

«Создание нового поколения углерод-углеродных композитов для модифицирования полимерных материалов»

Введение

Основными характеристиками композиционных материалов на основе углеродных макроволокон (УМВ) являются низкая плотность, дешевизна, простота обработки и формования, а также коррозионная устойчивость.

Однако, УМВ получаемые пиролизом полимерного предшественника, характеризуются сравнительно гладкой поверхностью (близкой к геометрической), которая нуждается в дополнительном модифицировании с целью увеличения степени адгезии в системе «армирующая добавка/полимерная матрица» [1]. Существуют различные подходы к модифицированию макроволокон: частичное окисление поверхности (травление в кислоте, плазменная обработка, электроокисление), а также методы химической «пришивки» [2]. В то же время известно, что большинство вариантов обработки поверхности ведут к нарушению структуры материала и как следствие к ухудшению механических характеристик углеродных макроволокон [3]. Поэтому в работе предлагается метод обработки, заключающийся в зауглероживании поверхности макроволокна углеродными нановолокнами (УНВ).

Цель проекта

Целью работы является создание универсальной методики нанесения УНВ на поверхность макроволокна для получения композитов с заданными характеристиками.

Основные задачи

1. Синтез УНВ заданной морфологии и текстуры (задается составом катализатора, сырья и температурой)
2. Масштабирование процесса с использованием роторного реактора
3. Использование более дешевого углеводородного сырья
 - Возможность использования хлорзамещенных углеводородов (в том числе, отходов хлорорганического производства)
 - Возможность использования попутных нефтяных газов (ПНГ)

Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта

Серия образцов $X \text{ мас. \% Ni/MB}$ (где X варьировался от 0,5 до 10) готовилась тремя различными способами: пропитка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; нанесение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ пропиткой по влагоемкости (осаждение нитрата NH_4OH или NaOH); пропитка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим добавлением щелочного агента (NH_4OH или NaOH).

Полученные образцы испытывались в гравиметрической проточной установке с весами Мак-Бена. Установка позволяет исследовать кинетику процесса роста углеродного продукта в режиме реального времени. Образцы, приготовленные различными способами, были испытаны при разложении этилена. Для модифицирования образцов, приготовленных пропиткой нитратом никеля, были использованы бытовой газ (пропан-бутановая смесь состава: этан - 3.5%, пропан - 81.5 %, изо-бутан - 8.4 %, н-бутан - 6.6 %), природный газ (92 об. % CH_4) и 1,2-дихлорэтан.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучены структура и морфология слоя углеродных нановолокон на поверхности макроволокна. Методом БЭТ измерена удельная поверхность образцов.

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

Использование гидроксида для нанесения предшественника катализатора было обусловлено идеей о контроле размера частиц наносимого компонента (нанесение гелей гидроксидов, где размер частиц проверяется с помощью технологии динамического рассеяния света). Нанесенные системы были испытаны в реакции разложения этилена.

Для всех образцов наблюдалась следующая закономерность – увеличение выхода продукта при увеличении количества нанесенного катализатора (рис. 1).

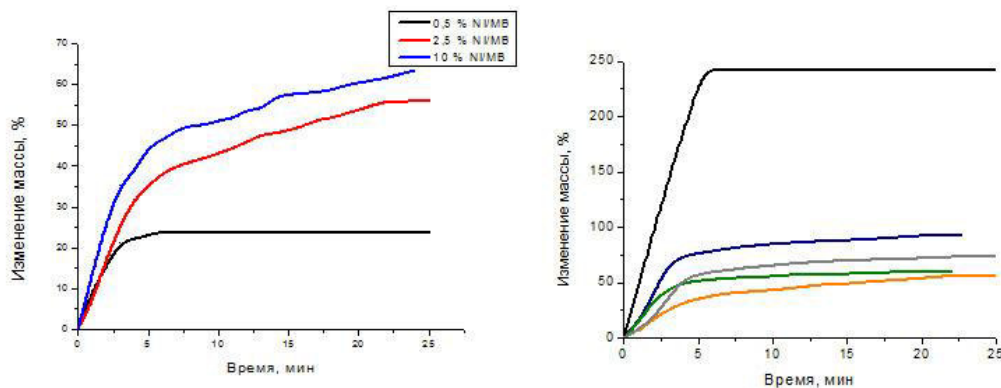


Рис.1. Кинетика роста углеродного продукта, 600 °С, этилен: *слева* - на образце X% Ni/MB (нанесением раствора $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного осаждением NaOH), *справа* - на образце 2,5 % Ni/MB (сверху вниз пропитка: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим добавлением NH_4OH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (NH_4OH), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим добавлением NaOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (NaOH))

Дальнейшие кинетические испытания показали, что максимальный выход продукта наблюдается при использовании нитрата никеля в качестве предшественника катализатора, при этом для систем 2,5 масс.% Ni/УМВ выход продукта (УНВ) можно контролировать в широком диапазоне значений (от 5 до 250 %).

Данные сканирующей микроскопии показали, что при близком выходе УНВ (~70%) минимальный разброс по диаметрам обеспечивается для образца 2,5 Ni/MB, полученного нанесением нитрата (рис.2). Действительно, на стадии нанесения гидроксидов было зафиксировано распределение частиц в широком диапазоне (50 нм - 2 мкм).

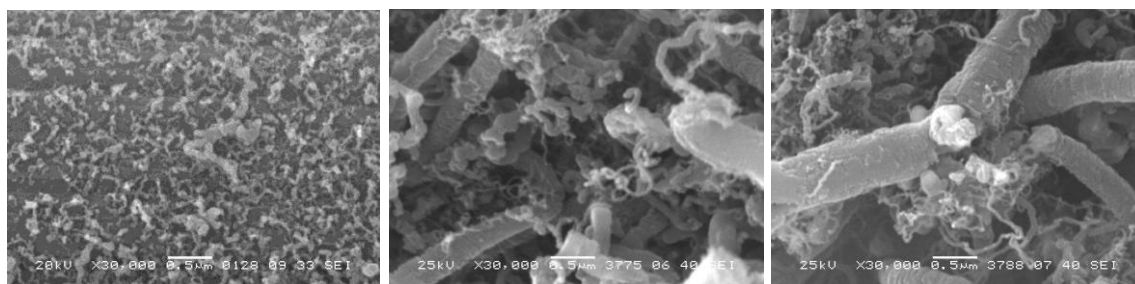


Рис.2. Микроснимки СЭМ образцов 2,5 Ni/MB обработанных в этилене, выход УНВ ~ 70%, предшественник катализатора: *а* - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, *б* - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (осаждение NaOH), *в* - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (пропитка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим осаждением NH_4OH).

Таким образом, для создания однородных систем наиболее перспективным и легко масштабируемым является способ приготовления катализатора, основанный на пропитке по влагоемкости раствором нитрата никеля. Результаты, полученные для X масс. % Ni/MB, приготовленных нанесением гидроксидов, задают новое направление исследований (уже вне конкурса проектов), поскольку модифицированные волокна характеризуются существенным увеличением удельной поверхности (25-80 м²/г).

Дальнейшие испытания проводились на образцах, приготовленных методом пропитки по влагоемкости нитратом никеля. Было показано, что наибольший выход продукта достигается при разложении этилена.

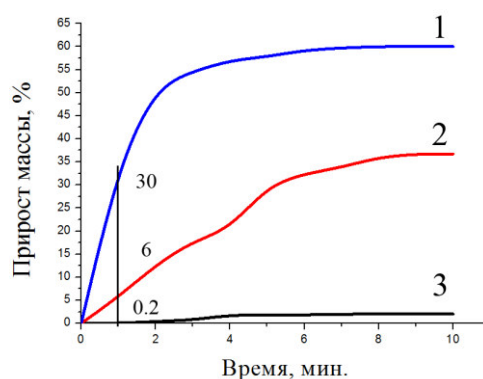


Рис. 2. Изменение массы образцов состава 2.5 мас.%Ni/MB при разложении углеводородного сырья различного типа ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1. Этилен; 2. Пропан-бутановая смесь; 3. Природный газ.

Поскольку основным результатом работы должно являться изучение влияния толщины УНВ покрытия (длины нановолокон) на прочностные характеристики трубного полиэтилена, то при разложении природного газа не представляется возможным влиять на длину нановолокон, которая зависит от выхода продукта. Таким образом, для наработки укрупненных партий модифицированных углеродных макроволокон в роторном реакторе в качестве углеводородного сырья выбраны этилен и пропан-бутановая смесь.

Методом ПЭМ было детально изучено морфологическое устройство углеродных нановолокон, полученных разложением различных углеводородов (рис. 3).

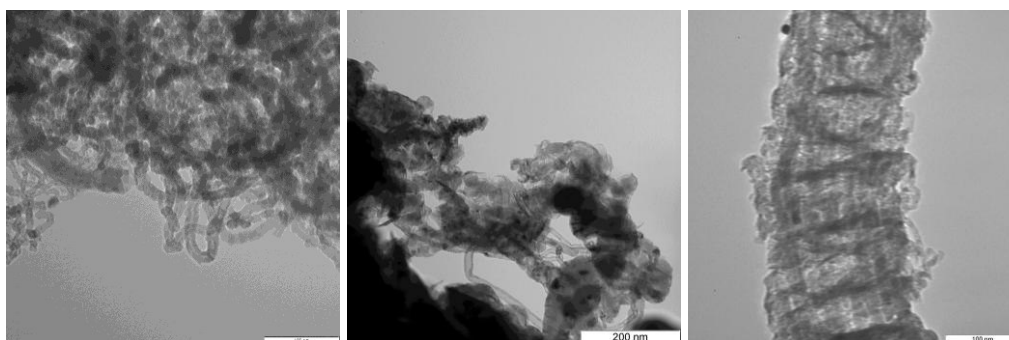


Рисунок 3. Морфология УНВ, полученных разложением: *а* - пропан-бутановой смеси на 2.5%Ni/MB, 550 $^{\circ}\text{C}$; *б* - пропан-бутановой смеси на макроволокна 2.5%(Ni-Cu)/MB, 700 $^{\circ}\text{C}$; *в* – этилена на 2.5%Ni/MB, 600 $^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3а можно видеть скопление углеродных нитей коаксиально-конического типа с выраженным полым каналом, полученных разложением пропан-бутановой смеси (2.5%Ni/MB при температуре 550 $^{\circ}\text{C}$). Для образца 2.5%(Ni-Cu)/MB, обработанного при 700 $^{\circ}\text{C}$, большая часть УНВ относится к перистой морфологии (рис. 3б), однако при более детальном изучении снимков ПЭМ можно найти незначительное количество УНВ коаксиально-конической морфологии. При разложении этилена и 1,2-дихлорэтана наблюдается продукт перистой морфологии (стандартный вид – рис. 3в). Диаметр волокон для всех образцов лежит в диапазоне 30 - 200 нм. Показано, что уменьшение количества наносимого катализатора ведет к сужению диапазона значений.

Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) были измерены текстурные параметры полученных образцов УНН-М 5000, модифицированных разложением пропан-бутановой смеси, этилена и 1,2-ДХЭ. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики УНН-М 5000, модифицированных путём разложения различных углеводородов.

Углеводород	Морфология УНВ	Прирост УНВ, мас. %	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	
			Исходный образец	После модифицирования
C_2H_4	Перистые нити	24	1.8	25
$C_2H_4Cl_2$		15		30
$C_3H_8 - C_4H_{10}$	К-к нити	19		6

Видно, что модифицирование макроволокон путём выращивания УНВ перистой морфологии приводит к большему увеличению удельной поверхности, чем выращивание на их поверхности УНВ коаксиально-конического типа. В целом следует отметить, что данный способ модифицирования позволяет значительно увеличить $S_{\text{ВЕТ}}$ исходных макроволокон (от 3 до 14 раз), что, по-видимому, положительно отразится на адгезионных характеристиках МВ.

Методом каталитического пиролиза 1,2-дихлорэтана проведено модифицирование поверхности кремнезёмной ткани (КЗТ), углеродных (УМВ) и базальтовых макроволокон (БМВ). Выявлено, что за полчаса обработки выход углеродного продукта увеличивается в ряду: КЗТ < БМВ < УМВ (15, 5 и 1 % соответственно). Данные сканирующей микроскопии показали, что на базальтовом волокне образуются тонкие структуры диаметром порядка 100 нм и длиной около 7 мкм, на углеродном волокне, где выход продукта существенно больше, толщина покрытия УНВ достигает 10 мкм, на кремнезёмной ткани наблюдаются распределенные по поверхности центры роста нановолокон.

Степень выполнения поставленных задач

Запланированные этапы работ для первого подотчётного периода	Выполненные работы	Комментарии автора
Исследование кинетики роста УНВ на поверхности макро волокна из различных предшественников углерода при различных условиях (температура, скорость подачи сырья, добавление водорода или паров воды в реакционную смесь, предварительное восстановление катализатора)	Отработан метод нанесения катализатора + исследована кинетика роста УНВ на поверхности макро волокна из различных предшественников углерода при различных условиях (температура, добавление водорода в реакционную смесь, предварительное восстановление катализатора, количество катализатора)	Автор работы посчитал важным добавить этап по отработке метода нанесения катализатора и определению его оптимального содержания. Пропиточный метод был выбран, как наиболее перспективный с точки зрения дальнейшего масштабирования процесса.

Изучение морфологических, текстурных и прочностных характеристик углерод-углеродных композитов (анализ полученных материалов методами БЭТ, СЭМ, ПЭМ)	Изучены морфологические и текстурные характеристики композитов (анализ полученных материалов методами БЭТ, СЭМ, ПЭМ)	Количество образца, получаемого в лабораторном реакторе, оказалось недостаточным для проведения прочностных испытаний углерод-углеродных композитов с помощью ультразвуковой обработки, поэтому данный пункт будет выполнен на этапе наработки опытных партий (10-20г)
Оптимизация методики создания композитов УНВ/МВ с различными типами углеродных нановолокон	Показана зависимость морфологии наноуглеродного продукта от условий проведения процесса	Удалось оптимизировать условия получения волокон перистого типа (разложение этилена и 1,2-дихлорэтана).
-	Показана целесообразность применения методики для модифицирования различных типов макроволокон (углеродное и базальтовое волокно, кремнеземная ткань)	Автор выполнил модифицирование стеклоткани и базальтовых волокон при разложении 1,2-дихлорэтана, поскольку одним из приоритетов работы является переход к дешевому сырью

Программа исследований на следующие 3 месяца.

N	Содержание	Срок	Ожидаемый результат
1	Наработка опытных партий с разным выходом УНВ для испытаний на трубном полиэтилене марки ПЭ 80	Январь-февраль	УНВ/МВ композиты с заданной степенью покрытия УНВ в количестве 10-20 г
2	Изучение прочностных свойств углерод-углеродных композитов методом ультразвука	Февраль	Прочность закрепления УНВ на макроволокне
3	Физико-механические испытания армированного трубного полиэтилена	Февраль-Март	Корреляция толщины слоя УНВ (выхода УНВ) с прочностными характеристиками трубного полиэтилена марки ПЭ 80
4	Составление рекомендаций по синтезу углерод-углеродных композитов для эффективного армирования трубного полиэтилена	Март	

Дополнительная информация

Материалы работ, выполненных в рамках конкурса молодежных проектов, послужили научным заданием для участия в нескольких международных конференциях (очное участие и соавторство) и подготовке публикаций:

1. I.V. Tokareva, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin. Surface modification of microfibrinous materials via carbon nano filaments // Proceedings of III International Scientific School-Conference “Catalysis: From Science to Industry”, 2014, October 26-30, Tomsk, P. 93.
2. Мишаков И.В., Стрельцов И.А., Бауман Ю.И., Токарева И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Синтез УНВ с заданными морфологическими и текстурными характеристиками для модифицирования различных материалов // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2-5 октября 2014 г., г. Самара, Тезисы докладов конгресса, Том I, с. 211.
3. I.V. Tokareva, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin. Carbon nanofibers and hybrid nanocomposites as concrete reinforcements // Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015, March 9-13, Sitges, Spain (Тезисы приняты для участия в стендовой сессии)
4. 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, том 6, № 3. Стр. 158-167
5. Токарева И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Бауман Ю.И. Модифицирование поверхности макроволокнистых материалов наноструктурированным углеродом // готовится в печать

Список литературы

1. Симамура С. Углеродные волокна. М.: Мир, 1987.
2. Zhang R.L., Huang Y.D., Liu L., Tang Y.R., Su D., Xu L.W. *Applied Surface Science*, 2011, **257**, 3520
3. Zhang R.L., Huang Y.D., Su D., Liu L., Tang Y.R. *Materials and Design*, 2012, **34**, 649

Рецензия

на промежуточный отчёт И.В. Токаревой «Создание нового поколения углерод-углеродных композитов для модифицирования полимерных материалов»

Данная работа направлена на создание универсальной методики нанесения УНВ на поверхность макроволокна для получения композитов с заданными характеристиками. **Основными задачами являются**

1. Синтез УНВ заданной морфологии и текстуры (задается составом катализатора, сырья и температурой);
2. Масштабирование процесса с использованием роторного реактора;
3. Использование более дешевого углеводородного сырья - Возможность использования хлорзамещенных углеводородов (в том числе, отходов хлорорганического производства) - Возможность использования попутных нефтяных газов (ПНГ).

Для решения поставленных задач автором проекта было заявлено:

1. Исследование кинетики роста УНВ на поверхности макроволокна из различных предшественников углерода при различных условиях (температура, скорость подачи сырья, добавление водорода или паров воды в реакционную смесь, предварительное восстановление катализатора).
2. Изучение морфологических, текстурных и прочностных характеристик углерод-углеродных композитов (анализ полученных материалов методами БЭТ, СЭМ, ПЭМ).
3. Оптимизация методики создания композитов УНВ/МВ с различными типами углеродных нановолокон.
4. Апробация методики модифицирования углеродных макроволокон для модифицирования стекловолокон и базальтовых волокон.
5. Нарботка опытных партий для испытаний на трубном полиэтилене марки ПЭ 80.

В целом, насколько можно судить по отчету, работа ведется в соответствии с планом проекта. Однако, по-видимому, в связи с ограниченным объемом отчета, некоторые детали работы не обсуждаются.

1. В рамках отчета не приведено данных по влиянию температуры, скорости подачи сырья, добавлению водорода и паров воды в реакционную смесь, предварительного восстановления на закономерности роста УНВ для исходного образца одного состава, что было заложено в плане работ на текущий этап.
2. Больше внимание в работе уделено отработке методики нанесения катализатора и определению его оптимального состава. Однако из результатов, приведенных в отчете, выбор 2,5% Ni/MB, приготовленного методом пропитки по влагоемкости нитратом никеля, а именно определение оптимального количества нанесенного катализатора является не настолько очевидным. На Рисунке 1 (справа) представлены кинетические закономерности роста углеродного продукта для образцов, приготовленных различными способами, что позволяет сделать выбор в пользу образца, синтезированного с использованием нитрата никеля. При этом зависимость выхода продукта от количества активного компонента приведена для образцов, синтезированных с использованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученного осаждением NaOH. В тексте отчета также не прослеживается обсуждения влияния данного параметра в случае нитрата никеля.
3. При исследовании влияния углеводородного сырья на выход, морфологию и текстурные характеристики УНВ из текста отчета остается не ясным какое сырье, с точки зрения автора, является оптимальным и согласуется ли это с задачей, обозначенной в рамках проекта по использованию более дешевого углеродного сырья (хлорзамещенных углеводородов, попутных нефтяных газов)? В случае 1,2-ДХЭ получены хорошие результаты с точки зрения улучшения текстурных характеристик, однако не показана динамика роста УНВ. В отчете также упоминается, что в дальнейшем «для наработки укрупненных партий модифицированных углеродных макроволокон в

- ротормом реакторе в качестве углеводородного сырья выбраны этилен и пропан-бутановая смесь».
4. На Рисунке 3 проводится сравнение морфологии УНВ, синтезированных в различных условиях, одновременно происходит изменение нескольких параметров (температуры, состава катализатора, а также исходного сырья), что затрудняет выявление явной тенденции. С какой целью без дополнительных обсуждений автор приводит данные для катализатора Ni-Cu, хотя ранее для исследований выбор был сделан в пользу образцов Ni/MB, синтезированных пропиткой по влагоемкости нитратом никеля?
 5. Для результатов, приведенных в Таблице 1, не приведены условия роста УНВ, варьировалось ли в данном случае исключительно исходное сырье?
 6. В дополнении, следует отметить ясность изложения автора в краткой аннотации проекта. Однако в случае отчета понимание результатов затруднено и не всегда последовательно, что, возможно, связано с ограниченным объемом. В целом, не достает более систематизированного представления результатов и по возможности объяснения наблюдаемым закономерностям, что, в свою очередь, ожидается увидеть в итоговом отчете.

Несмотря на изложенные замечания, данная работа является актуальной и, несомненно, заслуживает дальнейшего финансирования.

Рецензия на промежуточный отчет по проекту Токаревой И.В. «Создание нового поколения углерод-углеродных композитов для модифицирования полимерных материалов»

Работа посвящена разработке универсальной методики модификации поверхности углеродных макроволокон (УМВ) углеродными нановолокнами (УНВ) с целью улучшения взаимодействия УМВ с армируемыми ими материалами (в данном случае трубного полиэтилена ПЭ-80). Полученные на данном этапе результаты практически полностью соответствуют объявленным в заявке, поставленные задачи в основном выполнены.

Среди недостатков следует отметить малоинформативные снимки ПЭМ на рис. 3 а и б – слишком мелкий размер не позволяет достоверно различить морфологию образцов. Также, образцы УНВ, представленные на рис. 3 а и б были получены при 550 и 700 °С, а при варьировании типа предшественника УНВ температура во всех случаях составляла 600 °С – непонятно, насколько корректно можно приводить данные в таком виде. Кроме того, среди выполненных работ из таблицы «Степень выполнения поставленных задач» упоминается варьирование ряда условий получения УНВ, среди которых – температура, добавление водорода в реакционную смесь, предварительное восстановление катализатора, однако в отчете про это ничего не сказано.

Тем не менее, работа актуальна, планы на вторую часть работ выглядят целесообразными и выполнимыми, поэтому финансирование проекта рекомендуется продолжить.