

На правах рукописи



КРАСНИКОВА Ирина Вадимовна

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

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент,  
**Мишаков Илья Владимирович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,  
**Бадамшина Эльмира Рашатовна**,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем  
химической физики Российской академии наук,  
заместитель директора

доктор химических наук, профессор,  
**Кряжев Юрий Гаврилович**,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем  
переработки углеводов Сибирского  
отделения Российской академии наук,  
главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физики  
прочности и материаловедения Сибирского  
отделения Российской академии наук

Защита состоится "7" июня 2017 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета  
Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу:  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и  
на сайте <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"14" апреля 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы:** 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, а также в качестве носителей катализаторов, проводящих слоёв в мембранах и пр. Наиболее популярны армирующие макроволокнистые материалы на основе углерода, базальта и стекла. Ключевую стадию производственного процесса таких макроволокон (МВ) составляет графитизация (для углеродных волокон) или пропускание расплава через фильеры (базальтовое и стекловолокно). В результате получается фибра, характеризующаяся гладкой и неразвитой поверхностью ( $0.1 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что ведёт к недостаточному уровню адгезии в системе «армирующая добавка/матрица» и, как следствие, к более низким показателям прочности композиционных материалов по сравнению с потенциально возможными.

Целый ряд исследований посвящён разработке как физических, так и химических подходов к улучшению поверхностных характеристик армирующих волокон. Однако большинство из предлагаемых методов ведёт к ухудшению прочности исходных макроволокон, что зачастую негативно сказывается на свойствах конечных композитов. В настоящее время активно развивается подход, основанный на каталитическом осаждении углерода (CCVD), с получением на поверхности МВ покрытия, состоящего из углеродных наноструктур, в том числе нановолокон (УНВ). Такой способ позволяет получать новый класс гибридных материалов, которые могут быть интересны не только с точки зрения упрочнения композитов, но также в области катализа и адсорбции. Анализ обширной литературы, посвящённой гибридным материалам, выявляет наличие противоречивых сведений о влиянии этого метода на свойства композитов. До сих пор нераскрытыми остаются вопросы о прочности закрепления углеродных нановолокон на

поверхности макроволокна, контроле морфологии получаемых наноструктур, а также масштабировании синтеза гибридных материалов. Таким образом, модифицирование макроволокнистых материалов с получением углеродных нанокомпозитов с заданными характеристиками остаётся сложной, но актуальной задачей, требующей комплексных исследований.

**Цель диссертационной работы** заключается 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.

**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 Cu(Co)/УНВ/МВ и изучение их каталитических свойств в модельной реакции дегидрирования этанола.

**Направление исследований:** 02.00.04 – Физическая химия.

**Методы исследований:** Процесс каталитического газофазного разложения углеводородов был положен в основу разработки метода наномодифицирования макрообъектов. Исследование кинетических закономерностей процесса осуществлялось методом *in situ* гравиметрии. Укрупнённый синтез материалов УНВ/МВ проводился на установке с роторным реактором. Основными методами исследования полученных гибридных систем были растровая и просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ и КР-спектроскопия. Изготовление и физико-механические испытания композитов с использованием гибридных материалов проводились в соответствии с действующими государственными стандартами.

**Достоверность и обоснованность** экспериментальных данных и выводов диссертации обеспечивается современным оборудованием, использованным в ходе работы. Результаты работы неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях соответствующего профиля, а также проходили экспертизу во время опубликования в рецензируемых научных журналах.

**На защиту выносятся:**

- 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.

**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 макроволоконистые 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 углеводородов и отходов хлорорганического синтеза для модифицирования поверхности углеродных и минеральных макрообъектов. Осуществлён синтез углерод-минеральных гибридных материалов с высокой удельной поверхностью (до 300 м<sup>2</sup>/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 полезность:** 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 углеводородов.

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.

**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 диссертации опубликовано 4 статьи, 1 патент и 11 тезисов докладов.

**Личный вклад автора:** Все экспериментальные результаты, представленные в работе, получены автором диссертации (за исключением данных физико-химических методов исследования и прочностных испытаний армированных полимеров). Постановка задач, обсуждение результатов экспериментов и интерпретация данных физико-химических методов, а также подготовка публикаций проводились при непосредственном участии автора работы.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов и библиографического списка из 211 источников. Работа изложена на 186 страницах и содержит 34 таблицы и 79 рисунков.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, научная проблематика и выбор объектов и методик исследования.

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературы, состоящий из трёх разделов. В первом разделе описаны виды макроволокон и способы их получения. Далее проведён подробный обзор способов модифицирования армирующих макроволокнистых материалов. Особый акцент сделан на рассмотрении существующих методов закрепления углеродных нановолокон на поверхности макроволокна. В третьем разделе освещён подход к наномодифицированию различных макрообъектов и описаны потенциальные области применения подобных материалов. По результатам обзора научной литературы сделан анализ перспектив использования углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем, а также обоснована постановка цели и сформулированы задачи диссертации.

**Вторая глава** содержит сведения об использованных в работе реактивах и материалах, оборудовании, экспериментальных и аналитических методиках.

**Третья глава** посвящена разработке метода наномодифицирования углеродных макроволокон различной формы (фибра, нити, ткани) и природы (углеродное и базальтовое волокно, кремнезёмная ткань).

### *Нанесение катализатора на углеродные макроволокна*

В качестве основного объекта исследования на начальном этапе работы было выбрано углеродное макроволокно (УМВ). Исходный образец УМВ представлен в форме дискретной фибры, состоящей из пучков единичных

волокон (волокон в пучке – 5000,  $d_1 = 5 - 6$  мкм,  $L_{\text{пучка}} = 5$  мм). Процесс модифицирования состоял из нескольких стадий (рис. 1), включающих нанесение предшественника катализатора (а), активацию катализатора (б) и разложение УВ-сырья с получением углеродных нановолокон (в).

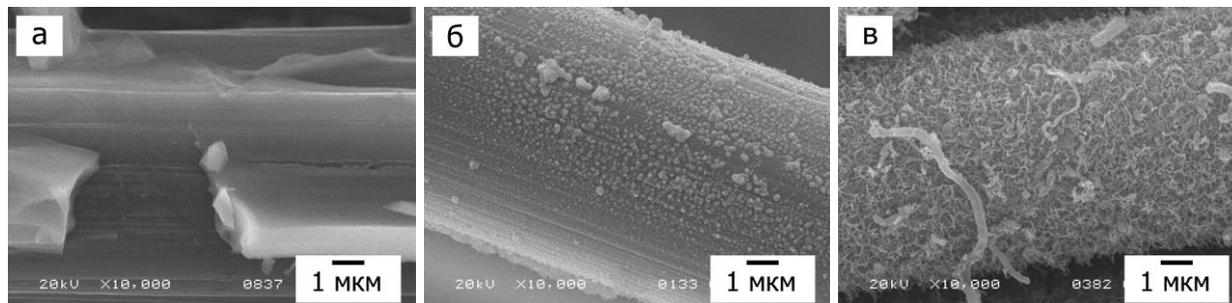


Рисунок 1. Снимки РЭМ макроволокна на разных стадиях модифицирования:

- а* – NiO/УМВ (нанесение катализатора пропиткой раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ );
- б* – 2.5 мас.%Ni/УМВ (активация катализатора в водороде);
- в* – 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ (разложение этилена, 600 °С, выход УНВ – 40 мас.%).

Фазовый состав образцов на каждой стадии модифицирования был исследован методом РФА (рис. 2, табл. 1). Было установлено, что в процессе роста углеродных нановолокон происходит стабилизация катализатора в металлическом состоянии, о чём свидетельствует отсутствие рефлексов NiO после пассивации гибридной системы УНВ/МВ, в отличие от восстановленного образца NiO/МВ (рис. 2, кривые 2 и 3, табл. 1).

Таблица 1. Значения ОКР, рассчитанные по данным РФА (рис. 2)

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

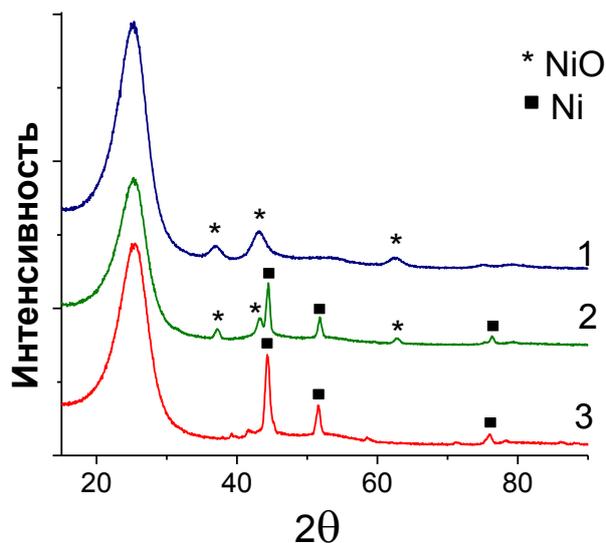


Рисунок 2. Данные РФА для образцов:

1 – NiO/УМВ (5 мас.% Ni);

2 – 5 мас.% Ni/УМВ (восстан.  $H_2$ , 15 мин, 600 °С, пассивация в  $O_2/Ar$ );

3 – 5 мас.% Ni/УМВ (2 мин, этилен, 600 °С, пассивация в  $O_2/Ar$ ).

### Изучение кинетических закономерностей роста УНВ

Исследование кинетики роста УНВ показало (рис. 3 а), что применение этилена в качестве предшественника углерода ведёт к большему выходу углеродного продукта, по сравнению с  $C_2-C_4$  и  $C_1$ -сырьём (260, 45 и 2 мас.%, соответственно). При разложении хлорзамещённого углеводорода – 1,2-дихлорэтана – отмечается появление индукционного периода (ИП) на кинетической кривой (рис. 3 б).

Наблюдаемый факт объясняется более медленным формированием зародышей углеродных нитей, вызванным экранирующим действием хлора, хемосорбирующегося на поверхности металлических частиц.

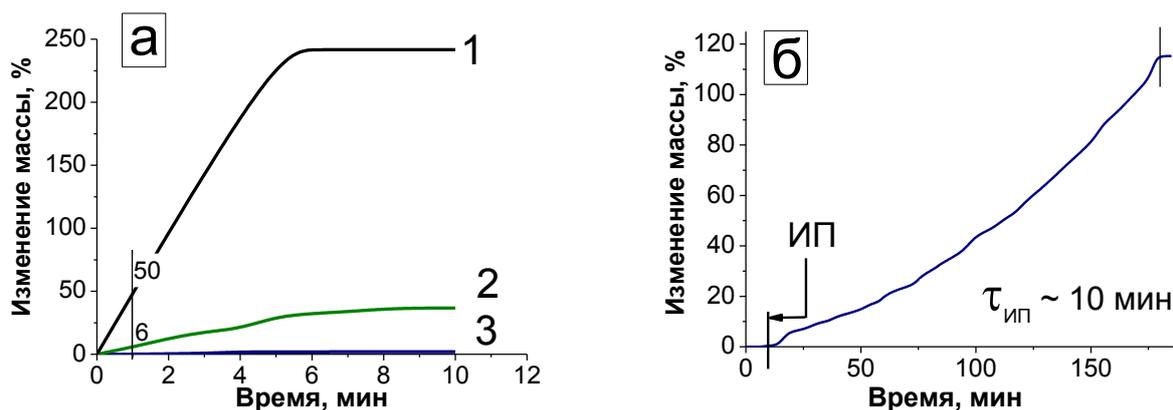


Рисунок 3. Кинетика накопления УНВ при разложении УВ-сырья различного типа:

а – незамещённые УВ: 1 –  $C_2H_4$ ; 2 –  $C_2-C_4$ -смесь; 3 –  $C_1$ -сырьё (ПГ, 92 %  $CH_4$ );

б – хлорзамещённый УВ (7.5 об.%  $C_2H_4Cl_2$  и 37.5 об.%  $H_2$  в аргоне).

$T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , образец 2.5 мас.%Ni/УМВ.

*Изучение морфологических и текстурных характеристик углерод-углеродных гибридных систем*

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в ходе модифицирования углеродного волокна при разложении метана реализуется корневой тип роста УНВ (без отрыва катализатора от поверхности волокна), а при разложении других углеводородов – головной тип (рис. 4).

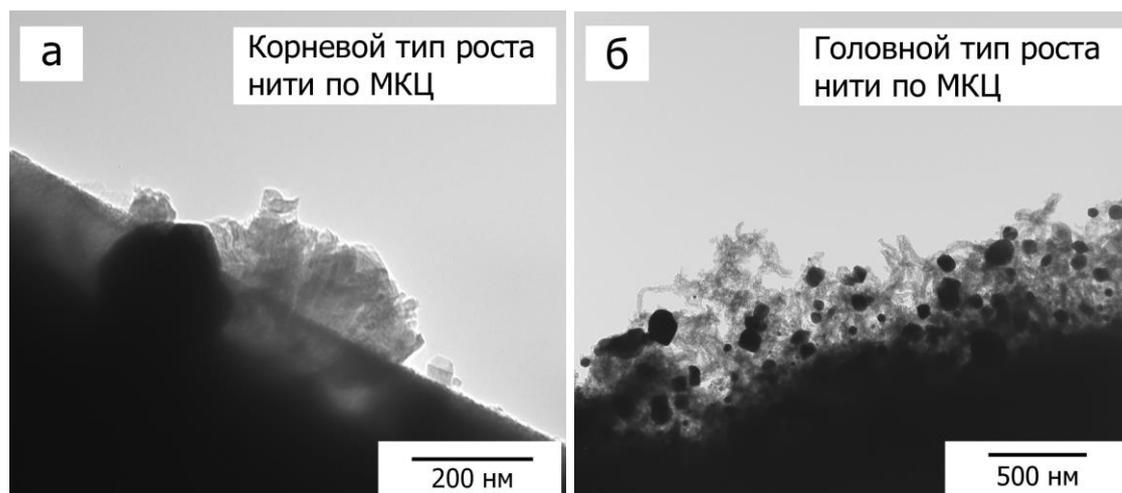


Рисунок 4. Снимки ПЭМ углерод-углеродных гибридных систем Ni/УНВ/УМВ, полученных при разложении  $C_1$ -смеси (а) и  $C_2H_4$  (б) при 600 °С.

Исследование серии образцов гибридных материалов УНВ/МВ методом КР-спектроскопии показало, что наибольшей степенью структурирования углерода характеризуются образцы 2.5 мас.%Ni/УНВ/МВ, полученные при разложении  $C_2$ - $C_4$ -смеси (табл. 2).

Таблица 2. Соотношение интенсивностей D и G мод спектров комбинационного рассеяния для гибридных материалов, полученных в различных условиях.

№	Образец	$T_{\text{реакции}}, ^\circ\text{C}$	УВ-сырьё	Выход УНВ, %	$I_D/I_G$
1	исходное волокно (УМВ)	-	-	-	0.82
2	2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ	550	$C_2$ - $C_4$	15	0.96
3	2.5 мас.%(Ni-Cu)/УНВ/УМВ		смесь	20	0.74
4	2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ	600	$C_2H_4$	40	0.63
5	2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ	700	$C_2$ - $C_4$	20	0.96
6	2.5 мас.%(Ni-Cu)/УНВ/УМВ		смесь	40	0.77

Отмечено, что изменение типа углеродного предшественника (с C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-смеси на этилен), равно как и состава катализатора (введение меди), приводит к увеличению степени дефектности углерода в гибридных материалах (табл. 2).

Разработанный способ модифицирования позволяет существенно увеличить удельную поверхность макроволокон (табл. 3).

Таблица 3. Влияние модифицирования на текстурные характеристики макроволокон

№	Образец	УВ-сырьё	T, °C	Y <sub>УНВ</sub> , %	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /Г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /Г	D <sub>пор</sub> , Å
1	УМВ	-	-	-	0.3	-	-
2	Ni/УМВ	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	600	24	25	0.05	155
3	Ni-Cu/УМВ	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -смесь	700	19	6	0.04	192

Разработанный метод был успешно апробирован для модифицирования углеродных нитей и тканей, обеспечивая равномерное УНВ-покрытие филаментов по всему объёму изделия (рис. 5).

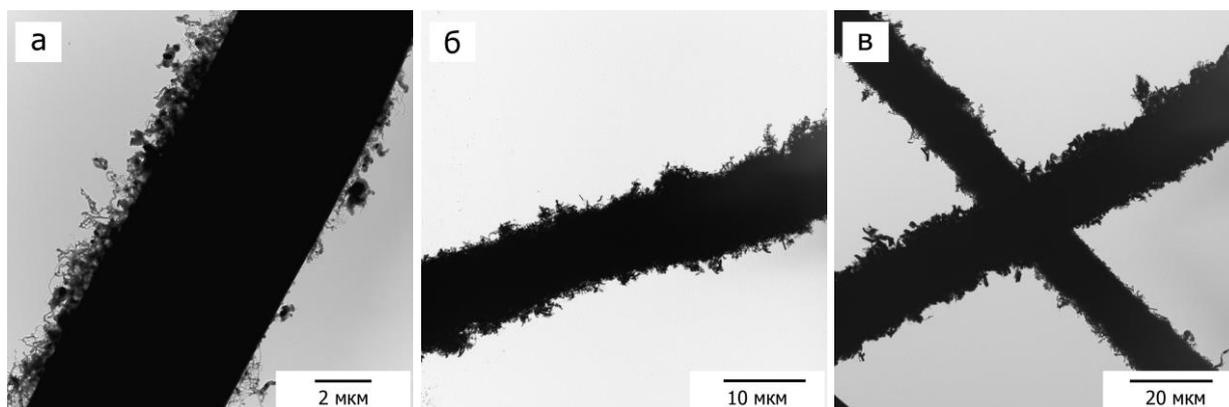


Рисунок 5. Данные ПЭМ. Модифицирование различных типов углеродных волокон:

*a* – фибра; *б* – нить; *в* – ткань (2.5 мас.%Ni, этилен, 600 °C).

#### *Разработка метода модифицирования минеральных волокон*

Показано, что данный способ применим для модифицирования базальтовых волокон (БВ) и кремнезёмной ткани (КЗТ). При одинаковых условиях проведения процесса (600 °C, ДХЭ, 30 мин) выход продукта увеличивается в ряду КЗТ<БВ<УМВ и составляет 1, 5 и 79 %. Наблюдаемая закономерность объясняется различиями в силе взаимодействия «металл – носитель» при нанесении катализатора на поверхность различной природы.

В случае модифицирования КЗТ был применён метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза, позволяющий получать высокоактивные каталитические центры на термостабильных носителях. Использование данного метода позволило значительно увеличить выход углеродного продукта (до 307 %) за счёт более активной работы катализатора. В результате получен гибридный материал УНВ/КЗТ, характеризующийся максимально развитой удельной поверхностью ( $340 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Анализ массива полученных данных позволил предложить условную классификацию материалов УНВ/МВ, в зависимости от степени модифицирования (табл. 4).

Таблица 4. Классификация гибридных материалов УНВ/МВ по степени модифицирования макроволокон и характеристики конечного продукта

Характеристика/ Название	Модифицирование поверхности	Наноструктурирование поверхности	Углеродный нанокомпозит
$Y_{\text{УНВ}}, \%$	$< 2$	$2 - 50$	$> 50$
$h, \text{мкм}$	-	$1 - 2$	$> 2$
$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$0.3 - 0.7$	$0.7 - 80$	$80 - 300$

$Y_{\text{УНВ}}$  – выход УНВ;  $h$  – толщина слоя УНВ.

#### *Исследование прочности закрепления УНВ на поверхности МВ*

Для оценки прочности закрепления нановолокон на поверхности макроволокна была разработана методика, включающая совместное использование ультразвукового воздействия и визуализации одного и того же участка обрабатываемого материала методом ПЭМ.

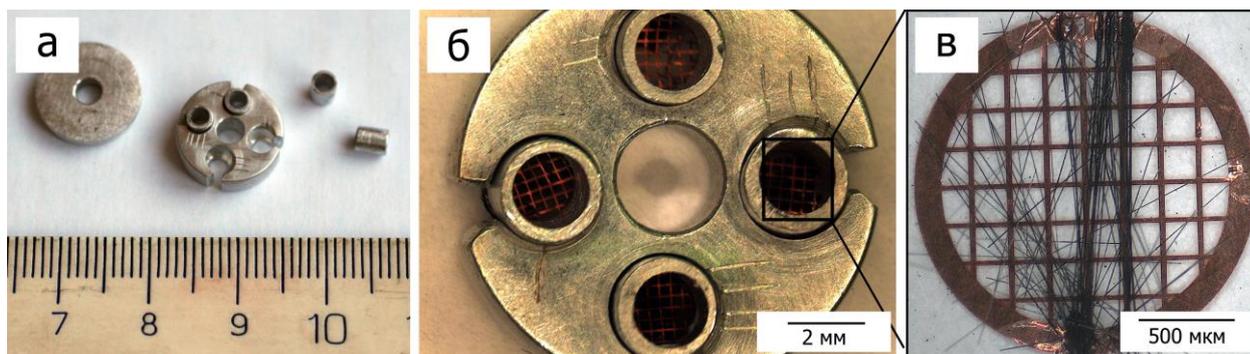


Рисунок 6. Фотографии держателя (а – б) и медной сетки с образцом УНВ/МВ (в).

При помощи специально изготовленного держателя (рис. 6 а, б), позволяющего одновременно подвергать воздействию до 4х образцов, последовательно проводили обработку при фиксированном расстоянии до источника ультразвука (3 см).

Дальнейшие исследования ПЭМ показали, что относительная прочность закрепления УНВ на поверхности уменьшается в ряду УМВ>>БВ≥КЗТ. Эволюция поверхности модифицированного углеродного волокна, подвергнутого УЗ-обработке, представлена на рисунке 7.

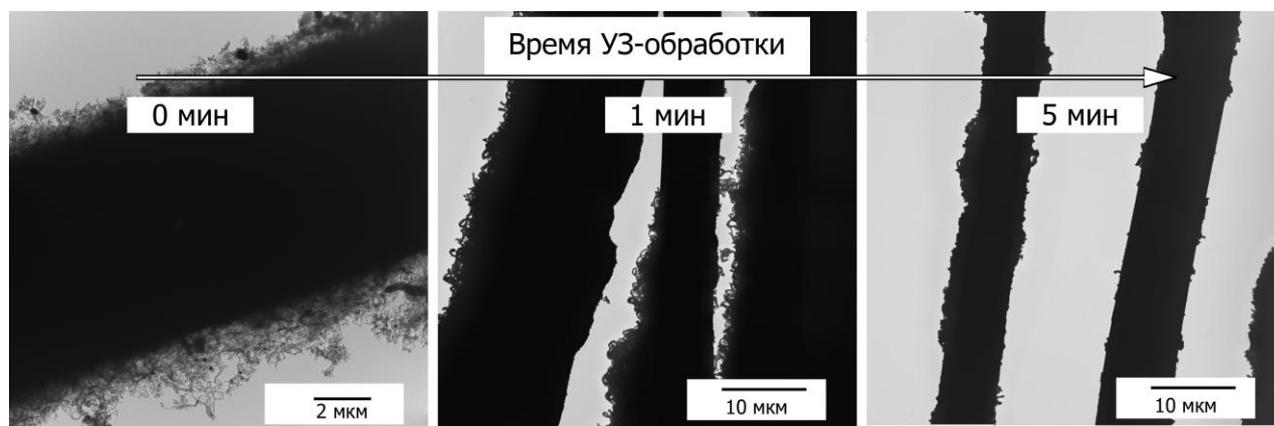


Рисунок 7. Микроснимки ПЭМ модифицированного волокна УНВ/МВ при УЗ-обработке.

Детальное изучение (ПЭМ ВР) места контакта УНВ с поверхностью МВ выявило, что поверхность графитизированного углеродного макроволокна когерентна структуре фрагментов углеродных нановолокон, выросших на ней (рис. 8 б). Данный факт объясняет максимальную прочность закрепления углеродного нанослоя в составе углерод-углеродных гибридных материалов.

В четвертой главе диссертации рассмотрены особенности получения укрупнённых партий углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных материалов для дальнейших испытаний в составе полимерных композитов (ПЭ 80Б, ПЭ 100, ПТФЭ, бутадиен-нитрильные резины) и представлены результаты сравнительных каталитических испытаний гибридных углерод-углеродных систем на примере модельной реакции дегидрирования этанола.

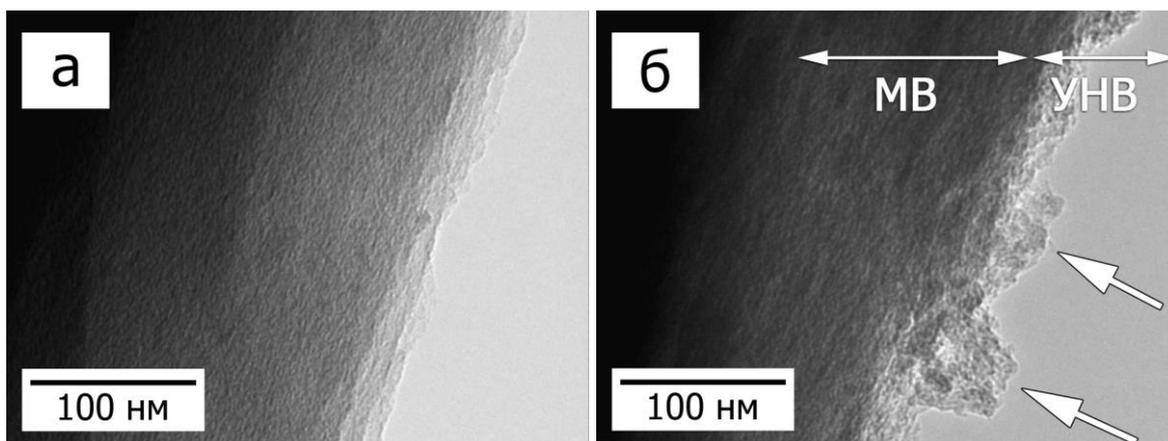


Рисунок 8. Микроснимок ПЭМ-ВР: *а* – поверхность исходного макроволокна; *б* – фрагмент УНВ на поверхности макроволокна (образец 2.5Ni/УНВ/УМВ, УЗ-обработка, 20 сек, > 500 Вт).

*Исследование гибридных систем УНВ/УМВ в модифицировании композиционных материалов*

Введение модифицированных волокон в состав трубного полиэтилена осуществлялось по стандартной методике, используемой при изготовлении труб (метод перегрануляции). Сравнение прочностных свойств композитов, армированных исходной фиброй, механической смесью УНВ+УМВ и композитов на основе гибридных материалов (УНВ/УМВ) показали, что материалы, содержащие УНВ/УМВ, характеризуются улучшенными физико-механическими свойствами (~ 20 %) при сохранении достаточной эластичности композита (табл. 5).

Таблица 5. Физико-механические характеристики композитов на основе трубного полиэтилена марки ПЭ80Б (содержание наполнителя 10 мас.%). ГОСТ 11262-80.

№	Наполнитель	$Y_{УНВ}$ , %	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	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
4	2.5 мас.% Ni/ УНВ/УМВ	24	26.3	164.1	1323

$\sigma_T$  – прочность при пределе текучести;  $\epsilon_p$  – удлинение при разрыве; E – модуль упругости;  $Y_{УНВ}$  – выход УНВ.

Исследование наполненных полимеров методом РЭМ показало, что образцы, приготовленные с использованием углерод-углеродных гибридных материалов, характеризуются наличием дополнительных связей (сцепок) «волокно – полиэтилен» (рис. 9 б), что свидетельствует об увеличении адгезии между наполнителем и матрицей.

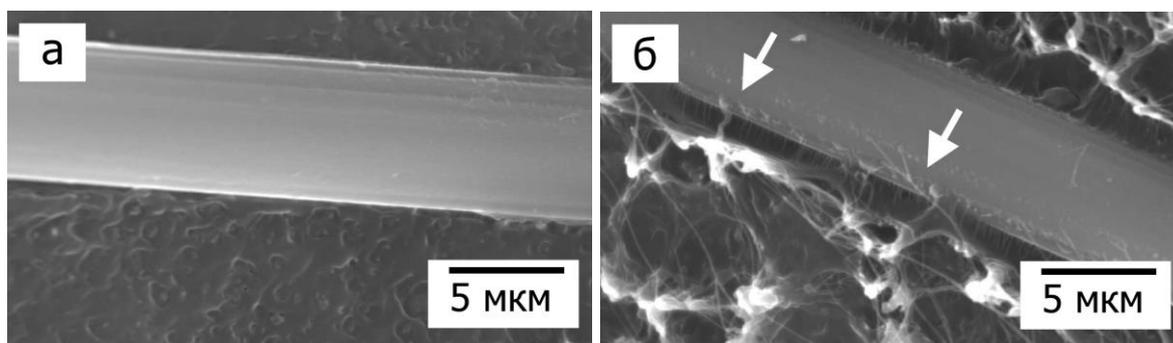


Рисунок 9. Снимки РЭМ композитов на основе полиэтилена (ПЭ 80Б):  
*a* – исходное волокно УМВ; *б* – гибридный материал 2.5 мас.% Ni/УНВ/УМВ.

Полученный результат, по-видимому, объясняется меньшей прочностью закрепления углеродного слоя на поверхности базальтового волокна.

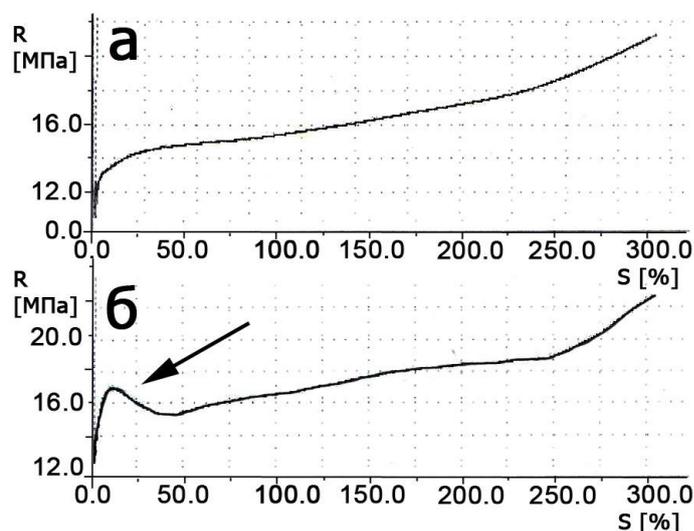


Рисунок 10. Зависимость прочности при растяжении от напряжения для образцов композитов на основе ПТФЭ:  
*a* – УМВ; *б* – 2.5 мас.%Ni/УНВ/УМВ.

При введении волокон в состав ПТФЭ в количестве 1 – 5 мас.% эффект модифицирования углеродных волокон проявляется в изменении характера кривых «напряжение – деформация» (возникновение шейки, рис. 10). Полученный результат свидетельствует о пластическом характере разрушения композита, армированного гибридными материалами (рис. 10).

Установлено, что использование модифицированных волокон позволяет до 4х раз снизить количество наполнителя при сохранении эксплуатационных

характеристик по сравнению с коммерческими материалами (Ф4К20, флувис-20, флублин-20).

Композиты на основе бутадиен-нитрильной резины показали повышенную износостойкость при введении модифицированных углеродных волокон в количестве 1 – 3 мас.%. Как и в случае с композитами на основе ПЭ, методом РЭМ зафиксировано более плотное прилегание полимерной матрицы к модифицированному волокну, что свидетельствует об увеличении адгезии на границе «модифицированное волокно – эластомерная матрица».

*Исследование углерод-углеродных композитов в модельной реакции дегидрирования этанола*

Данный раздел посвящён поиску перспектив применения гибридных материалов в катализе. На основе активированной углеродной ткани осуществлён синтез системы 5 мас.%(Cu-Co)/УНВ/ACF. Сплавной активный компонент (Cu-Co) выполняет одновременно 2 функции: 1) катализирует разложение УВ-сырья с образованием УНВ; 2) проявляет активность в реакции дегидрирования этанола. Показано, что предложенный подход позволяет стабилизировать дисперсность и химический состав активного компонента, что приводит к двукратному увеличению удельной каталитической активности и выхода

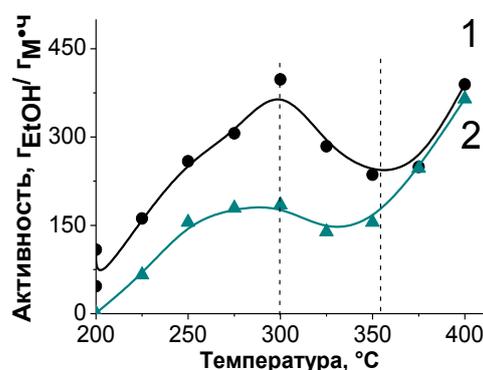


Рисунок 11. Зависимость удельной каталитической активности для образцов: 1 – 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF; 2 – 2.5Cu-2.5Co/ACF

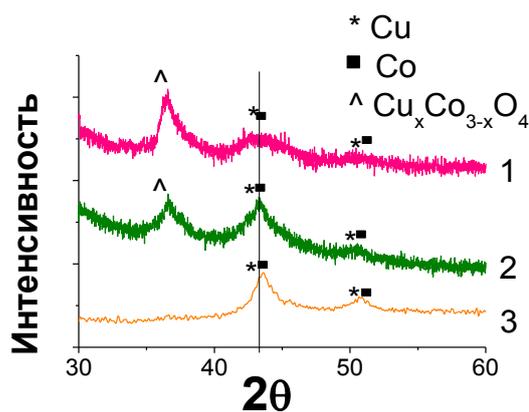


Рисунок 12. Данные РФА для образцов: 1 – 2.5Cu-2.5Co/ACF, восстановление и пассивация; 2 – 2.5Cu-2.5Co/ACF после реакции; 3 – 2.5Cu-2.5Co/УНВ/ACF

целевого продукта, по сравнению с образцом 5 мас.%(Cu-Co)/ACF (рис. 11, 12).

В приложения вынесены данные о составе использованных в работе хлорорганических отходов и расчёт геометрической поверхности углеродного волокна.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 м<sup>2</sup>/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 ( $S_{БЭГ} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) 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  $\geq$  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.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах**

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.

6. **Токарева И.В.**, Мишаков И.В., Ведягин А.А. Соловьева С.В., Петухова Е.С. Создание углерод-углеродных композитов УНВ/МВ для армирования трубного полиэтилена. // VII Всероссийская конференция «Менделеев-2013», Санкт-Петербург, 2013. – С. 84 – 85.

7. **Tokareva I.V.**, Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Solov'eva S.V., Petuhkova E.S. Nanostructuring of carbon microfiber surface. // Applied nanotechnology and nanotoxicology, Lake Baikal, 2013. – P. 52 – 53.

8. **Токарева И.В.**, Мишаков И.В., Корнеев Д. В. Разработка метода получения углерод-углеродных композитов – УНВ/углеродные макроволокна // IV Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 2014. – С. 113 – 115.

9. **Tokareva I.V.**, Mishakov I.V., Vedyagin A.A. Surface modification of microfibrinous materials via carbon nano filaments // III International Scientific School-Conference “Catalysis: From Science to Industry”, Tomsk, 2014. – P. 93

10. 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, Самара, 2014. – Т. I. – С. 211.

11. **Tokareva I.V.**, Mishakov I.V., Vedyagin A.A. Catalytic recycling of chlorinated hydrocarbon wastes to synthesize carbon nanocomposites based on microfibrinous materials // Das Internationale Symposium "Ökologische, Technologische und Rechtliche Aspekte der Lebensversorgung", Hannover, 2014. – P. 179 – 180.

12. **Krasnikova I.V.**, Mishakov I.V., Vedyagin A.A. Synthesis of carbon-carbon composites via catalytic processing of hydrocarbons // 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “CATALYST DESIGN. From Molecular to Industrial level”, Kazan, 2015. – P. 69 – 70.

13. Ponomareva E.A., **Krasnikova I.V.**, Mishakov I.V. Hierarchically Structured Copper-Cobalt Nanoparticle/CNF/ACF Catalyst for Ethanol Conversion // II International Conference “Advances and Applications in Carbon Related Nanomaterials: From pure to doped structures including heteroatom layers”, Benasque, 2015. – P. 53.

14. **Красникова И.В.**, Мишаков И.В., Ведягин А.А. Синтез углеродных нанокомпозитов для армирования полимеров // Научная школа для молодых учёных «Углеродные нанотрубки и графен - новые горизонты», Москва, 2015. – С. 112.

15. **Красникова И.В.**, Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Особенности синтеза углерод-углеродных и углерод-минеральных нанокомпозитов и перспективы их применения // 10 Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, Троицк, 2016. – С. 228 – 229.

16. **Krasnikova I.V.**, Mishakov I.V., Vedyagin A.A. Synthesis of nanostructured carbon-carbon and carbon-mineral nanocomposites // The Russia-Japan conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructure”, Novosibirsk, 2016. – P. 65.

**КРАСНИКОВА Ирина Вадимовна**

**СОЗДАНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ  
ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 03.04.2017. Заказ № 19 .

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>