

Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

по этапу № 3

Номер Соглашения о предоставлении субсидии: 14.577.21.0141

Тема: «Разработка эффективных функциональных материалов для ЭМ устройств на базе гибридных полимерных композитов с нанокремнеземными включениями»

Приоритетное направление: Индустрия наносистем

Критическая технология: Технологии получения и обработки конструкционных наноматериалов

Период выполнения: 28.11.2014 - 31.12.2016

Плановое финансирование проекта: 24.55 млн. руб.

Бюджетные средства 14.50 млн. руб.,

Внебюджетные средства 10.05 млн. руб.

Получатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ижевский государственный технический университет имени М.Т.Калашникова"

Индустриальный партнер: Общество с ограниченной ответственностью «Фрилайн»

Ключевые слова: Углеродная нанотрубка, графен, полимер, удельная поверхность, композитный материал, химическое модифицирование, электромагнитная экранировка, СВЧ, механические и тепловые свойства, корреляция физических свойств

1. Цель проекта

Формирование научно-технического задела и получение значимых научных результатов в области:

- создания эффективных функциональных материалов для электромагнитных устройств на базе гибридных полимерных композитов с нанокремнеземными включениями;
- исследования их электрических, электромагнитных, механических и тепловых свойств, что позволит установить оптимальные условия получения композитных материалов, демонстрирующих корреляцию и/или одновременное улучшение физических характеристик.

2. Основные результаты проекта

Созданы экспериментальные образцы полимерных композитных материалов с низкими концентрациями нанокремнеземных включений (0,25 – 2 масс.%) на основе эпоксидной смолы и проведены исследования их диэлектрических и электромагнитных свойств в микроволновом частотном диапазоне (26-37 ГГц), в низкочастотной области (20 Гц – 1 МГц).

Разработана теория, описывающая формирование электромагнитного отклика многостенных нанотрубок как конечной, так и бесконечной длины в терагерцовой области частот. Проведена модернизация численных методов для интерпретации полученных результатов и установления эффективных диэлектрических свойств исследуемых образцов в микроволновом частотном диапазоне (26-36 ГГц) по измеренным S- параметрам.

Разработана методика анализа влияния окисления, отжига, а также химической модификации стенок углеродных нанотрубок на локализованный плазмонный резонанс в одностенных углеродных нанотрубках. Показано, что термический отжиг пленок из одностенных углеродных нанотрубок приводит к уменьшению интенсивности и сдвигу в область низких частот частоты локализованного плазмонного резонанса. Обработка пленки из нанотрубок азотной кислотой (окисление) приводит к увеличению интенсивности локализованного плазмонного резонанса, а также к смещению его в область больших частот. Модификация стенок углеродных нанотрубок поверхностно активным веществом ведет к уменьшению частоты локализованного плазмонного резонанса тонких пленок углеродных нанотрубок.

Разработан предварительный Лабораторный регламент получения полимерных композитных материалов с нанокремнеземными включениями для ЭМ приложений. Проведены исследования электрических и ЭМ свойств экспериментальных образцов полимерных композитов с различными видами нанокремнезема.

Разработана модель однородного эллипсоида, для расчета локализованного плазмонного резонанса в различных модификациях углеродных нанотрубок (пучков ОУНТ, многостенных УНТ, допированных и функционализированных

ОУНТ). Показано, что допирование, увеличение длины и диаметра пучков ОУНТ приводит к увеличению частоты локализованного плазменного резонанса. Функционализация поверхностно-активным веществом приводит к уменьшению частоты локализованного плазменного резонанса.

Сформулирована модель композита углеродных нанотрубок (УНТ), вкрапленных в полимерную матрицу. На основе модели получено выражение для эффективной проницаемости разориентированного неупорядоченного композита из углеродных нанотрубок.

Разработана модель расчета эффективной проницаемости пространственной решетки из ориентированных одинаковых углеродных нанотрубок конечной длины. Модель учитывает влияние локальных полей решетки и является результатом объединения теории эффективной среды и метод интегральных уравнений.

Разработана теория рассеяния света на двух непараллельных ОУНТ, касающиеся друг друга. При этом учтены электромагнитное и электронное взаимодействие двух трубок. Теория основана на решении граничной электродинамической задачи для системы многих тел.

Развита модель для расчета электромагнитных параметров произвольного числа трубок произвольно ориентированных и соприкасающихся друг с другом. Геометрия системы и значения проводимостей всех элементов системы входят в метод как параметры моделирования. Данный метод позволяет получить зависимости макроскопических электромагнитных свойств материала от таких параметров, как проводимость трубок, проводимость контактов между трубками и длины трубок. Предложены простые методики модифицирования графена и углеродных нанотрубок наночастицами меди, кобальта и оксида железа, легко воспроизводимые и масштабируемые. Показано, что композиты на основе нанопластинок графена с наночастицами оксида железа формируют в магнитном поле тонкопленочные структуры со значительно большей площадью поверхности, чем без поля.

Созданы полимерные композитные материалы на основе электроактивных полимеров полиэтилендиокситиофена и полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) с малыми добавками графена, модифицированного наночастицами меди, кобальта или оксида железа. Такие материалы образуют стабильные пленки со свойствами, определяемыми наполнителем (электропроводные или магнитные). Показано, что сильное взаимодействие между графеном и наночастицами меди, имеющими разную работу выхода зарядов, приводит к сильной чувствительности к направлению и величине поляризующего электрического поля и оказывает сильное влияние на процесс накопления зарядов.

Созданы экспериментальные образцы углеродных нанотрубок с модифицированной поверхностью. Композитные материалы на основе эпоксидной смолы, наполненные сонохимически модифицированными МУНТ получены при низкой концентрации нанотрубок от 0.03 до 0.3 вес.% и различных условиях обработки. Рамановский, TGA и SEM анализ продемонстрировали появление дополнительной фазы на стенках МУНТ после сонохимической модификации, указывая на то, что реакция прививки прошла успешно. Было доказано, что амино- и эпокси-прививка поверхности МУНТ *in situ* имеет различное влияние на состояние дисперсии, реологические, электропроводные (по постоянному току), радиочастотные и микроволновые свойства. Наблюдался сверхнизкий реологический и электрический порог перколяции, несколько ниже для эпоксипривитых композитов ($p = 0.05\%$) и в то же время выше абсолютное значение проводимости постоянного тока для амино-привитых композитов ($p = 0.08\%$), которые могут быть важны для создания антистатических покрытий. В противоположность этому, в радиочастотном диапазоне 1–20 кГц значительное влияние амино-прививки на величину проводимости переменного тока наблюдалось для низкой концентрации МУНТ 0.08 вес.%. На частоте 1 кГц аминопрививка МУНТ ведет к росту проводимости переменного тока почти на 3 порядка по сравнению с проводимостью эпоксипривитых композитов. Не было обнаружено существенного различия в ЭМ поведении амино-привитых и эпокси-привитых МУНТ композитов в микроволновой области при всех концентрациях. Абсолютное значение МВ ослабления не зависят от типа используемой прививки МУНТ, а только от концентрации и толщины покрытия. Значения EMI SE до 17 дБ наблюдались для эпоксидных образцов толщиной 10 мм с 0.3 вес.% МУНТ.

Разработаны теория локализованного плазмонного резонанса в углеродных нанотрубках (УНК) различных модификаций (одностенных и многостенных функционализированных и допированных нанотрубок, а также пучков из них). Разработан методы и алгоритмы расчета локализованного плазмонного резонанса в УНК различных модификаций, а также новый метод расчета периодической пространственной решетки из нанотрубок, объединяющий методы интегральных уравнений и эффективной среды.

Созданы экспериментальные образцы графена и УНК с модифицированной поверхностью. Разработаны программа и методики испытаний экспериментальных образцов полимерных композитных материалов с наноуглеродными включениями.

Отработан предварительный Лабораторный технологический регламент получения полимерных композитных материалов с наноуглеродными включениями для ЭМ приложений.

Созданы экспериментальные образцы полимерных композитных материалов для ЭМ применений на основе эпоксидной смолы, ПВА и SAC. Проведено исследование диэлектрических и ЭМ свойств экспериментальных образцов полимерных композитов с различными видами наноуглерода методами диэлектрической спектроскопии в низкочастотном диапазоне (20 Гц – 1 МГц), а также в микроволновом диапазоне частот (26 ГГц – 37 ГГц). Проведен анализ спектральных особенностей дисперсии и поглощения, анизотропии характеристик в различных частотных диапазонах, в том числе в квазистатическом режиме.

Исследованы зависимости электромагнитного отклика образцов от физических свойств исходных форм углерода и композитов на их основе. Определены оптимальные условия окисления, отжига, модификации стенок УНТ для получения полимерных композитов, способных к электромагнитной экранировке в СВЧ диапазоне. Исследованы перколяционные пороги электромагнитных свойств в зависимости от эффективной концентрации, массы и формы наноуглеродного включения. Проведен расчет резистивных свойств образцов полимерных композитных материалов с наноуглеродными включениями на основе углеродных нанотрубок, а также графеновых нанопластинок. Проведен расчет импедансов и диэлектрических проницаемостей полимерных композитных материалов с наноуглеродными включениями.

Разработана теория, описывающая влияние химической модификации, наличия собственных дефектов и примесей на электронные свойства наноуглеродных материалов.

Разработаны методы и алгоритмы расчета влияния химической модификации, наличия собственных дефектов и примесей на электронные свойства наноуглеродных материалов.

Разработана компьютерная программа, прогнозирующая влияние дефектов углеродных наноструктур на наблюдаемые электромагнитные свойства экспериментальных образцов. Разработана методика расчета электромагнитного отклика композиционных материалов с наноуглеродными включениями в модели случайно-неоднородной среды с учетом размера включений.

Проведен анализ влияния контактного сопротивления и длины нанотрубок на электромагнитные свойства композитных материалов в СВЧ диапазоне. Анализ роли квантово-механических и краевых эффектов в формировании электромагнитного отклика композитных материалов из нанотрубок в СВЧ диапазоне.

Разработана модель электромагнитных свойств композиционных материалов с нанокремнеземными включениями в зависимости от механических деформаций.

Разработана методика анализа влияния окисления, отжига, а также химической модификации стенок углеродных нанотрубок на локализованный плазмонный резонанс в одностенных углеродных нанотрубках.

Проведено моделирование электромагнитных свойств и электромагнитного отклика композиционных материалов с нанокремнеземными наполнителями в модели случайно-неоднородной среды с учетом размера включений, а также электромагнитных свойств полимерных композитных материалов с нанокремнеземными включениями в зависимости от механических деформаций.

3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки

Программа ЭВМ

4. Назначение и область применения результатов проекта

Выполнение данного проекта позволит создать эффективные функциональные материалы (полимерных электроды для светоизлучающих устройств, а также солнечных батарей, для активного слоя электролюминесцентных дисплеев, для контроля электростатического разряда и антистатических покрытий, эффективные экраны электромагнитного излучения).

5. Эффекты от внедрения результатов проекта

В ходе реализации проекта будут получены импортозамещающие технологии производства материалов для электромагнитных приложений, таких как электроды для светоизлучающих устройств, солнечные батареи, активный слой электролюминесцентных дисплеев, материалы для контроля электростатического разряда и антистатических покрытий, эффективных экранов электромагнитного излучения

6. Формы и объемы коммерциализации результатов проекта

Разработка проекта предоставит индустриальному партнеру технологии производства материалов для электромагнитных приложений, таких как электроды для светоизлучающих устройств, солнечные батареи, активный слой электролюминесцентных дисплеев, материалы для контроля электростатического разряда и антистатических покрытий, эффективных экранов электромагнитного излучения.

7. Наличие соисполнителей

Общество с ограниченной ответственностью «Республиканский центр робототехники» (г. Ижевск). Год привлечения соисполнителя - 2015г.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ижевский государственный технический университет имени М.Т.Калашникова"

Ректор

(должность)

Якимович Б.А.

(подпись)

(фамилия, имя, отчество)

Руководитель работ по проекту

Начальник управления по инновационной работе

(должность)

Плетнев М.А.

(подпись)

(фамилия, имя, отчество)

М.П.