могут быть восстановлены до металлического состояния [181]. Первый пик наиболее интенсивен для NiO, нанесённого на базальтовое волокно, что может свидетельствовать о бимодальном распределении активных частиц. Видно, что температура, соответствующая максимуму интенсивности,

выше для кремнезёмной ткани, что может быть отнесено к более сильному взаимодействию «металл – носитель» для данной системы.

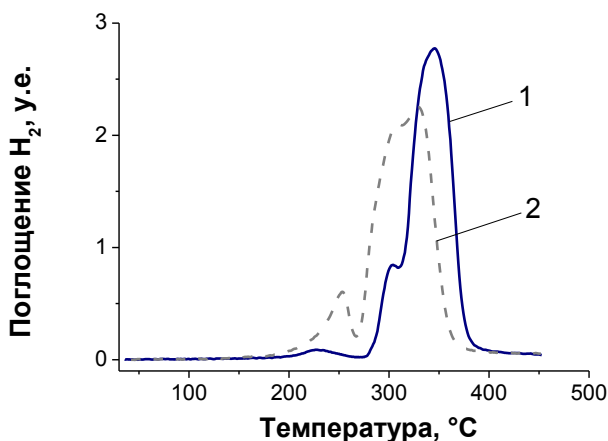


Рисунок 3.35. Данные термогравиметрического анализа в водороде образцов (1) NiO/КЗТ и (2) NiO/БВ (5 мас. %Ni). у.е. – (моль $H_2/\Gamma \cdot c$) $\cdot 10^6$

Из данных ПЭМ для макроволокон, содержащих активированный катализатор (2.5 мас. % металлического Ni, восстановление в водороде), следует, что металлический никель равномерно распределён по поверхности волокна (рис. 3.36).

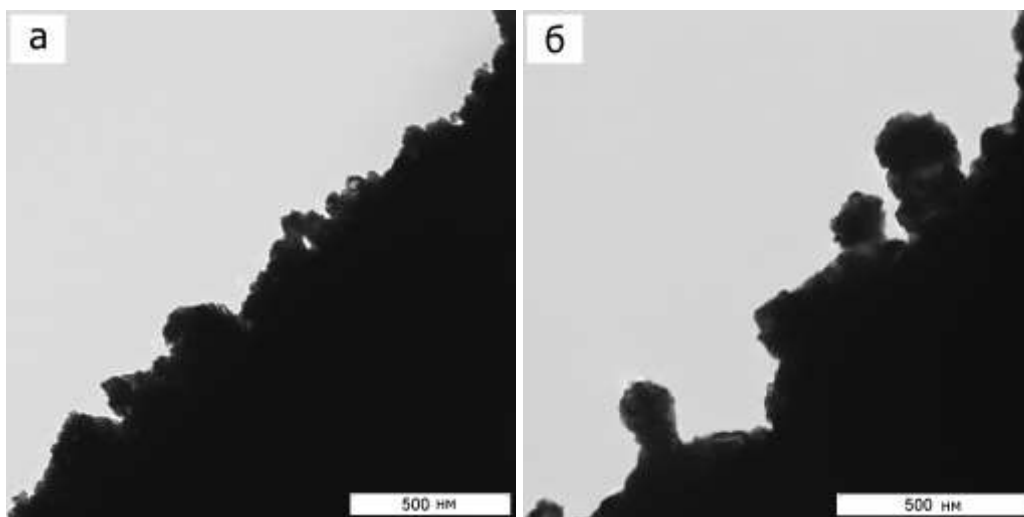


Рисунок 3.36. Микрофотографии ПЭМ образцов макроволокон, содержащих нанесённые частицы Ni (2.5 мас. %): *а* – базальтовое волокно (50 % SiO_2);
б – волокно, взятое из объёма стеклоткани (100 % SiO_2).

Видно, что на базальтовом волокне (рис. 3.36) встречаются как сравнительно небольшие (40 – 80 нм), так и более крупные частицы (~200 нм), что коррелирует с результатами ТПВ-исследования. В то же время, на поверхности кремнезёмной ткани присутствуют лишь крупные агломераты никеля (110 – 120 нм).

Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что имеет место разница в силе взаимодействия «металл – носитель» для базальтового волокна и кремнезёмной ткани.

3.5.2. Особенности разложения углеводородного сырья на минеральных волокнах

На следующем этапе были изучены кинетические закономерности процесса модифицирования минеральных волокон в реакции разложения этилена и 1,2-дихлорэтана. Кинетические испытания показали, что выход углеродного продукта на базальтовом волокне выше, чем на кремнезёмной ткани, вне зависимости от природы углеродного предшественника (рис. 3.37). Максимальный выход продукта, полученный при разложении этилена и 1,2-дихлорэтана, различается на 10 – 20 %. В обоих случаях выход УНВ можно контролировать в достаточно широком диапазоне (до 70 %).

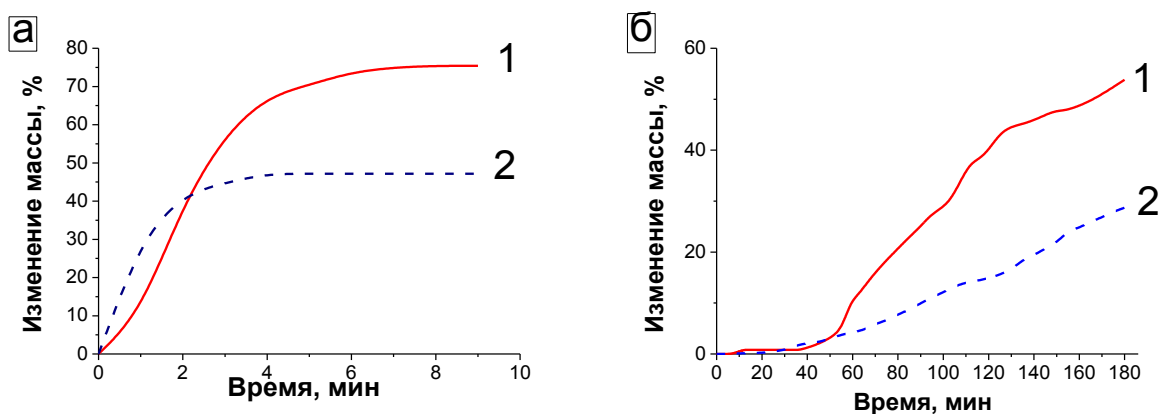


Рисунок 3.37. Кинетика накопления УНВ на поверхности базальтового волокна (1) и кремнезёмной ткани (2) при разложении:

a – этилена, *б* – паров ДХЭ (реакционная смесь: 7.5 об.% $C_2H_4Cl_2$ и 37.5 об.% H_2 в аргоне); 2.5 мас.% Ni, 600 °С.

В разделе 3.3 было показано, что модифицирование углеродного волокна при разложении паров дихлорэтана позволяет достигать выхода УНВ в количестве 79 % (за 30 мин реакции). На данном этапе работы представляло интерес исследовать, каким образом природа макроволокна влияет на выход и морфологию УНВ. Для этого были приготовлены партии образцов УНВ/МВ на основе минеральных волокон и проанализированы *ex-situ*. Характеристики полученных материалов представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Характеристики образцов УНВ/МВ, полученных при разложении ДХЭ (2.5 мас.% Ni/МВ, 7.5 об.% C₂H₄Cl₂, 37.5 об.% H₂ в аргоне, 30 мин, 600 °С).

Тип МВ	Y _{УНВ} , %	h _{УНВ} , мкм	d _{УНВ} , нм
УМВ	79	2	200
БВ	5	-	45
КЗТ	1	-	-

Y_{УНВ} – выход углеродного продукта; h_{УНВ} – толщина слоя УНВ; d_{УНВ} – средний диаметр углеродных нановолокон.

Из таблицы видно, что выход продукта после 30 мин обработки в парах ДХЭ составляет 1 – 5 мас.% для минеральных волокон, что объясняется наличием длительного ИП (рис. 3.37).

Анализ образцов методом РЭМ показал, что по истечении ИП на поверхности БВ и КЗТ формируются зародыши углеродных нитей (рис. 3.38).

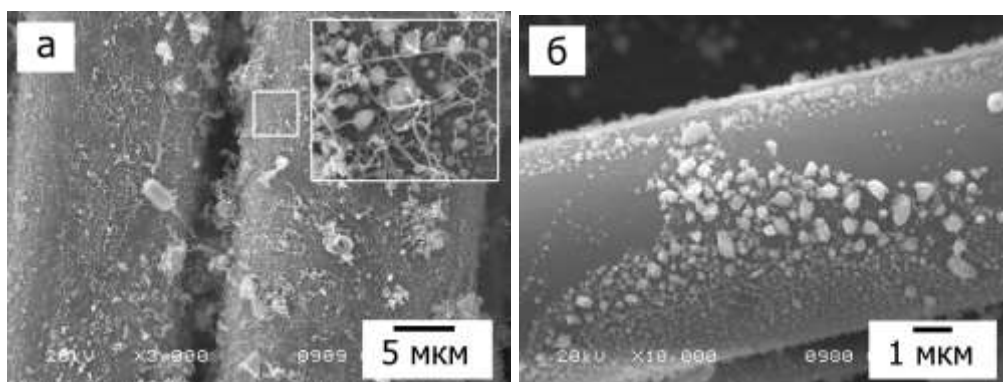


Рисунок 3.38. Микрофотографии РЭМ для образцов: а – БВ; б – КЗТ, модифицированных при 600 °С, 7.5 об.% ДХЭ в аргоне, 30 мин.

На рисунке видно, что на базальтовом волокне образуются тонкие нити диаметром порядка 100 нм и длиной до 7 мкм, при этом на поверхности отмечается присутствие частиц большого диаметра (до 500 нм), которые не участвуют в процессе роста УНВ. При этом нановолокна располагаются не перпендикулярно оси волокна, а растут вдоль, без отрыва каталитических частиц от поверхности (рис. 3.38, вставка). В то же время, на кремнезёмной ткани присутствуют лишь частицы катализатора.

При сравнении данных, полученных для макроволокон различной природы в одинаковых условиях (600 °С, ДХЭ, 30 мин), можно увидеть, что выход продукта увеличивается в ряду КЗТ<БВ<УМВ и составляет 1, 5 и 79 %. Наблюдаемая закономерность объясняется различиями в силе взаимодействия «металл – носитель» в гибридных системах. Полученные результаты согласуются с литературными данными по синтезу дисперсных углеродных нановолокон. Так, в работе [182] показано, что при температурах выше 570 °С выход углеродного продукта на нанесённых катализаторах Ni/графит и Ni/активированный углерод намного превышает таковой для систем Ni/Al₂O₃ и Ni/SiO₂, характеризующихся более сильным взаимодействием «металл – носитель».

3.5.3. Нанесение катализатора на кремнезёмную ткань методом ПСТ

Известно, что выход продукта (в данном случае, толщина слоя УНВ) зависит не только от времени проведения процесса, но и от способа нанесения катализатора. Так, для модифицирования кремнезёмной ткани в работе был применён метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза. Выбор метода обусловлен тем, что ПСТ позволяет получать равномерное наноструктурированное оксидное покрытие с высоко реакционноспособными центрами на поверхности носителя. В основе ПСТ лежит образование самоподдерживающейся волны горения, которая переводит предшественник катализатора в активный компонент за одну стадию. Ограничение этого метода состоит в том, что в качестве носителя катализатора могут быть использованы только термостабильные и негорючие материалы [109, 110].

Методом ПСТ была синтезирована серия образцов КЗТ с разным количеством нанесённого катализатора и далее изучена в разложении ДХЭ. Также, пропиткой по влагоёмкости был приготовлен образец сравнения. Результаты испытаний, представленные в таблице 3.11, показали, что обработка в 1,2-дихлорэтано образцов, приготовленных методом ПСТ, позволяет получать гибридные материалы с развитой внешней поверхностью (увеличение удельной поверхности более чем на 2 порядка). В то же время, значения удельной поверхности самих нановолокон лежат в диапазоне (200 – 470 м²/г), характерном для перистых нитей, получаемых из хлоруглеводородов [171, 183].

Таблица 3.11. Текстульные характеристики кремнезёмной ткани, модифицированной УНВ. Катализатор нанесён методом ПСТ. Разложение паров 1,2-дихлорэтана при 600 °С, 120 минут.

№	Содержание Ni, мас. %	Y _{УНВ} , %	h _{УНВ} , мкм	d _{УНВ} , нм	S _{уд} , м ² /г	S _{БЭТ} , м ² /г _{УНВ}	Примечание
1	0	-	-	-	0.5	-	Исходный образец
2	0.5	195	4±1	180±70	312	472	Без предварительного восстановления
3	2.5	141	9.5±1.5	230±80	227	388	
4	5	241	7.5±1	330±130	325	460	
5	0.5	207	9±2	200±50	317	470	Предварительное восстановление в H ₂ , 600 °С
6	2.5	307	17±3	200±50	344	456	
7	5	305	13±3	330±150	332	441	
8*	2.5	36	2.5 ±0.5	120±40	51	193	

Y_{УНВ} – выход углеродного продукта; h_{УНВ} – толщина слоя УНВ; d_{УНВ} – средний диаметр углеродных нановолокон.

* образец сравнения, приготовленный пропиткой по влагоёмкости раствором Ni(NO₃)₂.

Сравнение образцов, приготовленных различными методами, показало, что метод ПСТ позволяет достигать на порядок большего выхода УНВ, чем пропитка

по влагоёмкости (307 и 36 %, соответственно). На рисунке 3.39 представлены снимки нитей из объёма кремнезёмной ткани, покрытые слоем УНВ.

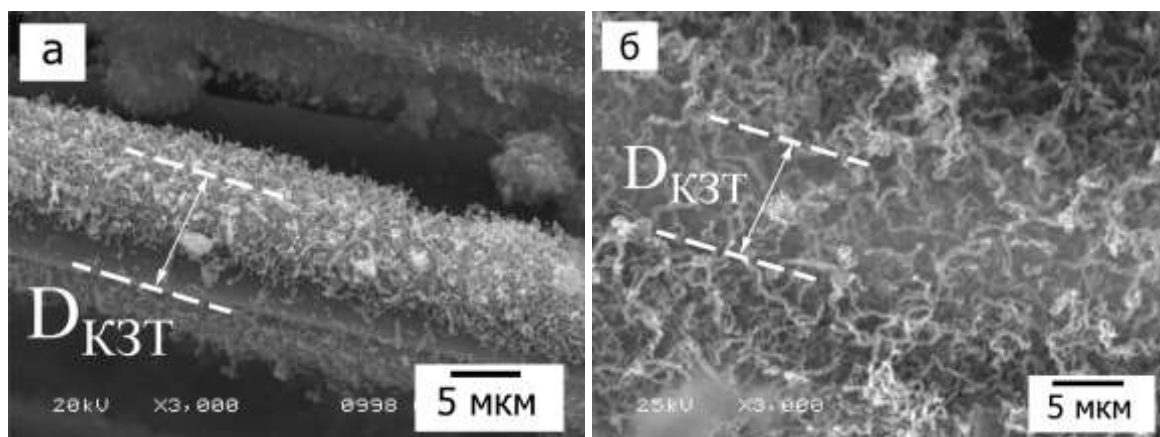


Рисунок 3.39. Микрофотографии РЭМ образцов УНВ/КЗТ, полученных при разложении паров ДХЭ (2.5 мас.%Ni, 600 °С, 7.5 об.% ДХЭ в Ar, 120 мин).

Катализатор нанесён различными методами:

а – пропитка раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; *б* – ПСТ.

Из рисунка следует, что с возрастанием выхода углеродного продукта заметно увеличивается толщина слоя УНВ, покрывающего волокно. При этом величина удельной поверхности гибридных материалов также существенно различается: 51 и 344 м²/г, соответственно.

Таким образом, для синтеза гибридных материалов на основе кремнезёмной ткани был успешно апробирован метод ПСТ. Показано, что катализатор, нанесённый данным способом, характеризуется высокой активностью в синтезе УНВ путём разложения паров 1,2-дихлорэтана. Важно отметить, что данный подход, включающий нанесение катализатора методом ПСТ с последующим разложением хлоруглеводородов, применён впервые для получения наноструктурированных покрытий на поверхности кремнезёмной ткани. Синтезированные гибридные системы значительно отличаются от материалов, описанных в литературе (табл. 3.12).

Таблица 3.12. Сравнение характеристик углерод-минеральных гибридных материалов

N	Образец	X _{кат} , мас. %	Метод приготовл ения кат- ра	Синтез УНВ	Y _{УНВ} , %	h _{УНВ} , мкм	d _{УНВ} , нм	S _{БЭТ} , м ² /г	Ссыл ка
1	Ni/УНВ/ КЗТ	2.5	ПСТ	1,2 – ДХЭ, 600 °С, 120 мин	307	17±3	200 ±50	344	-
2	Fe/УНТ/ СТ*	осаждение катализатора в ходе CCVD процесса (floating CVD), 700 °С, 30 минут			-	~10	30-70	-	[16]
3	Fe/УНТ/ СТ	осаждение катализатора в ходе CCVD процесса (floating CVD), 760 °С, 15 минут			-	~20	-	4.5	[98]
4	Ni- Co/УНТ /СТ	-	пропитка	C ₂ H ₂ , 600 °С, 5 мин	-	~0.5	70 ±30	-	[118]
5	Ni/УНВ/ СТ	4.5	пропитка, ионный обмен	CH ₄ , 550 °С, 350 мин	55	~5	20-50	52	[184]

X_{кат} – содержание катализатора; Y_{УНВ} – выход углеродного продукта; h_{УНВ} – толщина слоя УНВ; d_{УНВ} – средний диаметр углеродных нановолокон.

*СТ – стеклоткань.

Из таблицы следует, что разработанный способ позволяет получать углерод-минеральные гибридные материалы с высокими значениями выхода углеродного продукта и удельной поверхности, до 6 раз превышающие таковые для описанных в литературе систем УНТ/стеклоткань.

На основании результатов, представленных в данном разделе, можно прийти к заключению, что разработанный метод наномодифицирования позволяет

получать углерод-минеральные гибридные системы с развитой поверхностью ($S_{\text{БЭТ}}$ до 300 м²/г) и контролируемой толщиной слоя УНВ (до 17 мкм).

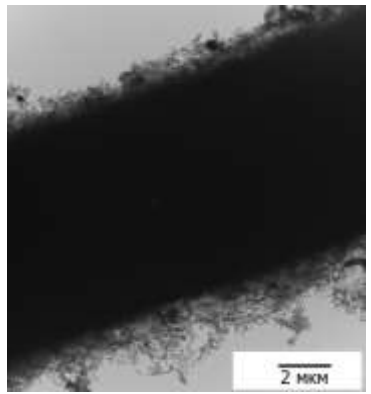

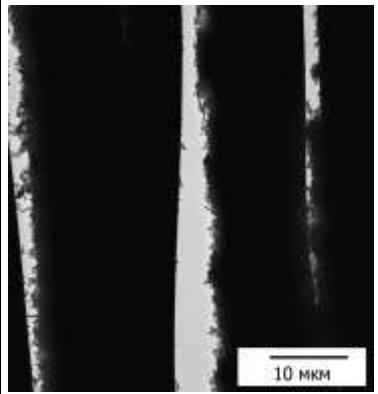
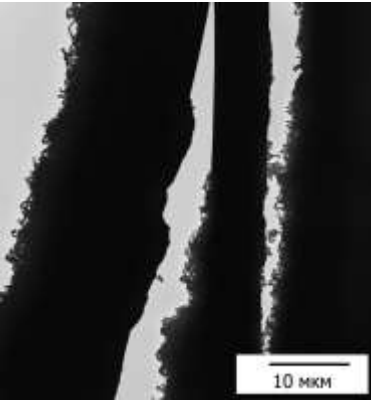
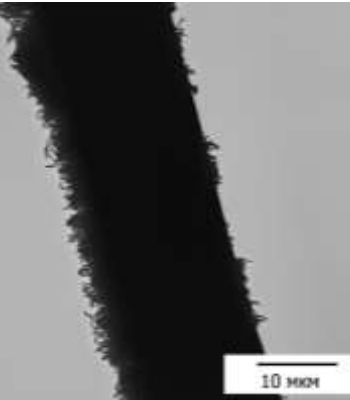
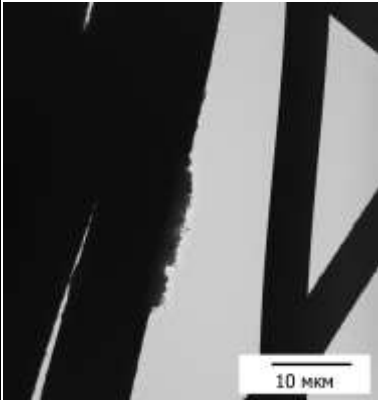
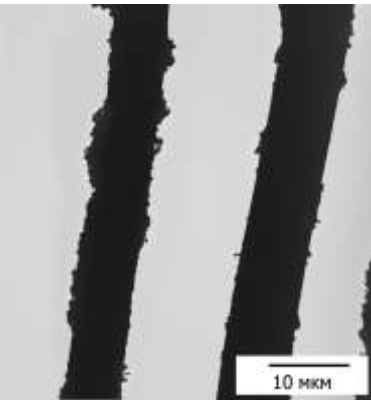
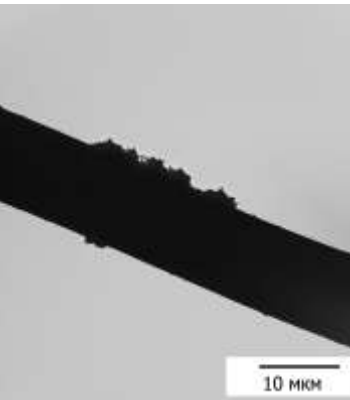
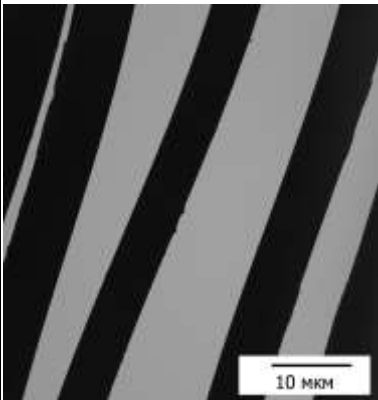
3.6. Исследование прочности закрепления УНВ на поверхности МВ

Важным аспектом в случае дальнейшего использования структурированных углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных материалов является прочность закрепления слоя нановолокон на поверхности филаментов. Измерение прочности связи на границе «УНВ – макроволокно» представляет собой нетривиальную экспериментальную задачу. Из литературы известно, что прочность связи можно оценить с помощью атомно-силовой микроскопии [185], однако данный способ позволяет измерить силу связывания лишь отдельного нановолокна с подложкой и не является количественным. Более простым представляется метод ультразвуковой обработки [120, 186], позволяющий исследовать более представительный объём гибридного материала. Исследуемый образец обрабатывается ультразвуком при определённой мощности в водной среде или другом растворителе, после чего жидкая фаза (суспензия) отделяется, а обработанный образец сушится и взвешивается. Высушенный образец, подвергнутый УЗ-обработке, исследуют далее методом растровой электронной микроскопии. Тем не менее, возникает необходимость разработки способа визуализации интерфейса «УНВ – МВ» одного и того же участка образца до и после обработки в контролируемом режиме.

В этой связи нами была разработана специальная методика для изучения эволюции поверхности гибридных материалов, основанная на совместном использовании УЗ-обработки и метода просвечивающей электронной микроскопии (описана в экспериментальной части). Подготовка образца проводилась таким образом, чтобы обеспечить возможность изучения поверхности образцов УНВ/МВ методом ПЭМ. Данный подход кардинально отличается от традиционного метода исследования гибридных систем, где для анализа углеродные наноструктуры удаляются с поверхности макроволокна и затем исследуются отдельно [13]. Интегральная мощность воздействия на образцы УНВ/МВ регулировалась временем ультразвуковой обработки (50 Вт, 35 кГц). Важно отметить, что

специально изготовленный держатель позволял одновременно в одинаковых условиях обрабатывать сразу 4 образца. Для испытаний были синтезированы гибридные материалы с близким выходом УНВ (36 – 50 %). Результаты испытаний, проведённых в соответствии с описанной методикой, представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13. Характеристики исходных образцов УНВ/МВ и данные ПЭМ для последовательной обработки гибридных материалов ультразвуком (50 Вт, 35 кГц)

Тип МВ		Углеродное волокно	Базальтовое волокно	Кремнезёмная ткань
Y _{УНВ} , %		40	50	36
Время УЗ-обработки, мин	0			
	1			
	5			

Из таблицы 3.13 следует, что при последовательном воздействии ультразвуком происходит отрыв части слоя УНВ от поверхности макроволокон. Испытания позволили установить, что относительная прочность закрепления УНВ на поверхности уменьшается в ряду $УМВ \gg БВ \geq КЗТ$.

Далее для более детального исследования представлял интерес образец углерод-углеродного гибридного материала. В связи с этим, в дополнение к результатам ПЭМ было проведено количественное измерение потери массы образца при значительно более мощной ультразвуковой обработке (W от 160 до 400 Вт). Для экспериментов был выбран образец на основе углеродного волокна. Результаты испытаний представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Результаты УЗ-обработки образца 2.5 мас.% Ni/УМВ (выход УНВ – 40 %) в дистиллированной воде (начальная температура 21 °С, время обработки 5 минут, УЗ-диспергатор «Волна»)

№	W, Вт	Начальная масса, г	Масса после обработки, г	Δm , %	ΔT , °С	ΔQ^* , кДж
1	160	0.516	0.493	4.5	7	5.9
2	320	0.512	0.478	6.6	13.7	11.6
3	400	0.508	0.489	4.6	18.5	15.6

* $\Delta Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T$ – количество поступившей энергии, обеспечившей разогрев

ΔT – увеличение температуры воды

Из таблицы следует, что в результате обработки при различных мощностях потеря общей массы гибридного материала составляет ~ 5 мас.%, что в пересчёте на долю УНВ составило ~ 13 % из 40 %. Из последнего столбца таблицы видно, что при увеличении мощности обработки возрастает количество энергии, поступающей в систему, что свидетельствует об увеличении степени воздействия на гибридный материал. Таким образом, даже после мощной обработки ультразвуком на поверхности материала остаётся не менее 2/3 от исходного количества УНВ. Образец УНВ/МВ до и после обработки был исследован методом РЭМ (рис. 3.40)

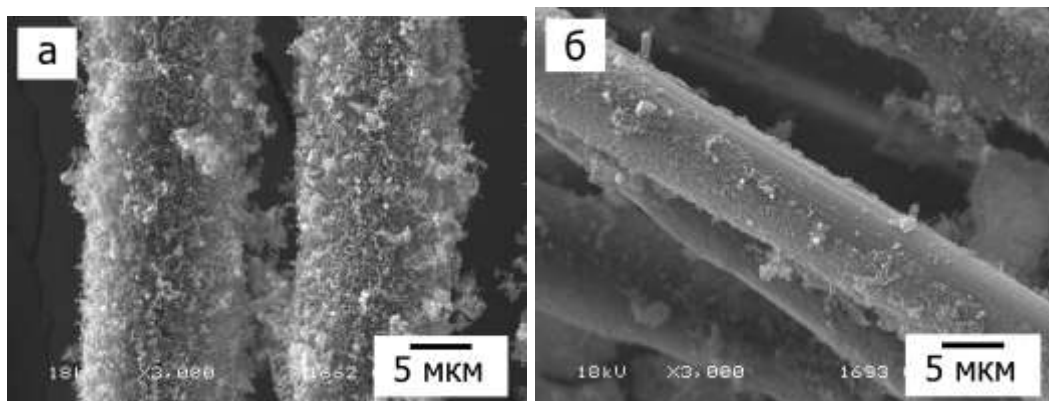


Рисунок 3.40. Изображение РЭМ образца 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ (выход УНВ - 40 %): *а* – до УЗ обработки, *б* – после обработки (5 мин, 320 Вт).

Из рисунка следует, в результате мощной УЗ-обработки (320 Вт) происходит уменьшение толщины слоя УНВ, что также наблюдалось и в предыдущем эксперименте (рис. 3.39). Следует отметить, что условия обработки (мощность и время) были аналогичны тем, что используются для диспергирования УНВ в водных растворах для подготовки углеродного материала к введению в цемент (150 Вт, несколько интервалов по 20 сек, [187]) или превосходили эти условия по силе воздействия.

Методом ПЭМ высокого разрешения было изучено место контакта углеродного нановолокна с поверхностью макроволокна. Для этого образец нарезался на мелкие фрагменты и подвергался мощной УЗ-обработке (20 сек, > 500 Вт). На рисунке 3.43 *а* видно, что большая часть нановолокон отделилась от поверхности УМВ. В то же время, на поверхности углеродного макроволокна наблюдаются наноструктурированные образования в отличие от исходного углеродного волокна (рис. 3.41 *в, г*). Изучение интерфейса УМВ-УНВ при большем увеличении (рис. 3.41 *б*) выявило, что графитовые слои углеродного макроволокна переходят в углеродные наноструктуры (отмечены стрелками). По всей вероятности, разрушение гибридного материала происходит за счёт разлома углеродных нановолокон, а не их отслоения от поверхности макроволокна. Таким образом, относительная прочность связи УНВ – УМВ, по-видимому, определяется высоким сродством углерода к углероду.

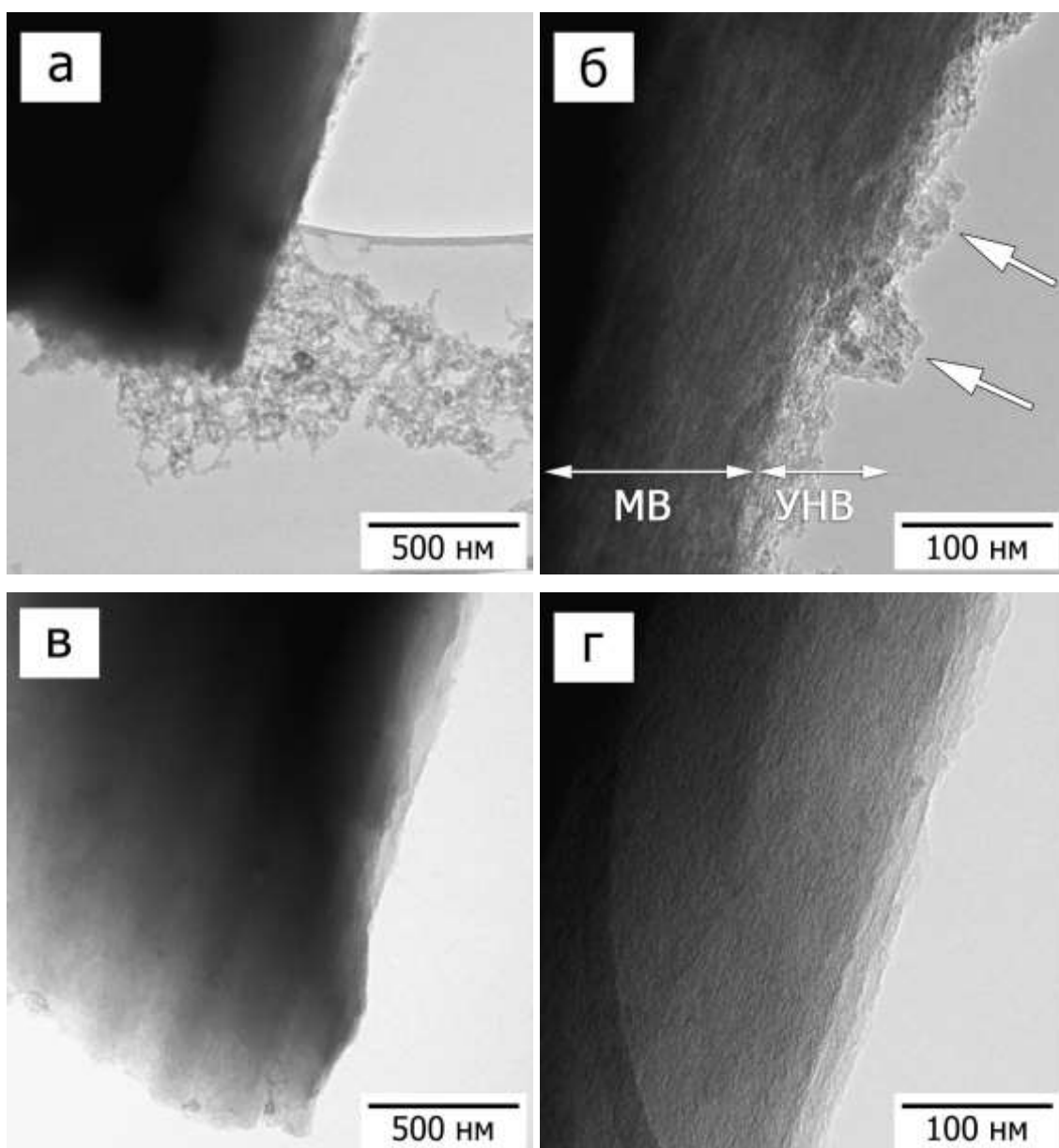


Рисунок 3.41. Микроснимок ПЭМ-ВР *а, б* – углерод-углеродного образца 2.5Ni/УНВ/УМВ; *в, г* – исходного волокна

Таким образом, была разработана методика качественной оценки прочности закрепления слоя нановолокон на поверхности макроволокна. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что слой нановолокон достаточно прочно закреплён на поверхности углеродного макроволокна и устраняется не более чем наполовину при достаточно мощном УЗ-воздействии.

Заключение к главе 3

На основании результатов, изложенных в данной главе, можно прийти к выводу о том, что разработанный метод наномодифицирования макроволокон позволяет целенаправленно контролировать характеристики полученных углерод-углеродных и углерод-минеральных материалов, а именно:

- Использование различных способов нанесения катализатора позволяет контролировать однородность слоя углеродных наноструктур на поверхности волокна. Применение свежесажённого гидроксида никеля или его осаждение на поверхности приводит к получению материалов с бимодальным распределением УНВ по диаметрам (30 и 300 нм), в то время как нанесение нитрата никеля пропиткой по влагеёмкости приводит к более узкому распределению нитей по диаметру (100 – 200 нм).

- Варьирование состава реакционной смеси позволяет контролировать выход и структурный тип углеродного продукта. Использование этилена и паров дихлорэтана приводит к образованию углеродных нитей перистой структуры с развитой поверхностью (до 84 м²/г); введение водорода в состав реакционной смеси ведёт к образованию сегментированных структур.

- Разработанный метод позволяет модифицировать различные изделия на основе углеродных и минеральных макроволокон. Показано, что природа макроволокна существенно влияет на выход углеродного наноструктурированного продукта. При модифицировании макроволокон в одинаковых условиях (600 °С, ДХЭ, 30 мин), выход УНВ увеличивается в ряду КЗТ<БВ<УВ и составляет 1, 5 и 79 %, соответственно.

- Использование различных методов нанесения катализатора позволяет контролировать выход и текстурные характеристики углеродного продукта на минеральных волокнах. Показано, что для образцов стеклоткани наиболее перспективным методом нанесения катализатора является ПСТ, поскольку данный способ позволяет получать гибридные материалы со значительным выходом УНВ (300 %) и максимально высокой удельной поверхностью (до 300 м²/г).

- На основании данных, полученных при помощи разработанной методики визуализации поверхности макроволокон, можно сделать вывод, что относительная

прочность закрепления углеродных нановолокон изменяется в следующем порядке:
 $УМВ \gg БВ \geq КЗТ$.

Подводя итог, стоит отметить, что в зависимости от выхода углеродного продукта можно ввести условную классификацию, позволяющую разделить гибридные материалы УНВ/МВ на три различных группы (рис. 3.42):

- I. Материалы с *модифицированной поверхностью*. Выход УНВ не превышает 2 %.
- II. Материалы с *наноструктурированной поверхностью*. Выход УНВ составляет от 2 до 50-70 %
- III. *Углерод-углеродные* или *углерод-минеральные нанокompозиты*. Доля УНВ в таких композитах составляет 70 мас. % и более.

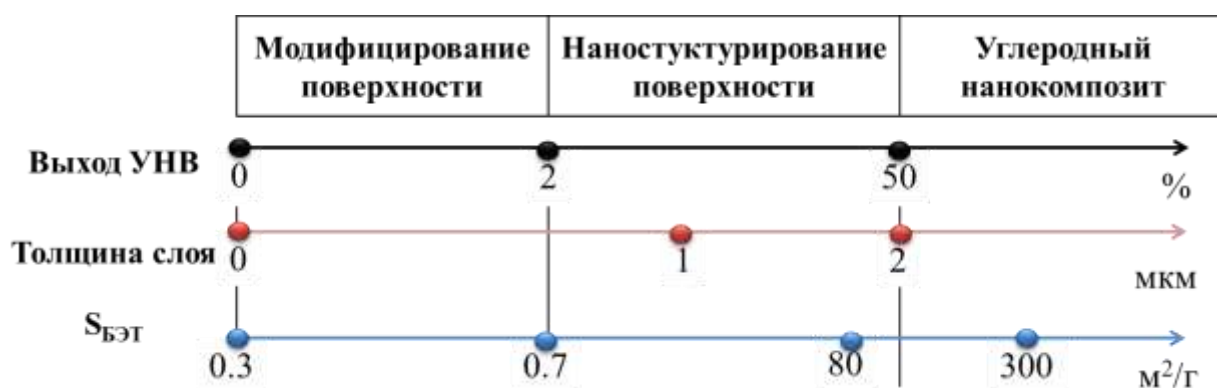


Рисунок 3.42. Классификация гибридных материалов УНВ/МВ по степени модифицирования макроволокон и характеристики конечного продукта.

Таким образом, в результате проведенных исследований был разработан метод наномодифицирования макроволокнистых материалов и изделий, позволяющий получать углерод-углеродные и углерод-минеральные гибридные системы УНВ/МВ с развитой поверхностью и контролируемой морфологией слоя, состоящего из углеродных наноструктур.

Перспективы использования полученных материалов в различных областях (композиты на основе полимеров, адсорбционно-каталитические приложения) обсуждены в Главе 4.

Глава 4. Исследование гибридных систем УНВ/МВ в модифицировании композиционных материалов и каталитических приложениях

Четвёртая глава диссертации посвящена изучению перспектив применения полученных углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных материалов в области материаловедения и гетерогенного катализа.

В первой части главы рассмотрены закономерности и особенности получения укрупнённых партий углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных материалов для дальнейших испытаний в составе полимерных композитов.

Во второй части главы описано исследование влияния наномодифицирования полученных углеродных и базальтовых макроволокон на прочностные характеристики композиционных материалов. В качестве матриц использованы полимеры различного типа: термопластичные (трубный полиэтилен ПЭ 80 и ПЭ 100, тетрафторполимер) и термореактивные (бутадиен-нитрильные резины). Применение конструкционных композитов с повышенными прочностными характеристиками актуально для регионов с континентальным и резко-континентальным климатом, составляющих значительную часть территории РФ. Так, получение упрочнённых полиэтиленовых труб позволит заменить дорогостоящие стальные аналоги, в то время как улучшение свойств композитов на основе тетрафторполимера и резин позволит создавать изделия антифрикционного назначения и элементы техники с увеличенным сроком службы для эксплуатации при пониженных температурах. Стоит отметить, что все физико-механические испытания были проведены в соответствии с действующими межгосударственными стандартами [152-154].

В третьей части настоящей главы представлены результаты сравнительных каталитических испытаний гибридных углерод-углеродных систем на примере модельной реакции дегидрирования этанола.

4.1. Апробация метода модифицирования для синтеза укрупнённых партий углерод-углеродных и углерод-минеральных материалов

Для проведения физико-механических испытаний полимерных композиционных материалов согласно методикам ГОСТ необходимо было наработать представительный объём гибридных систем. Следует отметить, что объём получаемого материала в лабораторной установке, оснащённой весами МакБена, не превышал 200 – 300 мг. В то же время, на данном этапе работы количество получаемых материалов составило 10 – 200 г за один цикл наработки. На основании результатов, описанных в предыдущих разделах, для синтеза укрупнённых партий были выбраны следующие условия:

- содержание катализатора: 0.5 – 5 мас. %;
- предшественник углерода: этилен;
- температура реакции: 600 °С.

Основное отличие при переходе к синтезу материалов в укрупнённом количестве состояло в том, что разложение предшественника катализатора (нитрата никеля) проводили в потоке аргона для минимизации деструктивного воздействия кислорода на поверхность макроволокон.

Характеристики полученных материалов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Характеристики углерод-углеродных гибридных материалов УНВ/МВ, наработанных в малом роторном реакторе ($V_p = 0.3$ л), этилен, 600 °С, загрузка образца 10 г

№	Содержание Ni, мас. %	$t_{обр}$, мин	$Y_{УНВ}$, %	$h_{УНВ}$, мкм	$S_{БЭТ}$, м ² /г
1	2.5	5	2	-	9
3		15	113	10	52
4	0.5	10	2	-	9
5	1		22	0.5 – 1	40
6	2.5		24		25
7	5		32		39

$Y_{УНВ}$ – выход УНВ; $t_{обр}$ – время обработки; $h_{УНВ}$ – толщина слоя УНВ.

Из таблицы следует, что регулирование времени обработки и загрузки катализатора позволяет получать гибридные материалы УНВ/МВ с выходом продукта в интервале 2 – 113 % и толщиной покрытия до 10 мкм.

Наработку углерод-углеродных гибридных систем УНВ/МВ в количестве 200 г, проводили в большом роторном реакторе ($V_p = 3.8$ л). Выход продукта в данном случае регулировали, изменяя продолжительность обработки (таблица 4.2).

Таблица 4.2. Характеристики углерод-углеродных гибридных материалов УНВ/МВ, наработанных в большом роторном реакторе ($V_p = 3.8$ л). Разложение этилена, 600 °С, загрузка образца 200 г

№	Образец	$t_{обр}$, мин	$Y_{УНВ}$, %	$h_{УНВ}$, мкм	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$
1	2.5 мас.% Ni/ УМВ	10	-	-	-
2		20	1	-	0.7
3		30	40	2 – 3	57

$t_{обр}$ – время обработки; $Y_{УНВ}$ – выход УНВ; $h_{УНВ}$ – толщина слоя УНВ.

Данные РЭМ показали, что при малых временах контакта (до 10 мин) выход углеродного продукта составляет примерно 1 %. При этом на поверхности углеродных волокон формируются активные частицы, инициирующие рост коротких углеродных нановолокон (рис. 4.1).

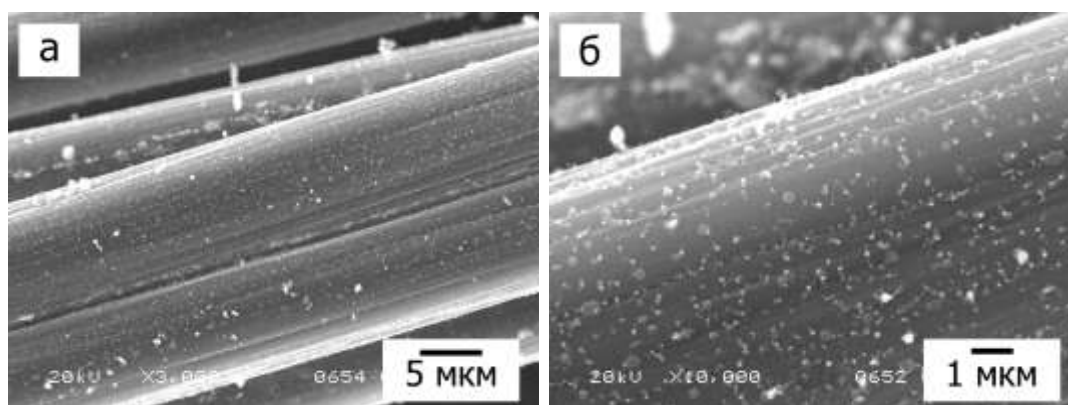


Рисунок 4.1. Снимки РЭМ гибридного материала 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ (большой реактор, этилен, 600 °С, 20 мин, выход УНВ – 1 %).

При среднем выходе продукта (20 – 30 %) углеродное волокно покрыто неплотным слоем углеродных наноструктур, в то время как при более высоких значениях выхода (40 – 100 %) формируется однородный слой УНВ на поверхности МВ (рис. 4.2).

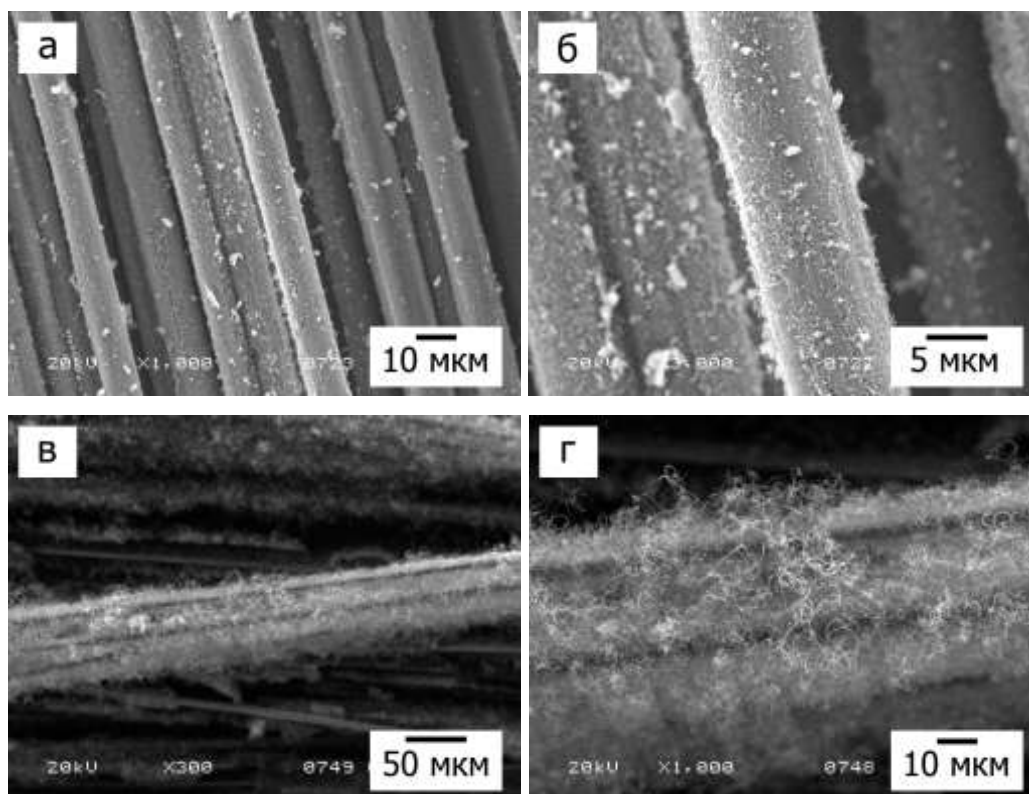


Рисунок 4.2. Снимки РЭМ гибридных материалов 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ (наработка в малом роторном реакторе, этилен, 600 °С): *а,б* – выход УНВ – 22 %; *в,г* – выход УНВ – 113 %.

Наработку углерод-минеральных гибридных систем проводили в малом роторном реакторе. Модифицирование волокон при температуре 600 °С привело к образованию аморфного углерода на стенках реактора. Возможно, это связано с тем, что за время модифицирования катализатор подвергается дезактивации, а температура процесса оказалась достаточной для некаталитического разложения этилена. Понижение температуры реакции, разбавление реакционного газа аргоном, а также изменение состава катализатора (введение меди) позволило сократить количество побочного продукта при сохранении достаточного выхода наноструктурированного углерода (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Нарботка углерод-минеральных гибридных систем в малом роторном реакторе, загрузка образца 10 г

№	Образец	T, °C	УВ-сырьё	t _{обр} , мин	Y _{УНВ} , %	h _{УНВ} , мкм	S _{БЭТ} , м ² /Г
1	2.5 мас.%	600	C ₂ H ₄	15	30	0.5 – 1	17
2	Ni/БВ	500	C ₂ H ₄ :Ar (1:2)		20		15
3	2.5 мас.% (Ni-Cu)/БВ			15	50	1	-
4				7.5	30	0.5 – 1	37
5				420	15	5	-

Y_{УНВ} – выход углеродного продукта; t_{обр} – время обработки; h_{УНВ} – толщина слоя УНВ (по данным РЭМ).

Результаты исследования методом РЭМ показали, что углеродный наноструктурированный слой распределён по поверхности волокна менее равномерно, чем в случае модифицирования углеродных МВ (рис. 4.3).

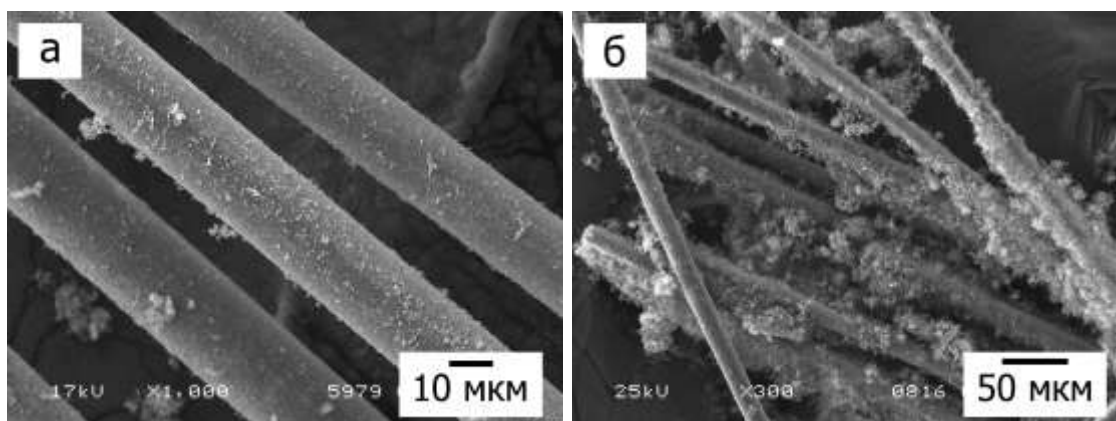


Рисунок 4.3. Снимки РЭМ гибридного материала 2.5 мас. % (Ni-Cu)/УНВ/БВ:

а – этилен, выход УНВ – 20 %; *б* – этилен:Ar (1:2), выход УНВ – 50 %.

Нарботка в малом роторном реакторе, 500 °C.

В то же время, удельная поверхность углерод-минеральных образцов значительно возросла (от 40 до 100 раз), что должно положительно сказаться на уровне адгезии модифицированного базальтового волокна и полимерной матрицы.

На основании результатов, описанных в данном разделе, можно сделать вывод, что разработанная методика наномодифицирования МВ применима для получения укрупнённых партий гибридных материалов (10 – 200 г) при сохранении

равномерного характера нанесения слоя углеродных наноструктур на поверхности исходной фибры.

4.2. Исследование гибридных систем УНВ/УМВ в модифицировании композиционных материалов

4.2.1. Армирование трубного полиэтилена углерод-углеродными гибридными материалами

Введение модифицированных волокон в состав трубного полиэтилена осуществлялось по стандартной методике, используемой при изготовлении труб (метод перегрануляции). Ранее было показано, что композиты, содержащие 10 – 20 мас.% исходных волокон (УМВ), характеризуются высокими значениями прочности при пределе текучести и модуля упругости [188]. В данной работе количество армирующей добавки для введения в состав трубного полиэтилена ПЭ-80 составляло 10 мас.%. В таблице 4.4 представлены результаты исследования физико-механических свойств полиэтиленовых композитов, содержащих углеродные волокна (УМВ), механическую смесь нановолокон и углеродных волокон (УНВ + УМВ), а также синтезированный углерод-углеродный гибридный материал (X мас.%Ni/УНВ/УМВ).

Анализ данных, представленных в таблице 4.4, показывает, что введение в полимерную матрицу исходных углеродных волокон (строка 2) приводит к получению жёсткого композита с высокими значениями прочности при пределе текучести ($\sigma_T = 23.8$ МПа) и модуля упругости ($E = 1499$ МПа), в то время как деформационные характеристики полиэтилена снижаются на 2 порядка ($\epsilon_p = 6.0$ %). Применение в качестве армирующего компонента механической смеси углеродных нановолокон и макроволокон обеспечивает дополнительное повышение прочности при пределе текучести полиэтилена до 25.8 МПа (строка 3). И наконец, использование углерод-углеродных гибридных материалов не только позволяет повысить прочность композита (26.3 МПа), но также получить материал с улучшенными параметрами эластичности: удлинение при разрыве (ϵ_p от 43.3 до 278.9 %).

Таблица 4.4. Физико-механические характеристики композитов на основе трубного полиэтилена марки ПЭ80Б (содержание наполнителя 10 мас. %)

№	Наполнитель	$Y_{УНВ}$, %	σ_T , МПа	ε_p , %	E, МПа
1	без наполнителя	-	21.2	695.4	709
2	УМВ	-	23.8	6.0	1499
3	УНВ + УМВ	-	25.8	18.8	1626
7	0.5 мас.% Ni /УНВ/УМВ	31	22.3	43.3	883
4	1.0 мас.% Ni / УНВ/УМВ	22	23.2	94.9	1341
5	2.5 мас.% Ni/ УНВ/УМВ	24	26.3	164.1	1323
6	5.0 мас.% Ni / УНВ/УМВ	32	22.2	278.9	1105
8	2.5 мас.% Ni/ УНВ/УМВ (1)	113	23.8	62.2	983

σ_T – прочность при пределе текучести; ε_p – удлинение при разрыве; E – модуль упругости; $Y_{УНВ}$ – выход УНВ.

На основании представленных в таблице 4.4 данных можно заключить, что оптимальным сочетанием физико-механических и деформационных свойств характеризуются композиты, изготовленные с использованием гибридного образца 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ, содержащего 24 % УНВ (строка 5). В то же время, образец с той же загрузкой катализатора, содержащий 113 % УНВ, не показал подобного улучшения прочности (строка 8). Для исследования этого эффекта была приготовлена и испытана серия углерод-углеродных систем с фиксированным содержанием катализатора (2.5 мас.%) и выходом УНВ от 0 до 113 мас.%. Результаты представлены на рис. 4.4.

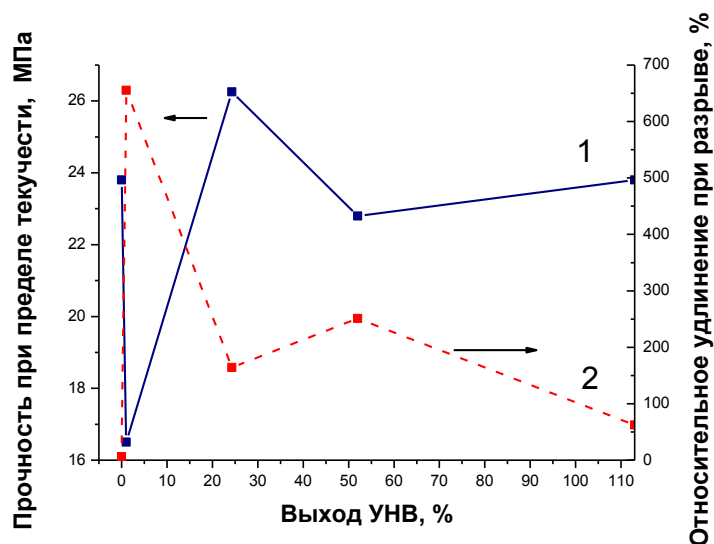


Рисунок 4.4. Корреляция между выходом УНВ в гибридном материале (2.5 мас.% Ni, этилен) и физико-механическими характеристиками ПЭ: (1) прочностью при пределе текучести; (2) относительным удлинением при разрыве конечного композита

Анализ данных, представленных на рисунке 4.4, позволяет сделать заключение, что введение в состав трубного полиэтилена ПЭ-80 макроволокон с малой степенью модифицирования поверхности (1 % УНВ) приводит к значительному снижению прочности образца по сравнению с образцом сравнения (0 % УНВ): с 23.8 до 16.5 МПа. В то же время относительное удлинение при разрыве близко к значению, характерному для чистого полиэтилена (выше 500 %). При этом прямой корреляции выхода углеродного продукта и прочностных характеристик композита на основе гибридного материала не наблюдается. Согласно ГОСТ-Р 50838-2009 [189], прочность при пределе текучести готовых труб на основе ПЭ 80 не должна быть ниже 15 МПа, а относительное удлинение при разрыве – не ниже 350 %. В то же время следует принять во внимание тот факт, что ГОСТ был составлен для труб из чистого полиэтилена, и введение добавок всегда в той или иной мере понижает эластичность материала. Но вместе с тем следует стремиться к минимизации снижения эластичности при максимально возможном увеличении прочности при пределе текучести, что и было достигнуто для образца 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ, содержащего 24 % УНВ.

Методом растровой электронной микроскопии было проведено исследование композитов на основе полиэтилена (рис. 4.5).

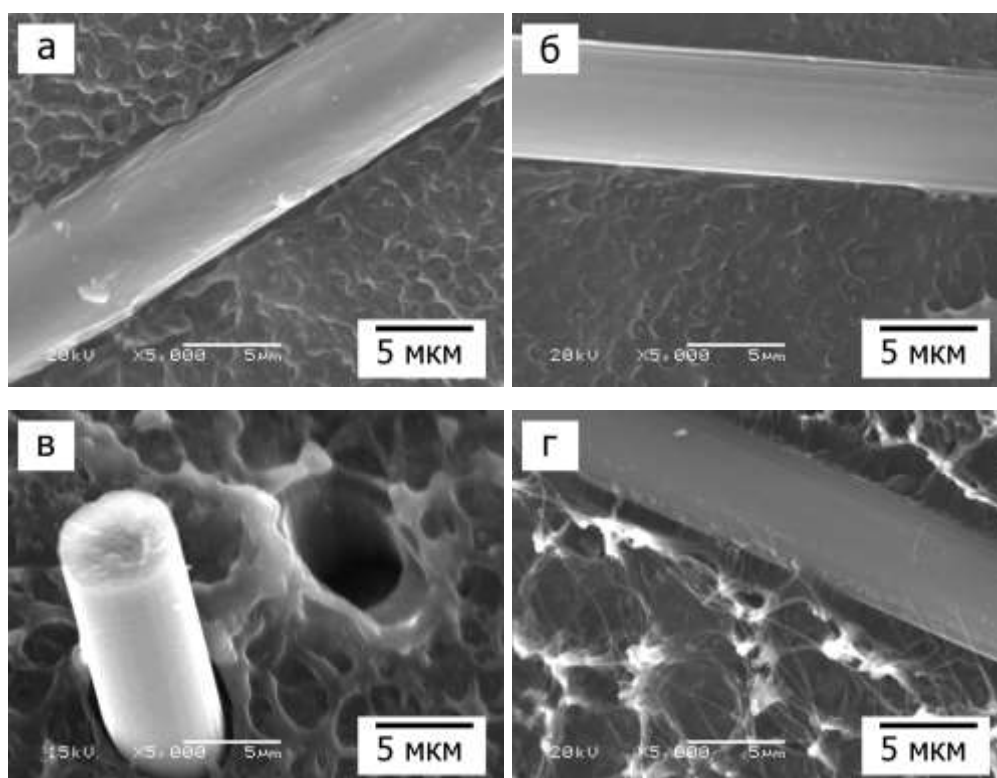


Рисунок 4.5. Снимки РЭМ полиэтиленовых композитов, содержащих немодифицированные УМВ (а, б) и гибридный материал 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ (в, г)

Полученные данные показали, что композиты, приготовленные с использованием углерод-углеродных гибридных материалов, характеризуются наличием дополнительных связей «волокно – полиэтилен» (рис. 4.5 г), что свидетельствует о более сильном адгезионном взаимодействии наполнителя и матрицы. Также из рисунка 4.5 следует, что структура полимера различается для образцов, полученных введением немодифицированных УМВ и гибридного материала 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ. Это связано с тем, что углеродные наноструктуры на поверхности волокна могут выступать дополнительными центрами кристаллизации полимера, что согласуется с данными, полученными при введении дисперсных наноструктур в полимерную матрицу [190]. Таким образом, использование приёма наномодифицирования поверхности углеродной фибры для

усиления адгезии между компонентами композита позволило получить трубный материал с улучшенными физико-механическими характеристиками (увеличение прочности при пределе текучести на 24 %) при сохранении достаточного уровня эластичности.

Далее было изучено влияние модифицирования макроволокон на свойства композитов на основе ПЭ с индексом 100, который является маркой трубного полиэтилена с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Также как и для ПЭ 80, оптимальное содержание наполнителя составляет 10 мас.% (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Физико-механические характеристики полиэтилена ПЭ2НТ11-9 и композитов на его основе (наполнитель: 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ, выход УНВ – 10 %)

№	X, мас.%	σ_t , МПа	ε_p , %	E, МПа
1	0	21.2	727.1	459.8
2	5	22 – 28*	10	742 – 1247*
3	7.5	23 – 25*	15	650 – 1000*
4	10	29.0	11	1508.9

* – низкая сходимость результатов испытаний; σ_t – прочность при пределе текучести; ε_p – удлинение при разрыве; E – модуль упругости; X – содержание наполнителя.

Из данных, представленных в таблице 4.5, следует, что при введении наполнителя в количестве 5 – 7.5 % не удаётся добиться равномерного распределения волокна, о чём свидетельствует значительный разброс результатов испытаний (строки 2 и 3).

В ходе дальнейшего исследования был отмечен интересный факт. Оказалось, что при введении образцов с различным выходом УНВ (1 – 10 мас.%) оптимальным сочетанием физико-механических свойств характеризуется композит на основе 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ с выходом 1 % УНВ (табл. 4.6, строка 3), что кардинально отличается от результата, полученного ранее для полиэтилена ПЭ-80.

Таблица 4.6. Физико-механические характеристики полиэтилена марки ПЭ2НТ11-9 и композитов на его основе

№	Наполнитель	$Y_{УНВ}$, %	σ_t , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
1	-	-	21.2	727.1	460
2	УМВ	-	24.2	295.0	1675
3	2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ	1	28.7	19.2	1567
4		3	27.7	9.5	1376
5		4	26.5	12.8	1073
6		10	29.0	11	1509

σ_t – прочность при пределе текучести; ϵ_p – удлинение при разрыве; E – модуль упругости; $Y_{УНВ}$ – выход УНВ.

Для образца, показавшего наиболее перспективный результат, покрытие УНВ представлено равномерным слоем толщиной около 100 нм (рис. 4.1). По данным БЭТ, нанесение 1 % УНВ позволяет в 2 раза увеличить удельную поверхность исходного волокна (с 0.3 до 0.75 м²/г). Таким образом, двукратное увеличение удельной поверхности является достаточным для улучшения прочностных характеристик композита на основе ПЭ 100.

Далее в работе были изучены физико-механические свойства композитов на основе полиэтиленовой матрицы четырёх различных производителей. Из результатов (таблица 4.7) следует, что свойства композитов существенно зависят от марки полиэтилена. В общем случае видно, что введение углеродной фибры в полиэтилен позволяет повысить прочность материала при пределе текучести на 3 – 60 %, что превышает значения, полученные при использовании исходного волокна. Модуль упругости всех исследованных композитов увеличивается от 2 до 11 раз по сравнению с чистым полиэтиленом, однако, при этом отмечается уменьшение значений удлинения при разрыве (ϵ_p), что обычно наблюдается для всех дисперсно-армированных композитов и, как правило, компенсируется повышенной прочностью [190].

Таблица 4.7. Физико-механические характеристики различных марок ПЭ100 и дисперсно-армированных композитов на их основе (10 мас.% наполнителя)

Образец	σ_t , МПа	ε_p , %	Е, МПа
LN4100BL	19.6	744.8	813
+ УМВ	22.0	419.2	1654
+ 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ*	24.8	74.5	1163
ПЭ2НТ11-9	21.2	727.1	460
+ УМВ	24.2	295.0	1675
+ 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ*	28.7	19.2	1567
H1000PC	25.8	828.6	745
+ УМВ	24.1	304.7	1783
+ 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ*	26.5	94.5	1785
PE6949C	18.7	1066.7	134
+ УМВ	16.9	725.2	697
+ 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ*	29.9	13.5	1567

σ_t – прочность при пределе текучести; Е – модуль упругости; ε_p – удлинение при разрыве; * $Y_{УНВ} = 1$ мас.%.

Для выявления причин различного модифицирующего действия наполнителя на физико-механические свойства полимеров были проведены исследования технологических и структурных характеристик полиэтилена (табл. 5.8).

Таблица 4.8. Технологические характеристики и степень кристалличности полиэтилена различных марок

№	Характеристика	Марка полиэтилена			
		LN4100BL	ПЭ2НТ11-9	H1000PC	PE6949C
1	Температура плавления, °С	132.6	133.1	133.7	131.7
2	Степень кристалличности, %	52.3	57.3	57.5	43.6
3	Вязкость расплава, Па·с (180 °С, 15 об/мин)	$11.9 \cdot 10^3$	$12.9 \cdot 10^3$	$15.0 \cdot 10^3$	$14.8 \cdot 10^3$

Анализ результатов выявил различия в значениях степени кристалличности и вязкости для ПЭ разных марок при близкой температуре плавления.

Для модифицированного образца с наиболее высокими значениями модуля упругости и прочности при пределе текучести (табл. 4.7, PE6949C) было установлено, что в данном случае полимерная матрица характеризуется наименьшей степенью кристалличности и, как следствие, более высокой разветвлённостью молекулярной цепи. Вероятно, при введении модифицированных волокон в состав данного полимера возникает дополнительное взаимодействие между боковыми цепями полиэтилена и углеродными наноструктурами, выступающими в роли центров кристаллизации. В результате происходит формирование композита с более высокой степенью кристалличности, что приводит к росту прочности.

Выдвинутые предположения согласуются с литературными данными. Так, результаты моделирования, приведённые в работе [191], показывают, что армирование полиэтилена с разветвлённой молекулярной цепью дисперсными углеродными нанотрубками, которые выступают в роли центров кристаллизации, приводит к формированию композитов с высокой степенью кристалличности. В работе [192] на основании экспериментальных данных показано, что повышение степени кристалличности приводит к общему повышению прочности материала.

Исследование образцов методом РЭМ представлено на рисунке 4.6.

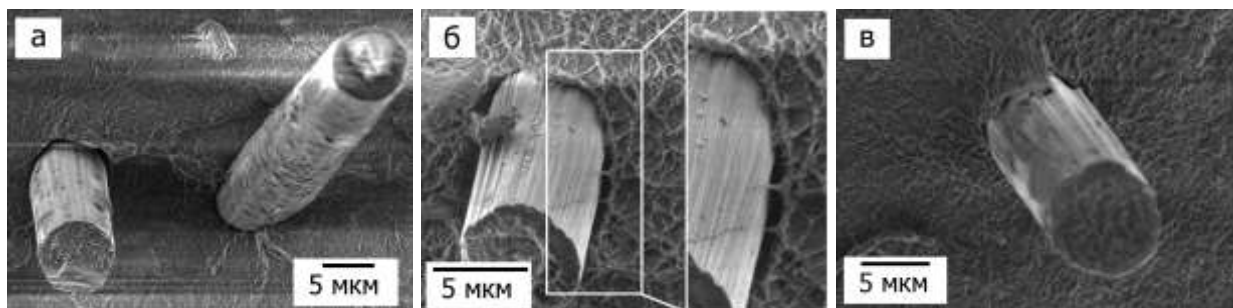


Рисунок 4.6. Микрофотографии композитов на основе полиэтилена марки PE6949C black (486H3), содержащего: *а* – УМВ; *б* – 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ (выход УНВ – 1 %); *в* – 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ (выход УНВ – 10 %).

Из рисунка 4.6 следует, что в образцах, содержащих исходные углеродные волокна (рис. 4.6 *а*), встречаются одновременно области, где волокно охвачено

полимерной матрицей плотно, и участки с неплотным прилеганием полимера к волокну.

Необходимо отметить, что между гибридными материалами 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ и полимером образуются либо дополнительные нитеобразные сцепки (рис. 4.6 б), либо поверхность модифицированного волокна покрывается плотно прилегающим полимером (рис. 4.6 в). Реализация данного взаимодействия, по-видимому, обеспечивает композитам, модифицированным гибридными материалами, повышенную прочность.

Таким образом, в результате проведённых физико-механических исследований было показано, что разработанный метод наномодифицирования углеродной фибры позволяет получать композиты на основе полиэтилена различных марок с улучшенными физико-механическими характеристиками (прирост прочности при пределе текучести от 10 до 80 %, по сравнению с использованием исходной фибры; 3 – 60 % по сравнению с исходным полиэтиленом). Полученный эффект превосходит значения, полученные при армировании полиэтилена ПЭ-80 дисперсными нановолокнами различной морфологии (прирост прочности при пределе текучести 5 – 8 % по сравнению с исходным полиэтиленом, [193]).

4.2.2. Армирование трубного полиэтилена углерод-минеральными гибридными материалами

Модифицированные базальтовые волокна (2.5 мас.% Ni/УНВ/БВ) были испытаны в составе трубного полиэтилена с индексом 100. В таблице 4.9 представлены результаты исследования физико-механических характеристик полиэтиленовых композитов, содержащих исходные базальтовые волокна (БВ) и углерод-минеральные образцы 2.5 мас.% Ni/УНВ/БВ.

Таблица 4.9. Физико-механические характеристики композитов на основе полиэтилена марки ПЭ2НТ11

№	Наполнитель	X, мас. %	Y _{УНВ} %	σ _T , МПа	E, МПа	ε _p , %
1	-	-	-	21.2	460	727.1
2	БВ	5	-	22.3	1178	311.7
3	2.5 мас. % Ni/УНВ/БВ		20	21.6	1194	276.7
4			30	21.4	1129	310.9
5	БВ	10	-	21.8	1313	198.9
6	2.5 мас. % Ni/УНВ/БВ		20	21.5	1179	93.8
7			30	21.0	1150	433.6

σ_T – прочность при пределе текучести; E – модуль упругости; ϵ_p – удлинение при разрыве; X – содержание наполнителя; Y_{УНВ} – выход УНВ.

Установлено, что прочность базальтопластиков при пределе текучести (σ_T) остаётся на уровне исходного полиэтилена (21.2 – 21.8 МПа). Образцы характеризуются повышенной жёсткостью, вследствие возрастания модуля упругости (до 2.8 раз). На основании представленных данных можно прийти к заключению, что модифицирование базальтовых волокон не приводит к существенным улучшением характеристик композита по сравнению с использованием исходных БВ.

Исследование композитов методом РЭМ представлено на рисунке 4.7.

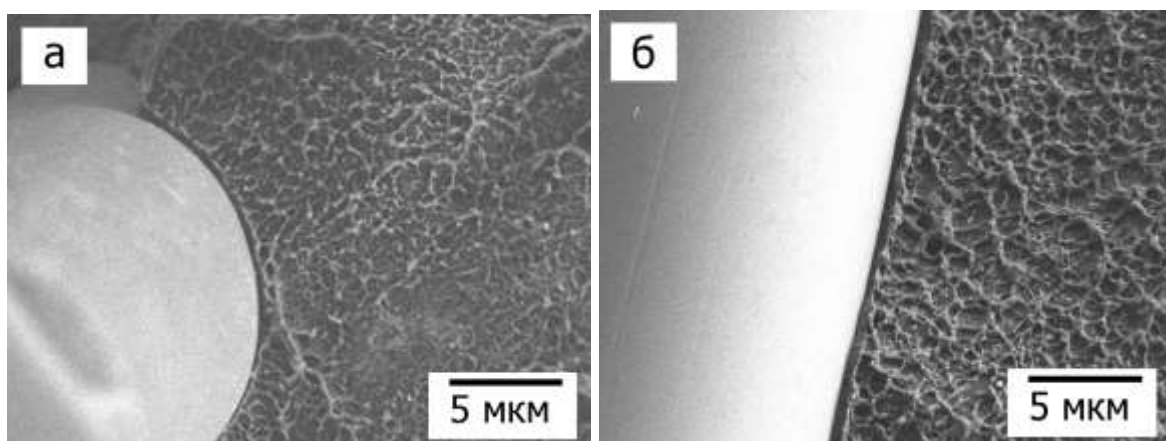


Рисунок 4.7. Микрофотографии РЭМ систем на основе ПЭ марки ПЭ2НТ11 и 2.5 мас.%Ni/УНВ/БВ с выходом УНВ: а – 30 %; б – 20 %.

На рисунке 4.7 видно, что полимерная матрица плотно прилегает к поверхности модифицированного базальтового волокна

В разделе 3.6 было показано, что наноструктурированный углеродный слой более прочно связан с поверхностью углеродного волокна, нежели чем минерального. Вероятно, при создании композитов с углерод-углеродными гибридными материалами слой углеродных нановолокон остаётся закреплённым на поверхности макроволокна, обеспечивая тем самым более прочное адгезионное взаимодействие и улучшенную передачу напряжений от матрицы к волокну. Как следствие, это приводит к существенному улучшению прочностных характеристик конечного композита. В случае углерод-минеральных гибридных материалов, по-видимому, происходит частичное или полное отслоение углеродных наноструктур, что не приводит к существенной разнице физико-механических характеристик композитов на основе исходного и модифицированного волокна. Таким образом, углерод-углеродные гибридные материалы представляются наиболее перспективными компонентами при создании прочных и трещиностойких композиционных материалов на основе трубного полиэтилена (увеличение прочности при пределе текучести до 60 %).

4.2.3. Армирование тетрафторэтилена углерод-углеродными гибридными материалами

В обзоре литературы было показано, что эффекты от введения одних и тех же армирующих добавок могут сильно различаться для матриц разного химического состава. При этом также меняется и оптимальное количество наполнителя. Известно, что для композитов на основе тетрафторэтилена оптимальное количество углеродных волокон составляет 0.1 – 5 %, что ниже, чем для композитов на основе полиэтилена [188, 194]. В то же время, в промышленных фторопластах содержание наполнителя достигает 20 – 30 мас. % [195]. В данной работе были получены композиты с содержанием углеродных волокон 1 – 5 мас.%. Результаты физико-механических и трибологических испытаний приготовленных композитов представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10. Физико-механические характеристики тетрафторполимера (ПТФЭ) и композитов на его основе

Наполнитель	X, мас. %	σ_p , МПа	ε_p , %	E, МПа	I, мг/ч	f , МПа
-	-	19.3	300.4	460	97.5	0.24
УМВ	1	16.2	267.7	509	3.1	0.14
	2	17.7	269	603	2.5	0.16
	3	24.4	292.5	809	0.5	0.18
	5	21.3	270.6	1052	0.5	0.18
2.5 мас. %Ni/ УНВ/УМВ*	1	20.8	270.9	567	2.6	0.16
	2	21.6	283.5	628	1.4	0.18
	3	21.7	293.9	745	0.7	0.18
	5	21.9	293.8	854	0.6	0.18

σ_p – предел прочности при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; E – модуль упругости; I – скорость массового изнашивания, мг/ч; f – коэффициент трения, МПа; X – содержание наполнителя.

* выход УНВ – 1 мас. %.

В общем случае, для композитов наблюдается повышение модуля упругости и прочности с ростом количества наполнителя. Также происходит улучшение износостойкости материала (снижение скорости изнашивания, I) и уменьшение коэффициента трения. В то же время, из таблицы следует, что наномодифицирование УМВ не оказывает значительного влияния на комплекс эксплуатационных характеристик материала на основе ПТФЭ.

Эффект наномодифицирования углеродных волокон выражается в изменении характера кривых «напряжение – деформация», где зарегистрировано образование «шейки», что говорит о пластическом характере разрушения материала (рис. 4.8). Подобный эффект не свойственен композитам на основе ПТФЭ, поэтому полученный результат позволяет предполагать, что добавление гибридных материалов 2.5 мас. % Ni/УНВ/УМВ приводит к существенному изменению структуры полимера.

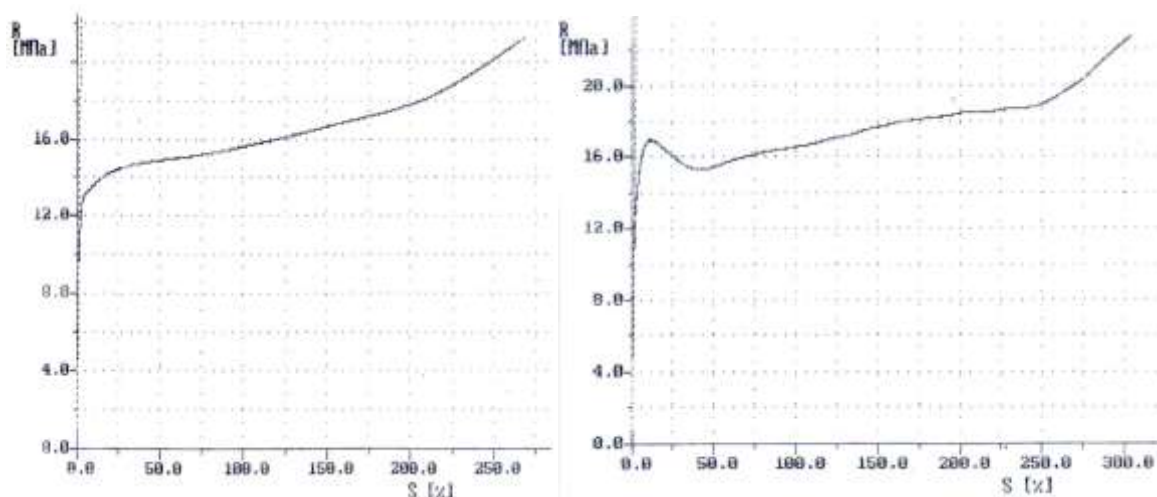


Рисунок 4.8. Зависимость прочности при растяжении от напряжения для образцов композитов на основе ПТФЭ: *а* – УМВ; *б* – 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ.

Исследование методом РЭМ показало, что структура полимера, действительно, изменяется при введении модифицированных углеродных волокон (рис. 4.9 *в*). Однако существенной разницы по сравнению с композитом на основе исходных углеродных волокон не наблюдается. Из микроснимков также следует, что углеродные волокна (*б* и *в*) расположены в полимерной матрице преимущественно в одном направлении.

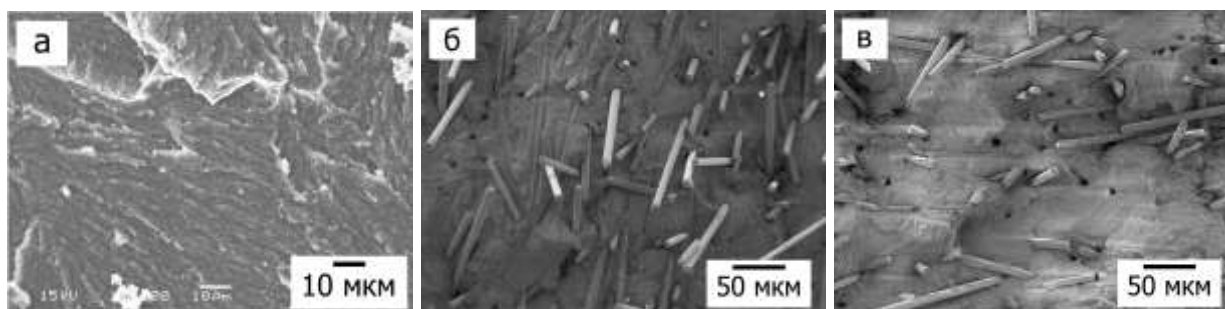


Рисунок 4.9. Микрофотографии структуры образцов: *а* – ПТФЭ; *б* – ПТФЭ+УМВ; *в* – ПТФЭ+2.5 Ni/УНВ/УМВ.

На следующем этапе были проведены исследования композитов ПТФЭ с 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ, подвергнутых испытанию на растяжение (рис. 4.10).

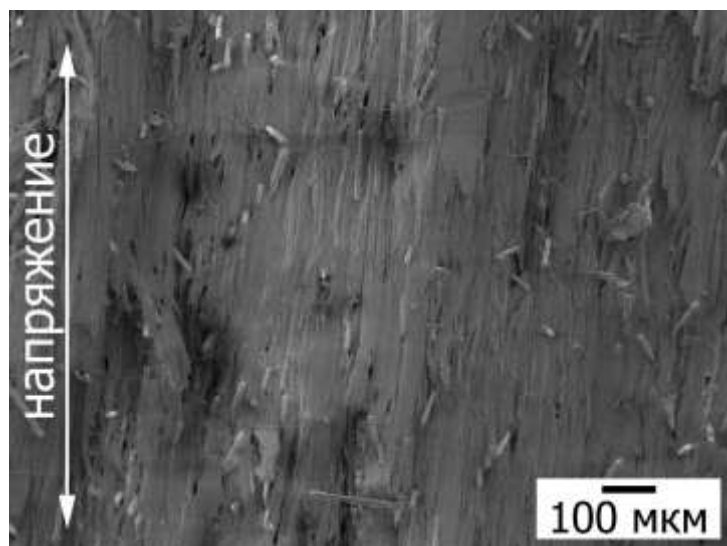


Рисунок 4.10. Микрофотография композита на основе ПТФЭ и 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ, подвергнутого растяжению до разрыва.

Из рисунка следует, что гибридные волокна 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ вытягиваются вдоль приложенного напряжения, что свидетельствует об анизотропии свойств полученного материала. В то же время, переориентация волокон вдоль оси растяжения на начальном этапе воздействия обуславливает образование шейки на кривой $R - S$.

В настоящее время существует достаточно широкий ассортимент антифрикционных полимерных материалов на основе углеродных наполнителей, применяемых в промышленности (Ф4К20, флувис-20, флубон-20). Однако, как было указано выше, количество наполнителя в составе таких материалов достигает 20 – 30 мас. %. Кроме того, выпускаемые отечественной промышленностью композиционные полимерные материалы на основе ПТФЭ и УМВ, не смотря на высокую износостойкость ($0.1 - 0.25 \cdot 10^{-6}$ кг/ч), характеризуются недостаточной прочностью и эластичностью (15 – 25 МПа и 120 – 130 %, соответственно; [196]), что снижает их долговечность и работоспособность. Таким образом, использование модифицированных волокон для армирования ПТФЭ приводит к улучшению комплекса эксплуатационных характеристик материала, сравнимых с производимыми в настоящий момент композитами антифрикционного назначения при значительном снижении количества вводимого наполнителя (\sim в 10 раз).

4.2.4. Модифицирование бутадиен-нитрильных резин БНКС-18АН углерод-углеродными гибридными материалами

Модифицирование бутадиен-нитрильных резин также было выполнено при использовании образца с малым содержанием углеродных наноструктур на поверхности (0.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ, выход УНВ – 2 %).

Физико-механические испытания композитов на основе исходного и модифицированного волокна показали, что прочность при разрыве конечного композита практически не изменяется (табл. 4.11).

Таблица 4.11. Физико-механические характеристики бутадиен-нитрильных резин и композитов на его основе

№	Наполнитель	X, мас.%	f , МПа	ε_p , %	ΔV , см ³
1	без наполнителя	0	13.3	465	4.31
2	УМВ	0.03	13.5	520	3.76
3		0.06	12	454	4.03
4		0.3	12.9	470	4.19
5		1.6	10.8	202	2.11
6		3.1	12.7	224	1.89
7	0.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ	0.03	14.2	472	4.29
8		0.06	12	438	4.23
9		0.3	12.7	516	4.22
10		1.6	13.2	210	1.85
11		3.1	12.4	197	1.36

ε_p – относительное удлинение при разрыве; f – условная прочность при разрыве; ΔV – объёмный износ при абразивном воздействии; X – содержание наполнителя.

Эффект наномодифицирования наблюдается при введении 1 – 3 % углерод-углеродных гибридных материалов в составе композита. Во-первых, происходит скачкообразное повышение износостойкости композитов в три раза (табл. 4.11). Во-вторых, при термическом старении данных образцов на воздухе (табл. 4.12) было зафиксировано увеличение относительного удлинения (111 и 123 %) и

прочности при разрыве по сравнению со значениями для исходной бутадиен-нитрильной резины. Подобный эффект может быть объяснён улучшением адгезии между матрицей бутадиен-нитрильного полимера и наномодифицированной поверхностью углеродного волокна.

Таблица 4.12. Физико-механические характеристики композитов на основе бутадиен-нитрильных резин, измеренные после термического старения образцов на воздухе ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 72 ч)

№	Наполнитель	X, мас.%	Δf , %	$\Delta \epsilon_p$, %
1	без наполнителя	0	-1.5	-187.5
2	УМВ	0.03	-11.8	-264.0
3		0.06	-0.8	-179.2
4		0.3	-12.4	-225.0
5		1.6	20.3	-37.2
6		3.1	6.6	-90.4
7	0.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ	0.03	-21.8	-248.6
8		0.06	-1.2	-170.6
9		0.3	-6.3	-268.4
10		1.6	12.2	-76.5
11		3.1	0.05	-58.2

$\Delta \epsilon_p$ – изменение относительного удлинения при разрыве; Δf – изменение условной прочности при разрыве; X – содержание наполнителя.

Исследования межфазовой границы «наполнитель – эластомерная матрица» методом РЭМ показали, что полимерная матрица образует чётко выраженные сцепки с поверхностью модифицированного волокна, либо плотно её покрывает, что свидетельствует об улучшенной адгезии на границе раздела фаз (рис. 4.11). Таким образом, наномодифицирование поверхности углеродного волокна, как и в предыдущих случаях, способствует повышению уровня адгезии в системе «углеродное волокно – эластомерная матрица». В свою очередь это приводит к повышению износостойкости композитов на основе бутадиен-нитрильных резин.

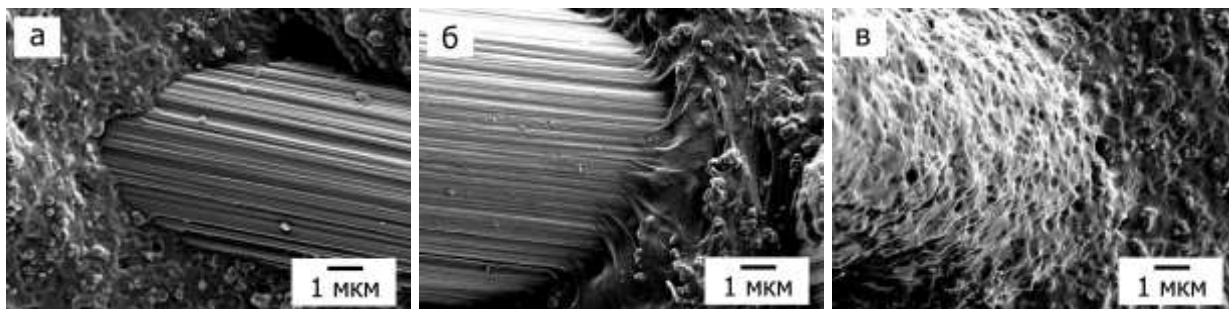


Рисунок 4.11. Снимки РЭМ композитов бутадиен-нитрильной резины с различными добавками: *a* – УМВ, *б* и *в* – 0.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ.

Количество наполнителя: 0.06 %.

На основании результатов, полученных при исследовании гибридных систем УНВ/МВ в модифицировании композиционных материалов, можно сделать вывод о том, что введение гибридных образцов, вне зависимости от типа используемого полимера, позволяет улучшать адгезионное взаимодействие между наномодифицированным волокном и полимерной матрицей. В то же время, степень изменения характеристик во многом определяется свойствами полимерного материала. Все данные физико-механических испытаний проведены в соответствии с государственными стандартами, что отличает данную работу от подобных исследований, в которых тестирование композитов на основе гибридных материалов проводилось либо в микро-масштабах (композит на основе одного или нескольких филаментов), либо на несертифицированном оборудовании [57, 132].

4.3. Исследование углерод-углеродных гибридных материалов в модельной реакции дегидрирования этанола

В настоящее время особой популярностью пользуются работы, посвящённые процессам на основе возобновляемого сырья. Многие исследования направлены на разработку способов получения ряда важных продуктов химического и нефтехимического производства из биоэтанола [197, 198]. Так, контролируя параметры процесса паровой конверсии, можно синтезировать разнообразный набор углеводородов бензинового ряда [199], в то же время дегидрирование этанола позволяет получать ацетальдегид и этилацетат, которые являются ценным сырьём для химического производства [198]. Традиционно в качестве

катализаторов дегидрирования алифатических спиртов используют такие металлы как никель, кобальт, медь, а также их сплавы. Важным параметром в данных процессах является сохранение высокой дисперсности активного компонента [200]. В ряде исследований показано, что использование углеродных носителей позволяет получать дисперсные частицы активного компонента, которые легко восстанавливаются и проявляют высокую активность в реакции дегидрирования этанола по сравнению с оксидными носителями [201, 202]. Среди различных форм углерода (порошок, гранулы, волокна), волокнистые носители представляют наибольший интерес, поскольку обеспечивают улучшенный тепло- и массоперенос при отсутствии перепадов давления по слою катализатора [203].

В данной работе процесс дегидрирования этанола был выбран в качестве модельной реакции для исследования перспектив применения углерод-углеродных композитов в области катализа. В работе было использовано два разных подхода:

1. Испытание гибридной системы УНВ/УМВ в качестве носителя катализатора;
2. Синтез каталитически активной гибридной системы на основе активированной углеродной ткани: 5 мас.% Cu-Co/УНВ/ACF (выход УНВ – 6 %).

4.3.1. Исследование углерод-углеродных композитов в качестве носителя катализатора

Углерод-углеродные гибридные материалы с выходом УНВ 40 мас.% на основе армирующей фибры были использованы в качестве носителя для катализатора в модельной реакции дегидрирования этанола (4.1).



В качестве образца сравнения был приготовлен катализатор на основе активированной углеродной ткани (5 мас.%Cu/ACF). Выбор данной системы обусловлен формой и развитой поверхностью материала носителя, что позволяет эффективно диспергировать достаточно большое количество активного компонента [201].

Схема получения катализатора (5 мас.%Cu/УНВ/УМВ) на основе гибридного материала представлена на рисунке 4.12.

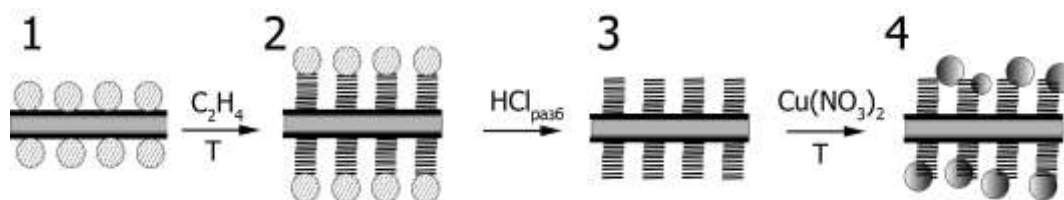


Рисунок 4.12. Схема получения катализатора на основе гибридного материала:

- 1, 2 – синтез гибридного материала 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ; 3 – удаление металлического никеля с помощью мягкой кислотной отмывки ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2$); 4 – нанесение катализатора пропиткой по влагоёмкости из $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CH}_3\text{OH}$.

На первой стадии был проведён синтез материала 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ с последующим удалением активного компонента (Ni). Результаты исследования методом РЭМ и ПЭМ гибридного материала на данных этапах представлены на рисунке 4.13.

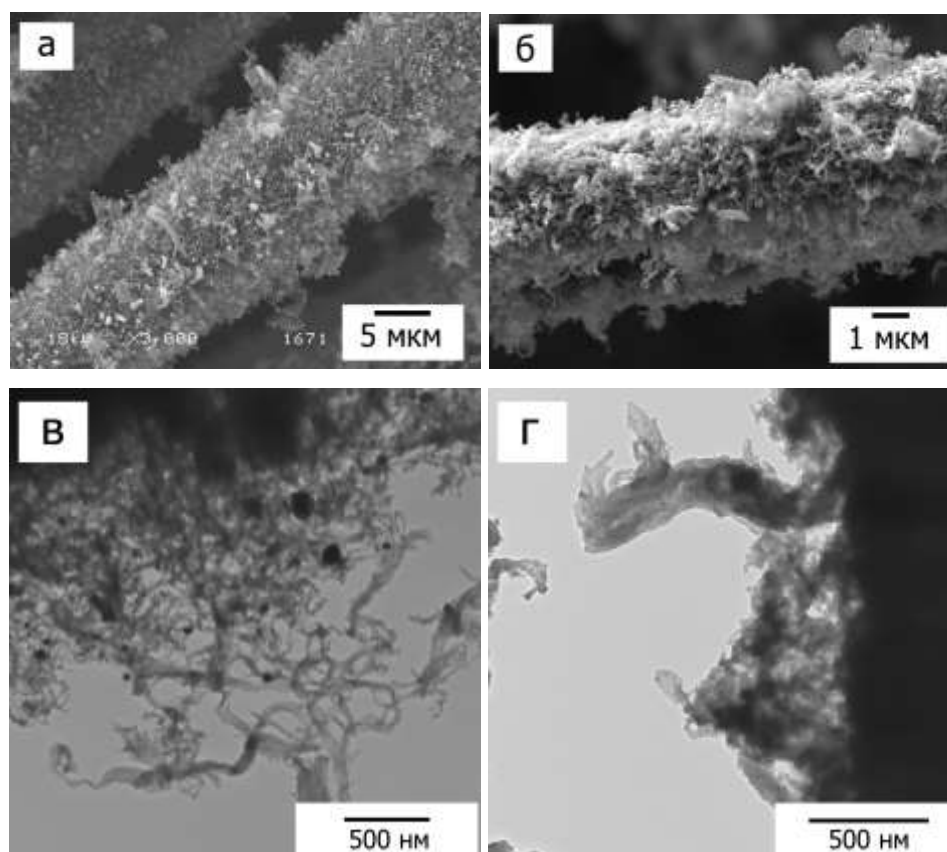


Рисунок 4.13. Данные РЭМ (а,б) и ПЭМ (в,г) для образца 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ:

- а, в* – до обработки; *б, г* – после отмывки катализатора ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2$, $T = 20^\circ\text{C}$, время обработки 24 ч).

На рисунке 4.13 *а* видно, что каталитические частицы никеля находятся на концах углеродных нановолокон. Данные ПЭМ, представленные на рисунке 4.14*в*, подтверждают доступность металлических частиц для воздействия, что позволяет проводить удаление катализатора в сравнительно мягких условиях (выдерживание в разбавленной соляной кислоте при комнатной температуре). Из данных, представленных на рис. 4.13 *б, г*, следует, что плотный слой наноструктурированного углерода покрывает поверхность макроволокна до и после удаления катализатора. Таким образом, можно сделать заключение о том, что мягкая кислотная обработка позволяет удалить частицы катализатора, практически не нарушая при этом целостность наноструктурированного слоя.

На следующем этапе предшественник катализатора (нитрат меди) наносился на подготовленный образец УНВ/УМВ пропиткой по влагеёмкости из метанольного раствора. Аналогично готовился образец сравнения. Далее следовала стандартная для данных систем термическая обработка для формирования оксидных частиц с последующим восстановлением до металлического состояния [204]. Снимки РЭМ для полученных образцов представлены ниже.

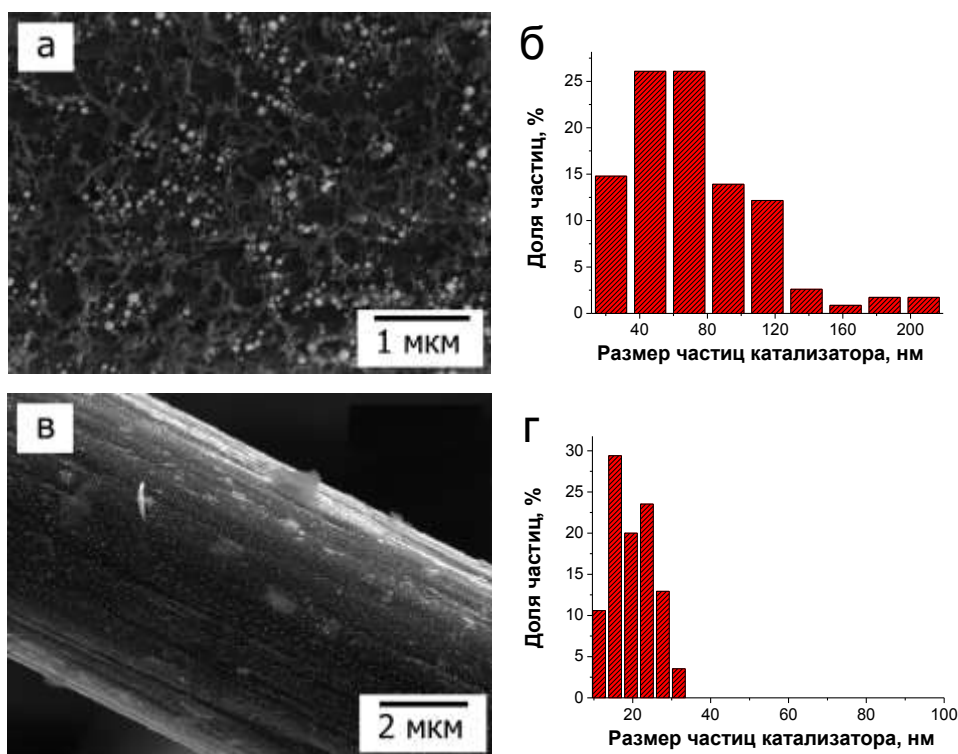


Рисунок 4.14. Снимки РЭМ и диаграммы распределения частиц меди по размеру для образцов (а, б) 5 мас.% Cu/УНВ/УМВ и (в, г) 5 мас.% Cu/АСФ.

В результате приготовления катализатора на поверхности углерод-углеродной подложки наблюдалось формирование достаточно крупных частиц меди со средним диаметром 80 ± 40 нм (рис. 4.14 а, б). В то же время, катализатор на основе активированной углеродной ткани (5 мас.% Cu/ACF) характеризуется более узким распределением по размеру частиц активного компонента (22 ± 5 нм).

Каталитические испытания показали, что образец 5 мас.% Cu/УНВ/УМВ проявляет низкую активность во всем диапазоне исследованных температур (200 – 400 °С). Максимальное значение удельной каталитической активности не превышало $22 \text{ г}_{\text{AA}}/\text{г}_{\text{Cu}}\cdot\text{ч}$, что в 16.5 раз ниже результата, полученного для системы сравнения (табл. 4.13).

Таблица 4.13. Характеристики катализаторов, использованных в реакции дегидрирования этанола ($T = 200 - 400$ °С)

№	Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ср}}, \text{ нм}$	$A_{\text{max}}, \text{ г}_{\text{AA}}/\text{г}_{\text{Cu}}\cdot\text{ч}$	$T, ^\circ\text{C}$
1	5%Cu/ACF	1042	22 ± 5	362	360
2	5%Cu/УНВ/ACF	33	80 ± 40	22	300

A – максимально достигнутые значения удельной каталитической активности,
 AA – ацетальдегид.

Наблюдаемая разница в каталитической активности, по-видимому, связана с размерным эффектом, поскольку реакция дегидрирования этанола является структурно-чувствительной. Как было показано выше, частицы меди со средним диаметром 22 нм распределены равномерно по поверхности активированной углеродной ткани. В то же время, при равномерном распределении активного компонента в гибридном образце средний диаметр частиц меди в 4 раза превышает таковой для систем сравнения, что закономерно сказывается на активности.

Таким образом, на основании представленных данных можно заключить, что использование гибридных материалов УНВ/МВ в качестве носителя катализатора в реакции дегидрирования этанола не представляется привлекательным в связи с трудностью диспергирования АК и, как следствие, низкой каталитической активностью.

4.3.2. Исследование каталитической активности гибридных систем

В предыдущем разделе было показано, что каталитическая активность медных систем в значительной мере зависит от размера активных частиц. В то же время известно, что основная проблема медьсодержащих катализаторов, нанесённых на углеродные материалы, заключается в агломерации дисперсных металлов, характеризующихся повышенной подвижностью при температурах реакции (200 – 400 °C) [202, 205]. Наравне с частичным спеканием активного компонента, вклад в снижение каталитической активности также вносит и окисление парами воды, присутствующей в составе реагентов [206]. По этой причине актуальной задачей является стабилизация дисперсности и химического состава активного компонента катализатора. В связи с этим, для дальнейших исследований представляло интерес получение иерархически структурированного углеродного материала, в котором активный компонент стабилизирован на поверхности носителя в структуре углеродных нитей (рис. 4.15).

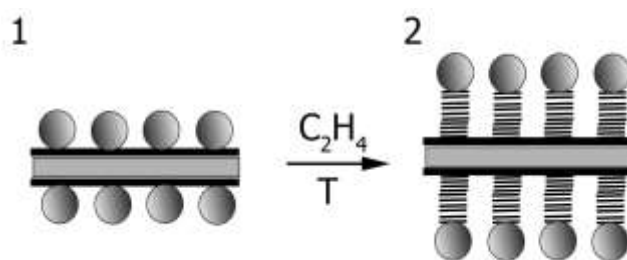


Рисунок 4.15. Схема получения катализатора на основе гибридного материала:

- 1 – нанесение активного компонента пропиткой по влагеёмкости из водного раствора нитрата меди и кобальта; 2 – синтез гибридного материала 5 мас.% Cu-Co/УНВ/ACF (600 °C, этилен).

При выборе активного компонента были учтены 2 необходимых условия:

1. Способность катализатора разлагать УВ сырьё с образованием УНВ;
2. Активность катализатора в реакции дегидрирования этанола.

Так, в работе был применён активный компонент на основе меди и кобальта, проявляющий каталитическую активность в перечисленных процессах. В качестве носителя использовали углеродную ткань с развитой поверхностью, преимущества применения которой были описаны в предыдущем разделе.

В качестве образцов сравнения были подготовлены как биметаллические так и монометаллические системы. Сводные данные по синтезированным образцам представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14. Характеристики образцов катализаторов, испытанных в реакции дегидрирования этанола (носитель катализаторов – активированная углеродная ткань, ACF)

№	Обозначение	Состав		Способ получения
		Компонент	Содержание, мас. %	
1	2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF	Cu	2.5	CCVD
		Co	2.5	
		УНВ	6	
2	2.5Cu-2.5Co/ACF	Cu	2.5	Пропитка по влагеёмкости водным раствором
		Co	2.5	
3	5Co/ACF	Co	5	
4	5Cu/ACF	Cu	5	
5	2.5Cu/ACF	Cu	2.5	

Данные РЭМ показывают, что в биметаллических образцах активный компонент равномерно распределён по поверхности носителя (рис. 4.16). Средний размер частиц медно-кобальтового катализатора, полученного пропиткой, составляет 10 – 30 нм (рис. 4.16 *a*). В то же время, при использовании различных детекторов удалось установить, что иерархический образец характеризуется бимодальным распределением частиц по диаметру. При помощи детектора вторичных электронов (SE) было получено изображение с топографическим контрастом (верхняя часть рисунка). Средний диаметр каталитических частиц составляет 100 нм. На нижней части рисунка приведены данные, полученные с помощью детектора отражённых электронов, которые демонстрируют наличие мелких металлических частиц размером ≈ 20 нм под слоем нановолокон.

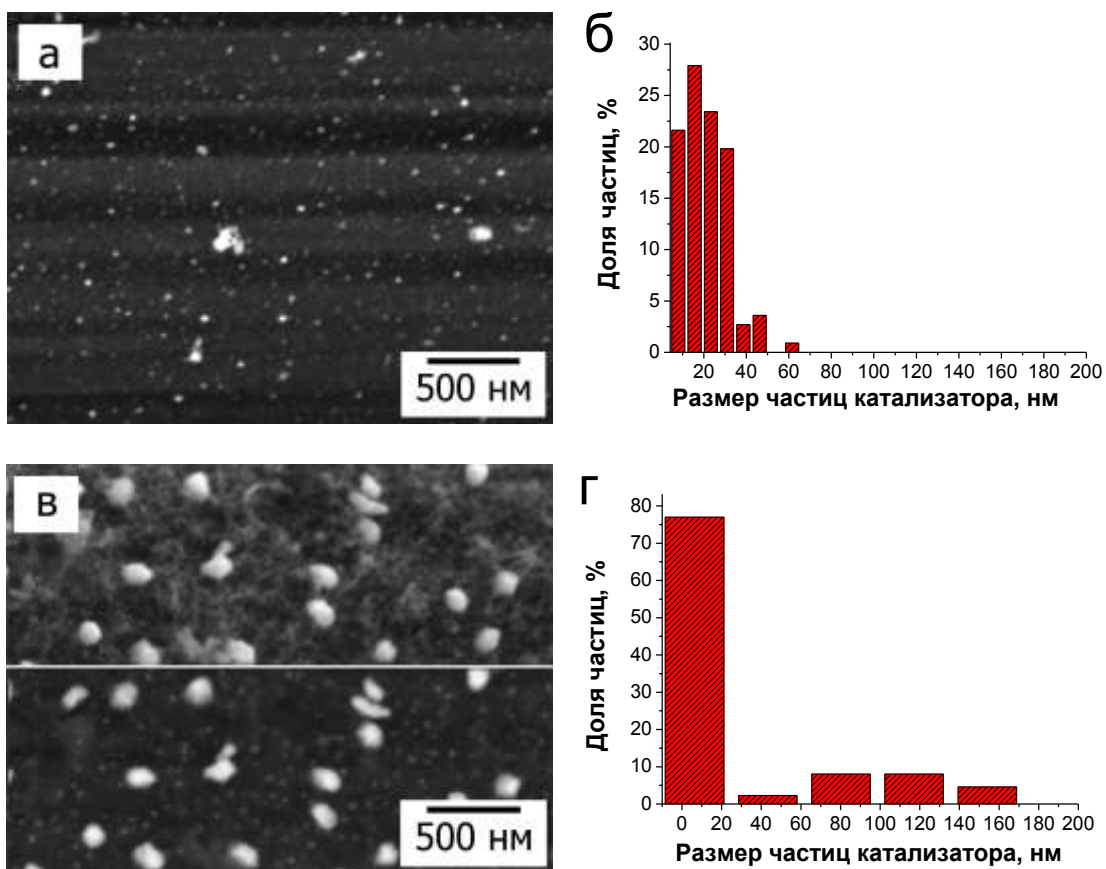


Рисунок 4.16. Изображение поверхности катализаторов, полученное методом РЭМ и распределение по диаметру частиц меди для образцов:
а, б – 2.5Cu-2.5Co/ACF; *в, г* – 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF.

Статистический анализ массива данных РЭМ (и ПЭМ для гибридных образцов) позволил определить распределение по диаметру активных частиц. Так, для нанесённого катализатора 2.5Cu-2.5Co/ACF средний диаметр частиц составил 20 ± 10 нм, тогда как гибридный материал 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF характеризуется бимодальным распределением каталитических частиц со средними диаметрами 10 ± 2 и 100 ± 20 нм. Доля крупных частиц при этом не превышает 23 %.

Данные ПЭМ для полученного гибридного материала 5 мас.% Cu-Co/УНВ/ACF подтверждают присутствие в образце как крупных углеродных нитей, так и более тонких с соответствующими по размеру частицами АК. (рис. 4.17 б).

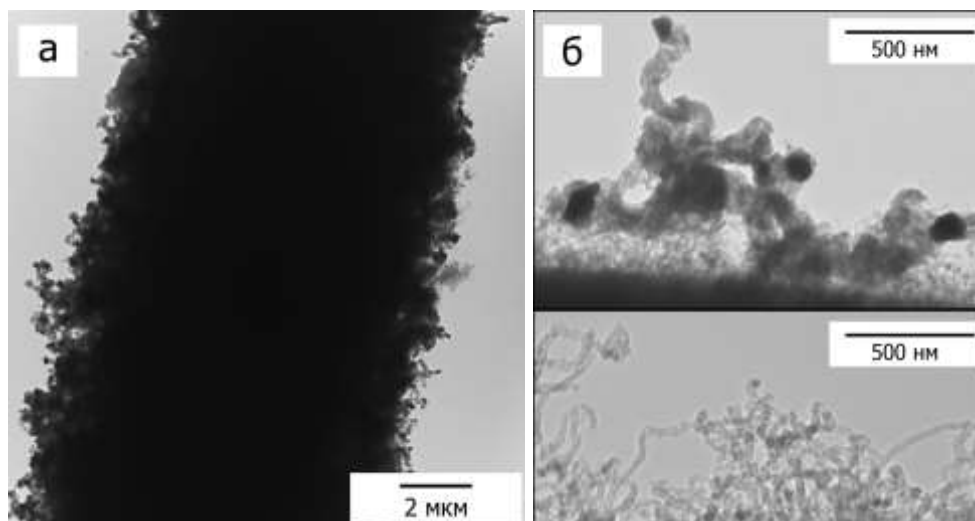


Рисунок 4.17. Микрофотографии ПЭМ для образца 2.5Cu-2.5Co/УНВ/АСФ (выход УНВ – 6 %).

Наличие бимодального распределения указывает на то, что в ходе подготовки катализатора могло происходить созревание частиц по Освальду [82, 207], однако в ходе роста углеродных нитей происходит механическая стабилизация дисперсности активного компонента.

Данные каталитических испытаний в модельной реакции дегидрирования этанола представлены на рисунке 4.18.

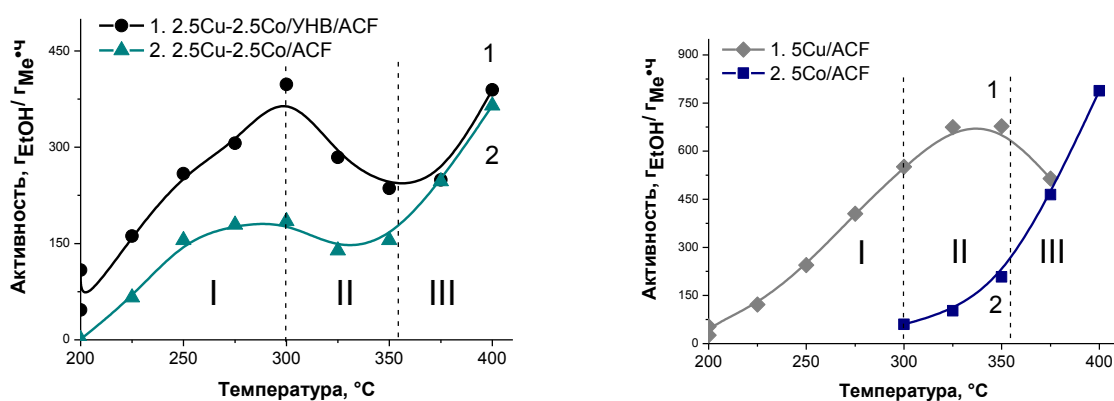


Рисунок 4.18. Зависимость удельной каталитической активности в реакции дегидрирования этанола для образцов: (слева) 1 – 2.5Cu-2.5Co/УНВ/АСФ; 2 – 2.5Cu-2.5Co/АСФ; (справа) 1 – 5Cu/АСФ; 2 – 5Co/АСФ.

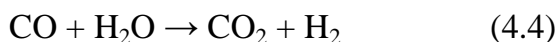
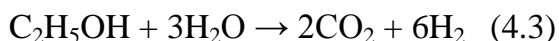
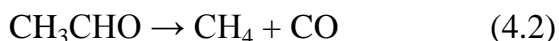
Следует отметить, что на основании результатов, описанных в главе 3 (стабилизация металлических частиц углеродными наноструктурами), испытания иерархического катализатора проводили без дополнительной активации водородом.

Из графиков, представленных на рисунке 4.18 (*слева*), видно, что температурная зависимость удельной активности имеет сложный характер. На кривой можно выделить три интервала: I – возрастание активности до 300 °С, затем (II) незначительный спад в диапазоне 300 – 350 °С и снова рост (III). Данный эффект, вероятно, связан с тем, что металлы, входящие в состав катализатора, проявляют активность в разных температурных диапазонах. Действительно, данные, представленные на рис. 4.18 (*справа*), подтверждают, что медь активна в интервале температур до 350 °С (участки графика I – II), в то время как кобальт проявляет активность при более высоких температурах (≥ 300 °С, участки графика II – III).

При сравнении данных, полученных для иерархически структурированного и нанесённого катализатора видно, что каталитическая активность первого при $T < 300$ °С в два раза превышает таковую для образца сравнения (участки графика I-II, соответствующие активной работе меди).

Расчёт селективности, основанный на анализе продуктов реакции методом газовой хроматографии показал, что преимущественные продукты конверсии этилового спирта представлены ацетальдегидом и водородом, что свидетельствует о протекании реакции 4.1

Селективность иерархически структурированного катализатора составляла 90 – 100 %, в то время как для нанесённого катализатора при росте температуры селективность уменьшалась до 80 %. При этом в составе газообразных продуктов фиксировали наличие оксидов углерода, что можно объяснить протеканием следующих побочных реакций (2 – 4):



Температурная зависимость выхода целевого продукта (ацетальдегида, АА) для биметаллических катализаторов 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF и 2.5Cu-2.5Co/ACF представлена на рисунке 4.19.

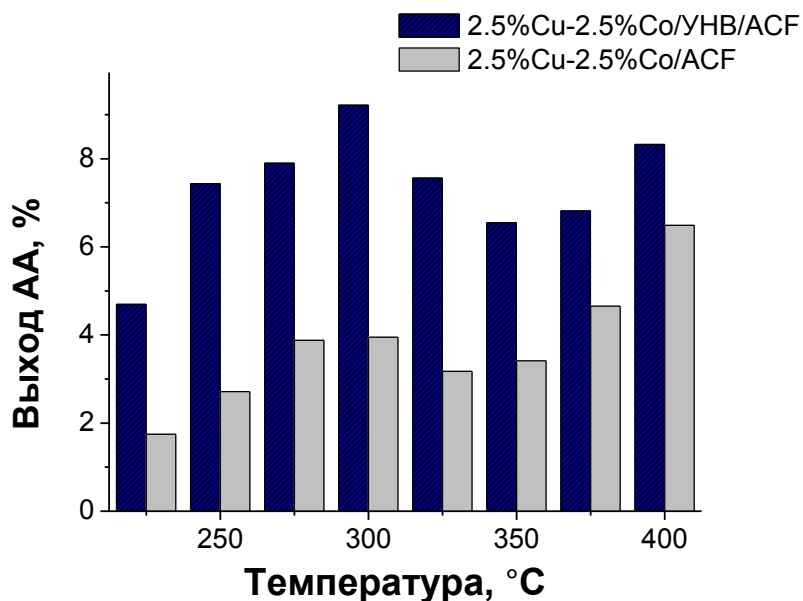


Рисунок 4.19. Температурная зависимость выхода ацетальдегида при дегидрировании этанола для образцов: 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF и 2.5Cu-2.5Co/ACF.

Из рисунка 4.19 следует, что практически во всём интервале температур выход АА для иерархического катализатора двукратно превышает таковой для образца 2.5Cu-2.5Co/ACF. Более того, видно, что разница выхода максимальна в интервале температур, соответствующим активной работе медного компонента катализатора (200 – 350 °C). Данный эффект, по видимому, связан с закреплением каталитической частицы в слое углеродных волокон. Дело в том, что при образовании Cu-Co сплавов медь, обладающая меньшей поверхностной энергией ($\gamma_{\text{Cu}} = 1.85 \text{ Дж/м}^2$, [208]; $\gamma_{\text{Co}} = 2.59 \text{ Дж/м}^2$, [209]), обогащает поверхность сплавной частицы. Более того в ходе роста углеродных наноструктур происходит дифференциация функций граней активной частицы таким образом, что кобальт, активный в росте УНВ и характеризующийся более высоким сродством к углероду, располагается на «осадительной» грани (111), в то время как медь в основном представлена на свободных гранях. Таким образом, резонно предположить, что происходит болокировка бóльшей части кобальта графитоподобными структурами,

при этом значительная часть меди выходит на поверхность. Вероятно, подобное перераспределение компонентов сплава при наноструктурировании вносит вклад в каталитическую активность и увеличение выхода продукта для образца 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF по сравнению с 2.5Cu-2.5Co/ACF.

В то же время, отсутствие каталитической активности кобальт-составляющей системы до 300 °С позволяет сравнить образцы 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF и 2.5Cu/ACF в указанном интервале температур (рис. 4.20).

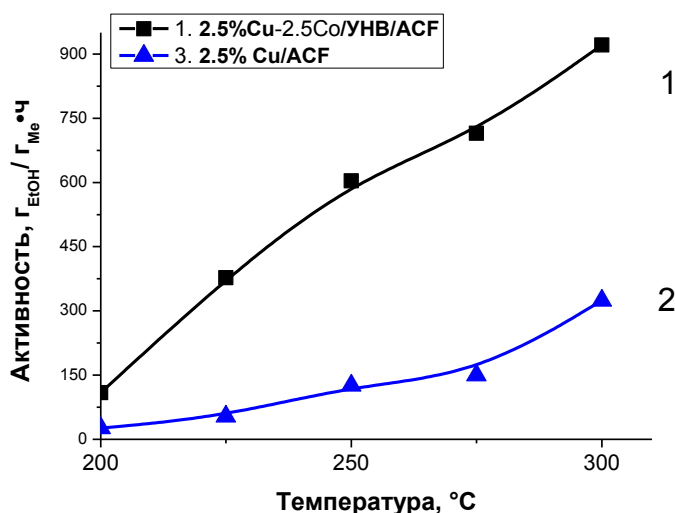


Рисунок 4.20. Зависимость активности в реакции дегидрирования этанола от температуры в присутствии: 1 – **2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF**(в пересчёте на содержание меди); 2 – **2.5Cu/ACF**.

Из графика рис. 4.20 следует, что активность гибридной системы превышает таковую для нанесённого монометаллического катализатора в интервале температур 200 – 300 °С. В данном случае, по всей видимости, стабилизация металлических частиц в наноструктурированном углеродном слое оказывает решающее влияние на действие меди в каталитической системе.

Далее для подтверждения предположения о стабилизации активного компонента бикомпонентные каталитические системы были исследованы методом РФА до и после проведения процесса дегидрирования этанола. Полученные данные иллюстрируют, что в результате синтеза гибридного материала образуется система

2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF, содержащая сплавные частицы Cu-Co, стабилизированные в металлическом состоянии (рис. 4.21).

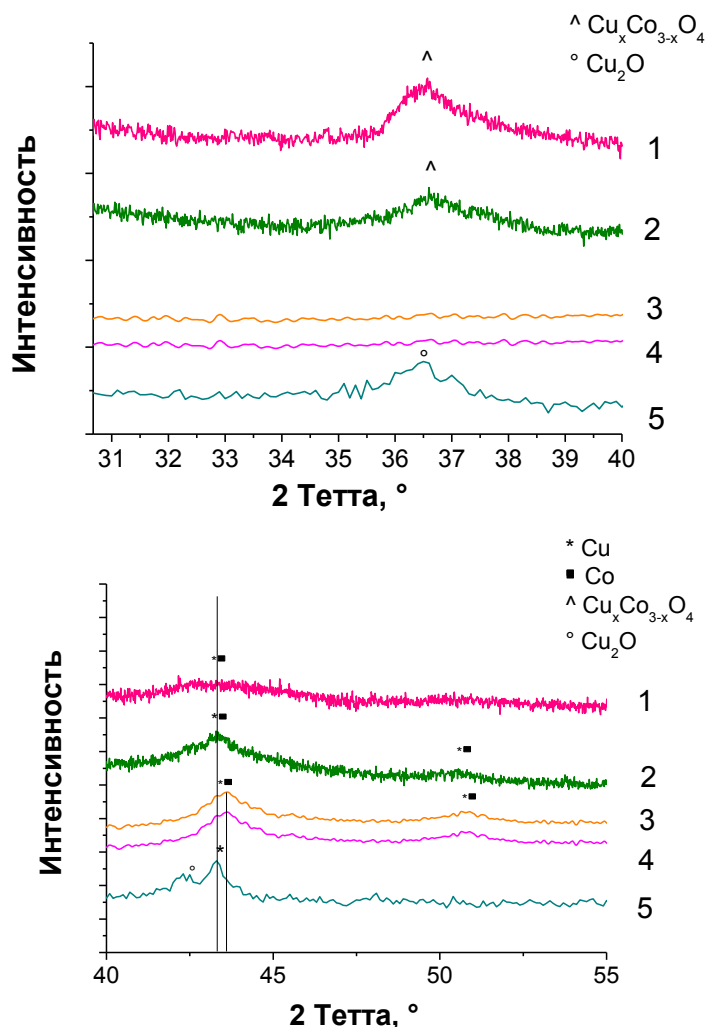


Рисунок 4.21. Данные рентгенофазового анализа для следующих образцов:

1 – 5Cu-Co/ACF, восстановленный с последующей пассивацией в Ar/O_2 ;
 2 – 2.5Cu-2.5Co/ACF после реакции; 3 – 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF с выходом УНВ 6 %; 4 – 5Cu/ACF, восстановленный с последующей пассивацией в Ar/O_2 ; *сверху* – дифрактограмма в области углов (2θ) 30 – 40°; *снизу* – области углов (2θ) 40 – 55°.

Таким образом, полученный катализатор, действительно, не требует дальнейшей обработки или дополнительной активации для использования в реакции дегидрирования этанола (рис. 4.21, кривая 3). Образование сплава подтверждается характерным смещением рефлекса $2\theta = 43.60^\circ$ на дифрактограмме 3 относительно рефлекса, соответствующего металлической меди на

дифрактограмме 5 ($2\theta = 43.30^\circ$). Образование сплавов Cu-Co (соотношение 1:1) при выбранных условиях также подтверждается литературными данными [210, 211].

Из верхней части рисунка 4.21 следует, что в составе иерархического композита содержится только металлическая фаза, тогда как в составе биметаллических и монометаллических катализаторов, нанесённых на активированную углеродную ткань пропиткой, после активации в водороде и пассивации присутствует фаза оксидов ($2\theta = 36\div 37^\circ$).

Полученные данные ещё раз подтверждают тот факт, что углеродные наноструктуры, даже в небольшом количестве, способствуют стабилизации активных частиц в металлической фазе. Важно отметить, что дифрактограмма образца 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF после проведения реакции дегидрирования полностью совпадает с исходной, в то время как образец сравнения 2.5Cu-2.5Co/ACF демонстрирует изменение интенсивности и ширины рефлексов (дифрактограммы 1 – 4). При этом размер ОКР сплавной фазы Cu-Co в образце 2.5Cu-2.5Co/ACF увеличивается вдвое после испытаний (с 7 до 14 нм), вместе с тем дисперсность оксидной фазы меняется незначительно (табл. 4.15).

Таблица 4.15. Размеры ОКР, рассчитанные по данным РФА (содержание металлов 5 мас.%)

№	Образец	Фаза	ОКР, нм
1	2.5Cu-2.5Co/ACF восстановленный	сплавная частица Cu-Co	7
2	2.5Cu-2.5Co/ACF после реакции	сплавная частица Cu-Co	14
		смешанный оксид $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	11
3	2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF (до и после реакции)	сплавная частица Cu-Co	21
4	5Cu/ACF восстановленный	Cu	29
		CuO	18

Таким образом, на примере модельной реакции дегидрирования этанола было показано, что использование иерархически структурированного катализатора 2.5Cu-2.5Co/UHB/ACF позволяет достигать увеличения конверсии этанола по сравнению как с моно-, так и с бикомпонентными системами, нанесёнными на активированные углеродные макроволокна. Наноструктурирование позволяет стабилизировать дисперсность и химический состав активного компонента посредством закрепления металлических частиц в структуре выращиваемых углеродных нановолокон.

Заключение к главе 4

В заключении стоит отметить, что разработанный метод модифицирования позволяет получать углерод-углеродные и углерод-минеральные гибридные материалы в количестве 10 – 200 г. Представительный объём гибридного материала позволяет проводить испытания полимерных композитов согласно государственным стандартам, а также проверять сходимость полученных данных.

На основании результатов, изложенных в данной главе, можно прийти к выводу о том, использование гибридных материалов в составе композитов позволяет повысить уровень адгезии на границе «волокно – матрица», вне зависимости от химического состава полимера (полиэтилен, политетрафторэтилен и бутадиен-нитрильные резины). Степень улучшения прочностных характеристик во многом определяется свойствами матрицы.

В случае армирования трубного полиэтилена введение углерод-углеродных гибридных материалов позволяет добиться существенного прироста прочности при пределе текучести от 10 – 80 % по сравнению с использованием необработанной фибры. Данный результат превосходит значения, полученные при армировании полиэтилена ПЭ-80 дисперсными нановолокнами различной морфологии (прирост прочности при пределе текучести 5 – 8 % по сравнению с исходным полиэтиленом [Ошибка! Закладка не определена.]). В то же время, использование углерод-минеральных композитов для армирования полимеров не представляется перспективным ввиду недостаточной прочности закрепления слоя УНВ на поверхности макроволокна.

При введении углеродных нанокомпозитов в состав ПТФЭ наблюдается изменение характера разрушения материала. Показано, что использование модифицированных волокон позволяет до 4х раз снизить количество наполнителя при сохранении эксплуатационных характеристик, аналогичных уже производимым композитам (Ф4К20, флувис-20, флублон-20).

Композиты на основе бутадиен-нитрильной резины показали повышенную износостойкость при введении модифицированных углеродных волокон в количестве от 1 до 3 мас.%. Также данные материалы проявили лучшие прочностные характеристики при термическом старении по сравнению с исходной резиной (увеличение прочности при разрыве – 20 %). Методом растровой электронной микроскопии показано, что наблюдаемый эффект связан с улучшением адгезии на границе «модифицированное волокно – эластомерная матрица», что выражается в более плотном прилегании полимерной матрицы к модифицированному волокну.

При изучении гибридных материалов в каталитических приложениях было применено 2 подхода: испытание гибридной системы УНВ/УМВ в качестве носителя катализатора и синтез каталитически активной гибридной системы на основе активированной углеродной ткани.

Было установлено, что использование гибридных систем в качестве носителя катализатора оказалось не эффективным в модельной реакции дегидрирования этанола ввиду формирования достаточно крупных частиц активного компонента (80 ± 20 нм). В то же время, предложенный подход к синтезу иерархически структурированного катализатора $2.5\text{Cu}-2.5\text{Co}/\text{УНВ}/\text{ACF}$ позволил стабилизировать дисперсность и химический состав активного компонента, что привело к двукратному увеличению удельной каталитической активности и выхода целевого продукта, по сравнению каталитическими системами $2.5\text{Cu}-2.5\text{Co}/\text{ACF}$.

Таким образом, можно заключить, что полученные гибридные материалы могут представлять интерес для применения в области материаловедения и катализа. Представленные данные открывают горизонты для дальнейших, более детальных исследований наблюдаемых эффектов с целью создания более совершенных композиционных материалов и катализаторов.

Заключение

Подводя итог работе, необходимо отметить, что её основной результат заключается в разработке универсальной методики наномодифицирования, позволяющей обрабатывать волокнистые материалы различной природы и формы. В основу метода положен процесс осаждения углерода из газовой фазы, катализируемый никелем и его сплавами. Проведён комплексный анализ влияния условий процесса модифицирования на выход, структурные особенности и текстурные характеристики образующегося углеродного слоя с использованием набора физико-химических методов (ТГА, РЭМ, ПЭМ, ПЭМ-ВР, РФА и КР-спектроскопии). Показано, что разработанный метод наномодифицирования позволяет получать углерод-углеродные и углерод-минеральные гибридные материалы с развитой поверхностью (до $300 \text{ м}^2/\text{г}$); контролируемой толщиной (до 15 мкм) и структурой слоя, состоящего из углеродных нановолокон (перистые волокна и сегментированные нити).

Показано, что метод наномодифицирования применим для обработки широкого класса макрообъектов. Впервые для получения углерод-минеральных гибридных материалов с высоким выходом продукта ($300 \text{ г}/\text{г}_{\text{обр}}$) применён метод поверхностного самораспространяющего термосинтеза с последующей реализацией осаждения углерода из газовой фазы.

Проведена качественная оценка прочности закрепления углеродных нановолокон на поверхности МВ в соответствии со специально разработанной методикой. В результате было установлено, что относительная сила связывания УНВ с поверхностью макроволокна уменьшается в ряду: $\text{УМВ} \gg \text{БВ} \geq \text{КЗТ}$. По данным ПЭМ высокого разрешения, на границе «УНВ – углеродное волокно» имеется плотный контакт между графитизированным носителем и структурой нановолокон, что свидетельствует об эпитаксиальном характере роста УНВ на поверхности углеродной подложки.

Полученные гибридные материалы УНВ/МВ были успешно апробированы в модифицировании ПКМ на основе полимеров различного химического состава (ПЭ, ПТФЭ, бутадиен-нитрильные резины), а также каталитическом приложении (дегидрирование этанола) и адсорбции.

Была проведена наработка укрупнённых партий углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных материалов в количестве, достаточном для проведения испытаний полимерных композитов в соответствии с нормами ГОСТ и набора статистических данных. Установлено, что использование углерод-углеродных гибридных материалов в составе полимерных композитов позволяет повысить уровень адгезии на границе «волокно – матрица», что обуславливает улучшение прочностных характеристик материала. Так, испытания композитов на основе трубного полиэтилена с индексом 80 и 100 показали увеличение прочности при пределе текучести на 10 – 60 % при сохранении достаточного уровня эластичности материала. Армирование ПТФЕ привело к созданию композитов с эксплуатационными характеристиками, аналогичными уже производимым материалам (Ф4К20, флувис-20, флублон-20), при значительном снижении количества наполнителя (с 20 до 3 мас.%). Композиты на основе бутадиен-нитрильной резины показали повышенную износостойкость при введении модифицированных углеродных волокон. В то же время, использование углерод-минеральных материалов не позволило существенным образом улучшить изменения свойства полиэтиленового композита на их основе, что, вероятно, связано с более слабой прочностью закрепления слоя УНВ на поверхности минеральной фибры.

Исследование гибридных систем в катализе показало, что использование их качестве носителя для катализатора не представляется перспективным в дальнейшем приложении к модельной реакции дегидрирования этанола. В то же время, предложенный подход к синтезу иерархически структурированного катализатора Cu-Co/УНВ/ACF позволяет стабилизировать химическое состояние и дисперсность активного компонента, что приводит к двукратному увеличению выхода ацетальдегида, по сравнению с каталитической системой Cu-Co/ACF, приготовленной методом пропитки.

Достигнутые результаты в отношении практического использования гибридных материалов открывают новые перспективы для создания отечественных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. В то же время, разработанный подход к

приготовлению иерархически структурированного катализатора Cu-Co/УНВ/АСФ может оказаться востребованным при разработке ресурсоэффективных технологий на основе возобновляемого сырья.

Выводы

Таким образом, на основании полученных в работе результатов можно сформулировать следующие выводы:

1. Разработан каталитический метод наномодифицирования поверхности углеродных и минеральных макроволокон, позволяющий получать гибридные материалы УНВ/МВ с регулируемым выходом углеродных нановолокон (2 – 300 мас.%), структурой и толщиной наноструктурированного слоя (до 15 мкм) позволяющий значительно развить площадь удельной поверхности фибры (с 0.3 до 6 – 300 м²/г). Показано, что метод применим для модифицирования различных типов изделий на основе углеродных и минеральных макроволокон (фибра, нити, ткань).

2. Продемонстрирована возможность использования хлоруглеводородов (1,2-дихлорэтана и отходов ХО синтеза) для получения гибридных материалов УНВ/МВ. Установлено, что нанесение катализатора на кремнезёмную ткань методом ПСТ позволяет синтезировать углерод-минеральные композиты с максимальной удельной поверхностью ($S_{БЭТ} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и выходом УНВ (до 300 мас.%).

3. Предложена методика, позволяющая качественно анализировать прочность связывания наноструктурированного углеродного слоя с поверхностью макроволокон. Относительная прочность закрепления УНВ на поверхности макроволокна уменьшается в ряду углеродное волокно >> базальтовое волокно ≥ кремнезёмная ткань, что объясняется эпитаксиальным характером роста углеродных наноструктур на поверхности графитизированной подложки.

4. На основании результатов физико-механических и триботехнических испытаний полимерных композитов показано, что метод модифицирования поверхности макроволокон позволяет улучшать адгезионное взаимодействие

между наномодифицированным волокном и полимерной матрицей различного состава (полиэтилен, политетрафторэтилен, бутадиен-нитрильные резины).

5. Разработан гибридный катализатор состава Cu-Co(5%)/УНВ/МВ, обеспечивающий двукратное увеличение выхода ацетальдегида в модельной реакции дегидрирования этанола по сравнению с образцом Cu-Co(5%)/МВ, приготовленным пропиткой. Показано, что метод наноструктурирования поверхности позволяет стабилизировать химический состав и дисперсность металлических сплавных частиц, закреплённых в структуре углеродных нановолокон.

Список опубликованных работ

1. Петухова Е.С., Попов С.Н., Саввинова М.Е., Соколова М.Д., Соловьёва С.В., Морова Л.Я., Токарева И.В., Мишаков И.В. Полимерная композиция для изготовления труб. Заявка на изобретение № 2012129477. Патент РФ 2505563 от 27.01.2014. Бюлл. №3.
2. Токарева И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Корнеев Д.В., Петухова Е.С., Саввинова М.Е. Модифицирование углеродных макроволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80. // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т.6. – №3. – С.158 – 167.
3. Токарева И.В., Мишаков И.В., Корнеев Д.В., Ведягин А.А. , Голохваст К.С. Наноструктурирование поверхности углеродных макроволокон // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10. – №1 – 2. – С.130–135.
4. Petukhova E.S., Savvinova M.E., Krasnikova I.V., Mishakov I.V., Okhlopkova A.A., Jeong D.-Y., Cho J.-H. Reinforcement of Polyethylene Pipes with Modified Carbon Microfibers // Journal of the Korean Chemical Society. – 2016. – V. 60. – N. 3. –P. 177 – 180.
5. Krasnikova I.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bauman Y.I., Korneev D.V. Surface modification of microfibrinous materials with nanostructured carbon//Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V. 186. – P. 220 – 227.

Использованные источники

1. Manikandan V., Winowlin Jappes J.T. Suresh Kumar S.M. Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites. // *Polymer Composites: Part B.* – 2012. – V. 43. – P. 812–818.
2. Karsli N.G., Yesil S., Aytac A. Effect of hybrid carbon nanotube/short glass fiber reinforcement on the properties of polypropylene composites. // *Composites: Part B.* – 2014. – V. 63. – P. 154–160.
3. Kafi A., Huson M., Creighton C., Khoo J., Mazzola L., Gengenbach T., Jones F., Fox B. Effect of surface functionality of PAN-based carbon fibres on the mechanical performance of carbon/epoxy composites. // *Composites Science and Technology.* – 2014. – V. 94. – P. 89–95.
4. Wang J., Chen Y., Zhang Y., Ionescu M. I., Li R., Sun X., Ye S., Knights S. 3D-boron doped carbon nanorods/carbon-microfiber hybrid composites: synthesis and applications in a highly stable proton exchange membrane fuel cell. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 18195–18198.
5. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: НОТ, 2009. – 379 с.
6. Каблов Е. Композиты: сегодня и завтра. // *Металлы.* – 2015. – №. 1. – С. 36–39.
7. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // *Труды ВИАМ.* – 2013. – №. 8. – С. 3.
8. Wang G.J., Liu Y.W., Guo Y.J., Zhang Z.X., Xu M.X., Yang Z.X. Surface modification and characterizations of basalt fibers with non-thermal plasma. // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – V. 201. – P. 6565–6568.
9. Deng C., Jiang J., Liu F., Fang L., Wang J., Li D., Wu J. Influence of graphene oxide coatings on carbon fiber by ultrasonically assisted electrophoretic deposition on its composite interfacial property. // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – V. 272. – P. 176–181.

10. Gao S., Mader E., Plonka R. Nanocomposite coatings for healing surface defects of glass fibers and improving interfacial adhesion. // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68. – P. 2892–2901.
11. Zhang R.L., Huang Y.D., Su D., Liu L., Tang Y.R. Influence of sizing molecular weight on the properties of carbon fibers and its composites. // *Materials and Design.* – 2012. – V. 34. – P. 649–654.
12. Sharma M., Gao Sh., Mäder E., Sharma H., Yew Wei L., Bijwe J. Carbon fiber surfaces and composite interphases. // *Composites Science and Technology.* – 2014. – V.102. – P. 35–50
13. Meng L.Y., Moon C.W., Im S.S., Lee K. H., Byun J.H., Park S.J. Effect of Ni catalyst dispersion on the growth of carbon nanofibers onto carbon fibers. // *Microporous Mesoporous Materials.* – 2011. – V. 142. – P. 26–31.
14. Tzeng S.S., Hug K.H., Ko T.H. Growth of carbon nanofibers on activated carbon fiber fabrics. // *Carbon.* – 2006. – V. 44. – P. 859–865.
15. Thostenson E.T., Li W.Z., Wang D.Z., Ren Z.F., Chou T.W. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites // *Journal of Applied physics.* – 2002. – T. 91. – №. 9. – C. 6034–6037.
16. Rahmanian S., Thean K.S., Suraya A.R., Shazed M.A., Mohd Salleh M.A., Yusoff H.M. Carbon and glass hierarchical fibers: Influence of carbon nanotubes on tensile, flexural and impact properties of short fiber reinforced composites. // *Materials and Design.* – 2013. – V. 43. – P. 10–16.
17. Qian H., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P., Bismarck A. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 4751–4762.
18. Урванов С.А. Модифицирование углеродного волокна углеродными наноструктурами // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.21 / С.А. Урванов. Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов. – Троицк, Москва. – 2016. – 142 с.
19. Zarubova S., Rane S., Yang J., Yu Y., Zhu Y., Chen D., Holmen A. Fischer–Tropsch Synthesis on Hierarchically Structured Cobalt Nanoparticle/Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composites. // *ChemSusChem.* – 2011. – V. 4. – P. 935 – 942.

20. Ledoux M.J., Pham-Huu C. Carbon Nanostructures with Macroscopic Shaping for Catalytic Applications. // *Catal. Today*. – 2005. – V. 2. – P. 102–103.
21. Chakraborty A., Deva D., Sharma A., Verma N. Adsorbents based on carbon microfibers and carbon nanofibers for the removal of phenol and lead from water. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 359. – P. 228–239.
22. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 1995. – №1. – С. 57 – 65.
23. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: учеб. пособие. под ред. А.А. Берлина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 560 с.
24. Армирующие волокна для пластмасс: виды и свойства. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1588.
25. Sfarra S., Ibarra-Castanedo C., Santulli C., Paoletti A., Paoletti D., Sarasini F., Bendada A., Maldague X. Falling weight impacted glass and basalt fibre woven composites inspected using non-destructive techniques. // *Composites: Part B*. – 2013. – V. 45. – P. 601–608.
26. Lee J.H., Rhee K.Y., Park S.J. The tensile and thermal properties of modified CNT-reinforced basalt/epoxy composites. // *Materials Science and Engineering A*. – 2010. – V. 527. – P. 6838–6843.
27. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-Пресс, 2007. – 192 с.
28. Li X., Li K., Li H., Wie J., Wang C. Microstructures and mechanical properties of carbon/carbon composites reinforced with carbon nanofibers/nanotubes produced in situ // *Carbon*. – 2007. – N 45. – P. 1662–1668.
29. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь: ОАО "УНИИКМ", 2009. – 342 с.
30. Kuilla T., Bharda S., Yao D., Kim N. H., Bose S., Lee J. H. Recent advances in graphene based polymer composites// *Progress in Polymer Science*. – 2010. – N. 35. – P. 1350 – 1375.
31. Симамура С. Углеродные волокна. М.: Мир, 1987. – 304 с.

32. Преображенский А.И. Стеклопластики – свойства, применение, технологии. // Главный механик. – 2010. – № 5. – С. 27–36.
33. Справочник по композиционным материалам. М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
34. Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. // Progress in Materials Science. – 2015. – V. 73. – P. 1–43.
35. Liu Y., Zhang X., Song Ch., Zhang Y., Fang Y., Yang B., Wang X. An effective surface modification of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites. // Materials and Design. – 2015. – V. 88. – P. 810–819.
36. Tiwari S., Bijwe J. Surface Treatment of Carbon Fibers – A Review. // Procedia Technology. – 2014. – V. 14. – P. 505 – 512.
37. Тихомиров А.С., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. Модифицирование поверхности углеродного волокна растворами азотной кислоты. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 684–688.
38. Meng L., Fan D., Zhang Ch., Jiang Z., Huang Yu. The effect of oxidation treatment by $\text{KClO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ system on intersurface performance of carbon fibers. // Applied Surface Science. – 2013. – V. 268. – P. 225–230.
39. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons //Carbon. – 1994. – V. 32. – N. 5. – P. 759–769.
40. Zhang G., Sun Sh., Yang D., Dodelet J.-P., Sacher E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ treatment. // Carbon. – 2008. – V.46. – P. 196 – 205.
41. Yu J., Meng L., Fan D., Zhang Ch., Yu F., Huang Y. The oxidation of carbon fibers through $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{AgNO}_3$ system that preserves fiber tensile strength. // Composites: Part B. – 2014. – V. 60. – P. 261–267.
42. Gardner S.D., Wu Z., Pittman Ch.U. XPS/ISS Investigation of Carbon Fibers Sequentially Exposed to Nitric Acid and Sodium Hydroxide. // Surface and interface analysis. – 1996. – V.24. – P.311 – 320.
43. Lee S.O., Rhee K.Y., Park S.J. Influence of chemical surface treatment of basalt fibers on interlaminar shear strength and fracture toughness of epoxy-based

composites. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – V. 32. – P. 153–156.

44. Wei B., Cao H., Song Sh. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment. // *Materials and Design*. – 2010. – V. 31. – P. 4244 – 4255.

45. Yue Z.R., Jiang W., Wang L., Gardner S.D., Pittman Jr. C.U. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – N. 11. – P. 1785–1796.

46. Liu J., Tian Yu., Chen Yu., Liang J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution. // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 6199–6204.

47. Страхов И.С., Губанов А.А., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Устинова М.С., Шаповалов Р.В. Электрохимическая обработка углеродного волокна, с целью увеличения прочности микропластиков. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. XXVII. – № 7. – С. 18–21.

48. Liu L., Jia Ch., He J., Zhao F., Fan D., Xing L., Wang M., Wang F., Jiang Z., Huang Y. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites. // *Composites Science and Technology*. – 2015. – V. 121. – P. 56 – 72.

49. Pittman Jr. C.U., Jiang W., Yue Z.R., Gardner S., Wang L., Toghiani H., Leon C.A. Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers. // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – N. 11. – P. 1797–1807.

50. Liu J., Tian Y., Chen Yu., Liang J., Zhang L., Fong H. A surface treatment technique of electrochemical oxidation to simultaneously improve the interfacial bonding strength and the tensile strength of PAN-based carbon fibers. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 122. – P. 548–555.

51. Qian X., Wang X., Ouyang Q., Chen Y., Yan Q. Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation. // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 259. – P. 238–244.

52. Dilsiz N. Plasma surface modification of carbon fibers: a review. // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2000. – V. 14. – No. 7. – P. 975 – 987.
53. Montes-Moran M.A., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., Youn R.J. Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres. // *Composites: Part A*. – 2001. – V. 32. – P. 361–371.
54. Rhee K.Y., Park S.J., Hui D., Qiu Y. Effect of oxygen plasma-treated carbon fibers on the tribological behavior of oil-absorbed carbon/epoxy woven composites. // *Composites: Part B*. – 2012. – V.43. – P. 191 – 201.
55. Xie J., Xin D., Cao H., Wang C., Zhao Y., Yao L., Ji F., Qiu Y. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment. // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – V. 206. – P. 4246 – 4255.
56. Ma K., Wang B., Chen P., Zhou X. Plasma treatment of carbon fibers: Non-equilibrium dynamic adsorption and its effect on the mechanical properties of RTM fabricated composites.// *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257. – P. 3824 – 3830.
57. Sharma T. S., Panier M. S., Mutel B., Mitschang P., Bijwe J. Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers. // *J Mater Sci*. – 2011. – V. 46. – P. 964 – 974.
58. Kim M.T., Kim M.H., Rhee K.Y., Park S.J. Study on an oxygen plasma treatment of a basalt fiber and its effect on the interlaminar fracture property of basalt/epoxy. // *Composites: Part B*. – 2011. – V. 42. – P. 499 – 504.
59. Ehlert G. J., Lin Y., Sodano H. A. Carboxyl functionalization of carbon fibers through a grafting reaction that preserves fiber tensile strength. // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 4246 – 4255.
60. He H., Li K., Gao F. Improvement of the bonding between carbon fibers and an epoxy matrix using a simple sizing process with a novolac resin. // *Construction and Building Materials*. – 2016. – V. 116. – P. 87–92.
61. Zhang H., Lia W. Plasma-grafting polymerization on carbon fibers and its effect on their composite properties. // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 356. – P. 492–498.

62. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. М.: Интеллект, 2010. – 352 с.
63. Varga Cs., Miskolczi N., Bartha L., Lipóczy G. Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface. // *Materials and Design*. – 2010. – V. 31. – P. 185–193.
64. Wang L., Huang R., Zhou B., Zhang Y., Dong Y. Carbon fibers modified with silicone peroxide containing vinyl groups for silicone rubber reinforcement. // *Materials Letters*. – 2016. – V. 176. – P. 38–41.
65. Yuana H., Zhanga Sh., Lu Ch. Surface modification of carbon fibers by a polyether sulfone emulsion sizing for increased interfacial adhesion with polyether sulfone. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 317. – P. 737–744.
66. Иванчев С.С., Дмитренко А. В. Полимеризационное наполнение методом радикальной полимеризации как способ получения композиционных материалов. // *Успехи химии*. – 1982. – Т. LI. – № 7. – С. 1178 – 1194.
67. Брук М. А. Радиационная полимеризация мономеров, адсорбированных на поверхности твёрдых тел *Успехи химии*. – 1987. – Т. LVI. – № 1. – С. 148 – 170.
68. Xu Zh., Wu X., Sun Y., Jiao Y., Li J., Chen L., Lu L. Surface Modification of Carbon Fiber by Redox-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V. 108. – P. 1887–1892.
69. Рыбкин В.В. Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов. *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6. – № 35. – С. 8–63.
70. Wertheimer M.R., Schreiber H.P. Surface Property Modification of Aromatic Polyamides by Microwave Plasmas. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1981. – V. 26. – P. 2087–2096.
71. Cech V., Knob A., Hosein H.-A., Babik A., Lepcio P., Ondreas F., Drzal L.T. Enhanced interfacial adhesion of glass fibers by tetravinylsilane plasma Modification. // *Composites: Part A*. – 2014. – V. 58. – P. 84–89.

72. Kurniawan D., Kim B.S., Lee H.Y., Lim J.Y. Atmospheric pressure glow discharge plasma polymerization for surface treatment on sized basalt fiber/poly(lactic acid) composites. // *Composites: Part B*. – 2012. – V. 43. – P. 1010–1014.
73. Xie Y., Sherwood P.M.A., X-Ray Photoelectron-Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. Part IX: The Effect of Microwave Plasma Treatment on Carbon Fiber Surfaces, // *Appl. Spectrosc.* – 1989. – V. 43. – P. 1153–1158.
74. Li J., Cheng X. H. Effect of rare earth solution on mechanical and tribological properties of carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide composite. // *Tribology Letters*. – 2007. – V. 25. – N. 3. – P. 207 – 214.
75. Qianqian Sh., Xianhua Ch. Effect of Rare Earths on Tribological Properties of Carbon Fibers Reinforced PTFE Composites. // *Journal of rare earths*. – 2007. – V. 25. – P. 469 – 473.
76. Xu Z., Huang Y., Zhang C., Chen G. Influence of rare earth treatment on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – V. 444. – P. 170–177.
77. Zhiwei X., Yudong H., Yuanjun S., Chunhua Z., Li L. Surface Characteristics of Rare Earth Treated Carbon fibers and Interfacial Properties of Composites // *Journal of rare earths*. – 2007. – V. 25. – P. 462 – 468
78. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие. – М.: Логос. – 2006. – 376 с.
79. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41–59.
80. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон. // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т. XLVIII. – № 5. – С. 12–20.
81. Буянов Р.А., Чесноков В.В. О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа. // *Катализ в промышленности*. – 2006. – № 2. – С. – 3–15.
82. Фенелонов В. Б. Пористый углерод: Новосибирск: 1995. – 518 с.
83. Baker R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. // *Carbon*. – 1989. – V. 27. – N. 3. – P. 315–323.

84. Rodriguez N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. // J. Mater. Res. – 1993. – V. 8. – N 12. – P. 3233 – 3250.
85. Cui Y., Liu C., Hu S., Yu X. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. // Solar Energy Materials&Solar Cell. – 2011. – V. 95. – P. 1208–1212.
86. Cai Y., Zong X., Zhang J., Du J., Dong Z., Wei Q., Zhao Y., Chen Q., Fong H. The Improvement of Thermal Stability and Conductivity via Incorporation of Carbon Nanofibers into Electrospun Ultrafine Composite Fibers of Lauric Acid/Polyamide 6 Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. // International Journal of Green Energy. – 2014. – V. 11. – P. 861–875.
87. Karapappas P., Tsantzalis S., Fiamegou E., Vavouliotis A., Dassios K., Kostopoulos V. Multi-wall carbon nanotubes chemically grafted and physically adsorpted on reinforcing carbon fibres. // Advanced Composites Letters. – 2008. – V. 17. – N 3. – P. 103–107.
88. Laachachi A., Vivet A., Nouet G., Ben Doudou B., Poilâne C., Chen J., Bobai J., Ayachi M. A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber. // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – P. 394–397.
89. Liu H., Li J., Liu X., Jiang S. A novel multiwalled carbon nanotubes bonded fused-silica fiber for solid phase microextraction–gas chromatographic analysis of phenols in water samples. // Talanta. – 2009. – V. 78. – P. 929–935.
90. Qingyu P., Xiaodong H., Yibin L., Chao W., Rongguo W., PingAn H., Yongda Y., Thirumany S. Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly(amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites. // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 5928–5931.
91. Fu-Hua Z., Rong-Guo W., Xiao-Dong H., Chao W., Li-Ning R. Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid. // J Mater Sci. – 2009. – V. 44. – P. 3574–3577.
92. Tzounis L., Kirsten M., Simon F., Mader E., Stamm M. The interphase microstructure and electrical properties of glass fibers covalently and non-covalently bonded with multiwall carbon nanotubes. // Carbon. – 2014. – V. 73. – P. 310–324.

93. Gang-Ping W., Ying-Yan W., Deng-Hua L., Chun-Xiang Lu, Wen-Zhong S., Xiu-Tao L., Zhi-Hai F. Direct electrochemical attachment of carbon nanotubes to carbon fiber surfaces. // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 2141–2161.
94. Moaseri E., Karimi M., Maghrebi M., Baniadam M. Fabrication of multi-walled carbon nanotube–carbon fiber hybrid material via electrophoretic deposition followed by pyrolysis process. // *Composites: Part A*. – 2014. – V. 60. – P. 8–14.
95. Rodriguez A.J., Guzman M.E., Lim C.-S., Minaie B. Mechanical properties of carbon nanofiber/fiber-reinforced hierarchical polymer composites manufactured with multiscale-reinforcement fabrics. // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 937–948.
96. Schaefer J.D., Rodriguez A.J., Guzman M.E., Lim C.-S., Minaie B. Effects of electrophoretically deposited carbon nanofibers on the interface of single carbon fibers embedded in epoxy matrix. // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 2750–2759.
97. An Q., Rider A.N., Thostenson E.T. Hierarchical Composite Structures Prepared by Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes onto Glass Fibers. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2013. – V. 5. – P. 2022–2032.
98. Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P. Carbon nanotube grafted silica fibers: Characterizing the interface at the single fiber level. // *Composites Science and Technology*. – 2010. – V. 70. – P. 393–399.
99. Zhang Q., Liu J., Sager R., Dai L., Baur J. Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: Influence of growth condition on fiber tensile properties. // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – P. 594–601
100. Suraya A.R., Sharifah Mazrah S.M.Z., Yunus R., Norazowa I. 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. – N. 4. – P. 400–408.
101. Shazed M.A., Suraya A.R., Rahmanian S., Mohd Salleh M.A. Effect of fibre coating and geometry on the tensile properties of hybrid carbon nanotube coated carbon fibre reinforced composite. // *Materials and Design*. – 2014. – V. 54. – P. 660–669.
102. Lachman N., Carey B.J., Hashim D.P., Ajayan P.M., Wagner H.D. Application of continuously-monitored single fiber fragmentation tests to carbon

nanotube/carbon microfiber hybrid composites. // *Composites Science and Technology*. – 2012. – V. 72. – P. 1711–1717.

103. An F., Lu C., Guo J., Lu H. Preparation of CNT-hybridized carbon fiber by aerosol-assisted chemical vapor deposition. // *J Mater Sci*. – 2012. – V. 47. – P. 3327–3333.

104. Zhang Q., Qian W., Xiang R., Yang Z., Luo G., Wang Y., Wei F. In situ growth of carbon nanotubes on inorganic fibers with different surface properties. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 107. – P. 317–321.

105. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. // *Carbon*. – 2013. – V. 58. – P. 2 – 39.

106. Zeng L., Wang W., Lei D., Liang J., Xia Y., Zhao H., Kong X., Zhao J. The effect of carbon microfiber substrate pretreatment on the growth of carbon nanomaterials. // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 359–364.

107. Matatov-Meytal Y., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 231. – N. 1. – P. 1 – 16.

108. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 315. – P. 1 – 17.

109. Desyatykh I.V., Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Shubin Yu.V. CO oxidation over fibreglasses with doped Cu-Ce-O catalytic layer prepared by surface combustion synthesis. // *Appl. Surf. Sci*. – 2015. – V. 349. – P. 21–26.

110. Zavyalova U., Tretyakov V., Burdeinaya T., Lunin V., Shitova N., Ryzhova N., Shmakov A., Nizovskii A., Tsyrlunikov P. Self-Propagating Synthesis of Supported Oxide Catalysts for Deep Oxidation of CO and Hydrocarbons // *Kinetics and Catalysis*. – 2005. – V. 46. – N 5. – P. 752–757.

111. Vedyagin A.A., Desyatykh I.V., Maksimova T.A., Mishakov I.V. New Approach to Development of Flow Neutralization System for Exhaust Gases Purification // *Environmental Science and Sustainable Development: International Conference on Environmental Science and Sustainable Development (ICESSD 2015)*. – 2016. – P. 55 – 61.

112. De Greef N., Zhang L., Magrez A., Forró L., Locquet J.-P., Verpoest I., Won Seo J. Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers. // *Diamond & Related Materials*. – 2015. – V. 51. – P. 39–48.
113. Hu Z., Dong S., Hu J., Wang Z., Lu., Yang J., Li Q., Wu B., Gao L., Zhang X. Synthesis of carbon nanotubes on carbon fibers by modified chemical vapor deposition. // *New Carbon Materials*. – 2012. – V. 27. – N. 5. – P. 352–361.
114. Jianguo Z., Lang L., Quanguai G., Jingli S., Gengtai Z., Jinren S., Zhanjun L. Growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fibers. // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – P. 365–389.
115. Agnihotri P., Basu S., Kar K.K. Effect of carbon nanotube length and density on the properties of carbon nanotube-coated carbon fiber/polyester composites. // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 3098–3106.
116. Sharma S.P., Lakkad S.C. Impact behavior and fractographic study of carbon nanotubes grafted carbon fiber-reinforced epoxy matrix multi-scale hybrid composites. // *Composites: Part A*. – 2015. – V. 69. – P. 124–131.
117. Qian-ming G., Zhi L., Xiang-wen Z., Jian-jun W., Ye W., Ji L. Synthesis and characterization of in situ grown carbon nanofiber/nanotube reinforced carbon/carbon composites. // *Carbon*. – 2005. – V.43. – P. 2397–2429.
118. Huanan D., Jianyu L., Zhenhai X. Synthetic hierarchical nanostructures: growth of carbon nanofibers on microfibers by chemical vapor deposition. // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. – V. 166. – P. 190–195.
119. Houille M., Deneuve A., Amadou J., Begin D., Pham-Huu C. Mechanical enhancement of C/C composites via the formation of a machinable carbon nanofiber interphase. // *Carbon*. – 2008. – V.46. – P. 76–83.
120. Ping L., Qian Z., Xinggui Z., Weikang Y., De C. Enhanced Distribution and Anchorage of Carbon Nanofibers Grown on Structured Carbon Microfibers. // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 1301–1307.
121. Sun X., Stansfield B., Dodelet J.P., Desilets S. Growth of carbon nanotubes on carbon paper by Ohmically heating silane-dispersed catalytic sites. // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – V. 363. – P. 415–421.

122. An F., Lua C., Guo J., He S., Lu H., Yang Y. Preparation of vertically aligned carbon nanotube arrays grown onto carbon fiber fabric and evaluating its wettability on effect of composite. // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 258. – P. 1069–1076.
123. Koissin V., Bor T., Kotanjac Ž., Lefferts L., Warnet L., Akkerman R. Carbon Nanofibers Grown on Large Woven Cloths: Morphology and Properties of Growth. // *C*. – 2016. – V. 2. – P. 19; doi:10.3390/c2030019.
124. Ledoux M.-J., Pham-Huu C. Carbon nanostructures with macroscopic shaping for catalytic applications. // *Catalysis Today*. – 2005. – N. 102–103. – P. 2–14.
125. Veronese G.P., Rizzoli R., Angelucci R., Cuffiani M., Malferrari L., Montanari A., Odorici F. Effects of Ni catalyst–substrate interaction on carbon nanotubes growth by CVD. // *Physica E*. – 2007. – V. 37. – P. 21–25.
126. Rahmanian R., Suraya A.R., Zahari R., Zainudin E.S. Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber. // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 271. – P. 424–428.
127. Kai-Hsuan H., Shinn-Shyong T., Wen-Shyong K., Bingqing W., Tse-Hao K. Growth of carbon nanofibers on carbon fabric with Ni nanocatalyst prepared using pulse electrodeposition. // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – P. 295602 – 295610.
128. Dey N.K., Hong E.M., Choi K.H., Kim Y.D., Lim J.-H., Lee K.H., Lim D.C. Growth of Carbon Nanotubes on Carbon Fiber by Thermal CVD Using Ni Nanoparticles as Catalysts. // *Procedia Engineering*. – 2012. – V. 36. – P. 556 – 561.
129. Yamamoto N., Hart A.J., Garcia E.J., Wicks S.S., Duong H.M., Slocum A.H., Wardle B.L. High-yield growth and morphology control of aligned carbon nanotubes on ceramic fibers for multifunctional enhancement of structural composites. // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – P. 551 – 560.
130. Lachman N., Qian H., Houille M., Amadou J., Shaffer M.S.P., Wagner H.D. Fracture behavior of carbon nanotube/carbon microfiber hybrid polymer composites // *J Mater Sci*. – 2013. – V. 48. – P. 5590–5595.
131. Urvanov S.A., Alshevskiy Y.L., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Chernenko D.N., 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. – N. 11. – P. 725 – 731.

132. Lachman N., Wiesel E., Guzman de Villoria R., Wardle B.L., Wagner H.D. Interfacial load transfer in carbon nanotube/ceramic microfiber hybrid polymer composites. // Science and Technology. – 2012. – V. 72. – P. 1416 – 1422.

133. Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P. Carbon nanotube grafted carbon fibres: A study of wetting and fibre fragmentation. // Composites: Part A. – 2010. – V. 41. – P. 1107–1114.

134. Wang K., Chizari K., Liu Y., Janowska I., Moldovan S.M., Ersen O., Bonnefont A., Savinova E.R., Nguyen L.D., Pham-Huu C. Catalytic synthesis of a high aspect ratio carbon nanotubes bridging carbon felt composite with improved electrical conductivity and effective surface area. // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 392. – P. 238 – 247.

135. Liang J., Saha M.C., Altan M.C. Effect of carbon nanofibers on thermal conductivity of carbon fiber reinforced composites. // Procedia Engineering. – 2013. – V. 56. – P. 814 – 820.

136. Navarro de Miranda A., Pardini L.C., Moreira dos Santos C.A., Vieira R. Evaluation of Carbon Fiber Composites Modified by in Situ Incorporation of Carbon Nanofibers. // Materials Research. – 2011. – V. 14. – N. 4. – P. 560 – 563.

137. Mathur R.B., Chatterjee S., Singh B.P. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties. // Composites Science and Technology. – 2008. – V. 68. – P. 1608 – 1615.

138. Kosma V., Tsoufis T., Koliou T., Kazantzis A., Beltsios K., De Hosson J. Th. M., Gournis D. Fibrous hydroxyapatite–carbon nanotube composites by chemical vapor deposition: In situ fabrication, structural and morphological characterization. // Materials Science and Engineering B. – 2013. – V. 178. – P. 457–464.

139. Tzounis L., Debnath S., Rooj S., Fischer D., Mäder E., Das A., Stamm M., Heinrich G. High performance natural rubber composites with a hierarchical reinforcement structure of carbon nanotube modified natural fibers. // Materials and Design. – 2014. – V. 58. –P. 1–11.

140. Hu J., Dong S., Wu B., Zhang X., Wang Z., Zhou H., He P., Yang J., Li Q. Mechanical and thermal properties of Cf/SiC composites reinforced with carbon nanotube grown in situ. // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 3387–3391.
141. Jiang F., Fang Y., Liu Y., Chen L., Xue Q., Lu Y., Lu J., He M.-Y. Paper-like 3-dimensional carbon nanotubes (CNTs)–microfiber hybrid: A promising macroscopic structure of CNTs. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. –P. 3632–3637.
142. Salernitano E., Giorgi L., Dikonimos Makris Th. Direct growth of carbon nanofibers on carbon-based substrates as integrated gas diffusion and catalyst layer for polymer electrolyte fuel cells. // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – V. 39. – P. 15005 – 15016.
143. Chinthaginjala K., Seshan K., Lefferts L. Preparation and Application of Carbon-Nanofiber Based Microstructured Materials as Catalyst Supports. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. –P. 3968–3978.
144. Gupta R., Kumar R., Sharma A., Verma N. Novel Cu–carbon nanofiber composites for the counter electrodes of dye-sensitized solar cells. // *Int. J. Energy Res.* – 2015. – V. 39. – P. 668–680.
145. Singhal R.M., Sharma A., Verma N. Micro-Nano Hierarchal Web of Activated Carbon Fibers for Catalytic Gas Adsorption and Reaction. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V. 47. – P. 3700–3707.
146. Зайцева Н.А. Разработка нового поколения катализаторов на основе селективно зауглероженных наночастиц металлов подгруппы железа. Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук. 02.00.15/ Н.А. Зайцева. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – 2004.
147. Gupta A.K., Deva D., Sharma A., Verma N. Fe-Grown Carbon Nanofibers for Removal of Arsenic(V) in Wastewater. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – P. 7074–7084.
148. Gupta A.K., Deva D., Sharma A., Verma N. Adsorptive Removal of Fluoride by Micro-nanohierarchal Web of Activated Carbon Fibers. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48. – P. 9697–9707.

149. Шадринов Н.В., Капитонов Е.А. Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины. // Перспективные материалы. – 2014. – № 8. – С. 50 – 56.
150. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009: International Centre for Diffraction Data. USA.
151. Cullity B.D. Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, USA, 1978.
152. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Москва: Изд-во стандартов, 1986.
153. ГОСТ 11629-75. Пластмассы. Метод определения коэффициента трения. – Москва: Изд-во стандартов, 1988.
154. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – Москва: Стандартинформ, 2008.
155. Wu Y., He Y., Wu T., Weng W., Wan H. Effect of synthesis method on the physical and catalytic property of nanosized NiO. //Materials letters. – 2007. – Т. 61. – №. 13. – С. 2679–2682.
156. Raut B.T., Pawar S.G., Chougule M.A., Sen S., Patil V.B. New process for synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. //Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Т. 509. – №. 37. – С. 9065–9070.
157. Комова О.В., Симаков А.В., Коваленко Г.А., Рудина Н.А., Чуенко Т.В., Куликовская Н.А. Формирование никелевого катализатора на поверхности алюмосиликатных носителей для синтеза каталитического волокнистого углерода. //Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – №. 6. – С. 860–869.
158. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 7. – С. 675–692.
159. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла. // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – №6. – С. 916–921.

160. Magrez A., Won Seo J., Smajda R., Korbely B., Andresen J.C., Mionic M., Casimirius S., Forro L. Low-Temperature, Highly Efficient Growth of Carbon Nanotubes on Functional Materials by an Oxidative Dehydrogenation Reaction. // ACSNano. – 2010. – V. 4. – N. 7. – P. 3702 – 3708.
161. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Shi Z., Gu Z. Influence of hydrogen pretreatment condition on the morphology of Fe/Al₂O₃ catalyst film and growth of millimeter-long carbon nanotube array //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – N. 12. – P. 4524–4530.
162. Nolan P.E., Lynch D.C., Cutler A.H. Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalysts. //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – N. 21. – P. 4165–4175.
163. Скичко Е.А. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава //Фундаментальные исследования. – 2012. – №. 3–2.
164. Kim M.S., Rodriguez N.M., Baker R.T.K. The interaction of hydrocarbons with copper-nickel and nickel in the formation of carbon filaments //Journal of Catalysis. – 1991. – V. 131. – N. 1. – P. 60–73.
165. Стрельцов И.А., Винокурова О.Б., Токарева И.В., Мишаков И.В., Исупов В.П., Ведягин А.А. Влияние природы текстурного промотора на каталитические свойства никель-медного катализатора переработки углеводородов с получением углеродных нановолокон. // Катализ в промышленности. – 2014. – №2. – С. 59–65.
166. Kelley M.J., Ponc V. Surface composition of alloys. //Progress in Surface Science. – 1981. – V. 11. – N. 3. – P. 139–244.
167. Downs W.B., Baker R.T.K. Novel carbon fiber-carbon filament structures. //Carbon. – 1991. – V. 29. – N. 8. – P. 1173–1179.
168. Nishiyama Y., Tamai Y. Carbon formation on copper-nickel alloys from benzene //Journal of Catalysis. – 1974. – V. 33. – N. 1. – P. 98–107.
169. Руднев А.В., Лысакова А.С., Плюснин П.Е., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Синтез, структура и

каталитическая активность при разложении хлоруглеводородов сплавов никеля с медью или кобальтом. // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 613–619.

170. Chen X.H., Lu X.N., Deng F.M., Wu G.T., Wang M., Yang H.S. Growth of well-crystallized segmented graphite nanofibers by catalytic chemical vapor deposition. //Journal of crystal growth. – 2001. – V. 222. – N. 1. – P. 163–169.

171. Бауман Ю.И., Лысакова А.С., Руднев А.В., Мишаков И.В., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Синтез наноструктурированных углеродных волокон из хлоруглеводородов на массивных сплавах Ni-Cr // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – №7–8. – С. 31–35.

172. Melechko A.V., Merkulov V.I., Lowndes D.H., Guillorn M.A., Simpson M.L. Transition between ‘base’ and ‘tip’ carbon nanofiber growth modes //Chemical physics letters. – 2002. – V. 356. – N. 5. – P. 527–533.

173. Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Novgorodov B.N., Shaikhutdinov S.K. Co-precipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalysts in reaction //Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 141. –N. 1. – P. 117–129.

174. Nemanich R.J., Solin S.A. First-and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite //Physical Review B. – 1979. – Т. 20. – №. 2. – С. 392.

175. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite //The Journal of Chemical Physics. – 1970. – Т. 53. – №. 3. – С. 1126 – 130.

176. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon //Physical review B. – 2000. – V. 61. – N. 20. – P. 14095 – 14107.

177. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy //Physical chemistry chemical physics. – 2007. – Т. 9. – №. 11. – С. 1276 – 1290.

178. Zhou J.H., Sui Z.J., Chen D., Dai Y.C., Yuan W.K. Structural characterization of carbon nanofibers formed from different carbon-containing gases. // Carbon – 2006. – N. 44. – P. 3255 – 3262.

179. Ewbanka J.L., Kovarik L., Diallo F.Z., Sievers C. Effect of metal–support interactions in Ni/Al₂O₃ catalysts with low metal loading for methane dry reforming. // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2015. – V. 494. – P. 57–67.
180. Deshmane V.G., Owen S.L., Abrokwhah R.Y., Kuil D. Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. // *J. Mol. Catal. A-Chem.* – 2015. – V. 408. – P. 202–213.
181. Rahmani S., Rezaei M., Meshkani F. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – V. 20. – P. 1346–1352.
182. Park C., Keane M.A. Catalyst support effects in the growth of structured carbon from the decomposition of ethylene over nickel. // *J. Catal.* – 2004. – V. 221. – N 2. – P. 386–399.
183. Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Дмитриев С.В., Мельгунов М.С., Буянов Р.А. Переработка компонентов хлорорганических отходов на массивных металлических катализаторах // *Катализ в промышленности.* – 2012. – № 2. – С. 18 – 24.
184. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Kruchinin V.N., Rudina N.A., Ushakov V.A., Vasenin N.T., Veringa H.J. Development of methods of growing carbon nanofibers on silica glass fiber supports // *Catalysis today.* – 2005. – T. 102. – №. 103. – С. 85–93.
185. He X., Wang C., Tong L., Wang R., Cao A., Peng Q., Moody S., Li Y. Direct measurement of grafting strength between an individual carbon nanotube and a carbon fiber. // *Carbon.* – 2012. – V. 50. – P. 3782–3788.
186. De Riccardis M.F., Carbone D., Dikonimos Makris Th., Giorgi R., Lisi N., Salernitano E. Anchorage of carbon nanotubes grown on carbon fibres. // *Carbon.* – 2006. – V. 44. – P. 671–674.
187. Metaxa Z.S., Konsta-Gdoutos M.S., Shah S.P. Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. // *Cement Concrete Compos.* – 2013. – V. 36. – P. 25–32.

188. Петухова Е.С., Попов С.Н., Саввинова М.Е., Соколова М.Д., Соловьева С.В., Морова Л.Я. Способ получения полимерной композиции для труб. Патент № 2509786 С2. Бюл. № 8. Заявл. 3.05.2012. Оpubл. 20.03.2014.
189. ИСО 4437:2007 Трубы из полиэтилена для газопроводов. Технические условия (утв. и введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 15.12.2009 N 1016-ст) – Москва: Стандартинформ, 2010.
190. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites.// Polymer. – 2008. – V. 49. – P. 3187–3204.
191. Jerónimo K., Cruz V.L., Ramos J., Vega J.F., Trujillo M., Müller A.J., Martínez-Salazar J. Computer simulations of the early stages of crystal nucleation of linear and short chain branched polyethylene on carbon nanotubes. // European Polymer Journal. – 2014. – V. 56. - P. 194–204.
192. Журков С.Н., Новак И.И., Левин Б.Я., Савицкий А.В., Виттегрень В.И. Связь прочности полимера с молекулярной ориентацией. // Высокомолекулярные соединения. – 1965. – Т. 7. – N 7. – С. 1203–1207.
193. Морова Л.Я., Попов С.Н., Семенова Е.С., Саввинова М.Е., Соловьева С.В., Мишаков И.В., Стрельцов И.А. Перспективы применения макрои нанотрубок для модификации полиэтилена марки ПЭ80Б. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13. – №. 1–2.
194. Сиренко Г. А. Антифрикционные карбопластики //К.: Техніка. – 1985. – Т. 195. – С. 12.
195. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. Разработка полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и базальтового волокна //Нефтегазовое дело. –2011. – №. 6. – С. 404–410.
196. Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г., Васильев А.П. Разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе активации политетрафторэтилена и углеродных наполнителей. // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2015. – №. 4. – С. 51 – 63.
197. Дейнега И.В., Долгих Л.Ю., Старая Л.А., Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Стрижак П.Е. Влияние содержания меди на текстурные и функциональные

свойства медьцирконий-оксидных нанофазных катализаторов //Поверхность. – 2009. – №. 1. – С.2–9

198. Бокарев Д.А. Получение метилформиата и ацетальдегида дегидрированием низших алифатических спиртов. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.15 / Д.А. Бокарев. Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова. – Москва. – 2015. – 134 с.

199. Лунин В.В., Третьяков В.Ф., Кузьмина Р.И., Пилипенко А.Ю. Конверсия этанола на цирконий содержащем цеолите ZSM-5. // Вестник Московского Университета. – 2015. – Т. 56. – №. 5. – С. 255–260.

200. Chang F.W., Yang H.C., Roselin L.S., Kuo W.Y. Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange //Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 304. – P. 30–39.

201. Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Бокарев Д.А., Парастаев А.С. Дегидрирование этанола в ацетальдегид в присутствии медь нанесенных углеродных катализаторов. // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С. 20–26.

202. Morales M.V., Asedegbega-Nieto E., Bachiller-Baeza B., Guerrero-Ruiz A. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite //Carbon. – 2016. – V. 102. – P. 426–436.

203. Microfibrous structured catalysts vs conventional catalytic systems: direct comparison of the mass transfer efficiency. / S.Lopatin, P.Mikenin, S.Zazhigalov, D. Pisarev, D.V. Baranov, A.N. Zagoruiko // Catalytic hydroprocessing in oil refining : 2 sci.-technological symp., (STS-2) (Serbia, Belgrade, 17–23 Apr. 2016) : abstracts. – Novosibirsk : BIC, 2016. – P. 72–73.

204. Пономарева Е.А., Егорова Е.В., Парастаев А.С., Бокарев Д.А., Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А. Влияние предварительного окисления углеродного носителя на активность нанесенного медьсодержащего катализатора дегидрирования этанола //Тонкие химические технологии. – 2014. – Т. 9. – №. 5. – С. 37-43.

205. Zhang G., Su A., Du Y., Qu J., Xu Y. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄ //Journal of colloid and interface science. – 2014. – V. 433. – P. 149–155.
206. Fan Y.J., Wu S.F. A graphene-supported copper-based catalyst for the hydrogenation of carbon dioxide to form methanol //Journal of CO₂ Utilization. – 2016. – V. 16. – P. 150–156.
207. Simonsen S.B., Chorkendorff I., Dahl S., Skoglundh M., Sehested J., Helveg S. Ostwald ripening in a Pt/SiO₂ model catalyst studied by in situ TEM //Journal of catalysis. – 2011. – V. 281. – N. 1. – P. 147–155.
208. Van Stiphout P.C.M., Stobbe D.E., Scheur F.T.V., Geus J.W. Activity and stability of nickel—copper/silica catalysts prepared by deposition-precipitation //Applied catalysis. – 1988. – T. 40. – C. 219–246.
209. Roth T.A. The surface and grain boundary energies of iron, cobalt and nickel //Materials Science and Engineering. – 1975. – V. 18. – N. 2. – P. 183–192.
210. Cesar D.V., Pérez C.A., Salim V.M.M., Schmal M. Stability and selectivity of bimetallic Cu–Co/SiO₂ catalysts for cyclohexanol dehydrogenation //Applied Catalysis A: General. – 1999. – V. 176. – N. 2. – P. 205–212.
211. Nishizawa T., Ishida K. The Co–Cu (Cobalt-Copper) system //Journal of Phase Equilibria. – 1984. – V. 5. – N. 2. – P. 161–165.

Приложения

Приложение 1. Состав отходов хлорорганического синтеза, предоставленных предприятием ВОАО «Химпром», г. Волгоград.

Соединение	Содержание по ГЖХ, %
1,2-дихлорэтан	93.00
Тетрахлорбутан	0.77
Тетрахлорбутан	0.73
1,1,2-трихлорэтан	0.73
Тетрахлорбутан	0.68
1,1,3,4-тетрахлорбутан	0.55

Остальное (3.53 %): полихлорированные циклические и алифатические соединения (всего 53 соединения)

Приложение 2.

Был произведён расчёт удельной поверхности углеродных макроволокон УНК-М 5000, на основании приближения, что отдельно взятый филамент пучка волокон представляет собой цилиндр с определённой высотой и диаметром. Площадь поверхности одного филамента была рассчитана по формуле:

$$S = 2\pi R(h+R), \quad (1)$$

где h – длина филамента, R – радиус.

Площадь удельной поверхности пучка, состоящего из 5000 филаментов, была рассчитана по формуле:

$$S_{\text{уд.}} = S \cdot 5000/m \quad (2)$$

Радиус был рассчитан из известного значения среднего диаметра филамента (6 мкм), длина и масса пучка определялась экспериментально. Также по формуле расчета погрешности непосредственных измерений была определена погрешность определения удельной поверхности:

$$\Delta \bar{A} = t_{\gamma, n-1} \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

где \bar{A} – среднее значение измеренной величины; A_i – значение измеренной величины; n – количество измерений; $t_{\gamma, n-1}$ – коэффициент Стьюдента.

Таким образом, рассчитанное значение удельной поверхности для макроволокон марки УНК-М 5000 составило $0.3 \pm 0.1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Благодарности

Автор выражает благодарность к.х.н., доценту И. В. Мишакову за чуткое руководство и терпение, к.х.н А.А. Ведягину за ценные советы и непосредственное участие в работе, сотрудникам Лаборатории наноструктурированных катализаторов и сорбентов за поддержку, внимание и готовность помочь, сотрудникам ИХХТ СО РАН к.ф.-м.н. Селютину Г.Е. и Гаврилову Ю.Ю. и сотрудникам ИПНГ СО РАН к.т.н. Е.С. Петуховой, к.т.н. Н.В. Шадринovu и к.т.н. А.Г. Аргуновой за помощь в испытаниях композиционных материалов; а также д.х.н. А.В. Романенко, И.А. Стрельцову, к.ф.-м.н Д.В. Корнееву, к.х.н. Е.А. Супруну, А.Н. Серковой, д.х.н. Ю.В. Шубину, к.х.н. Е.А. Пономаревой, к.х.н. М.С. Мельгунову, к.х.н. В.Л. Кузнецову и к.х.н. Д.В. Красникову.