

Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

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

по этапу № 2

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.

Для достижения цели проекта будут решены следующие основные задачи:

- Будут созданы экспериментальные образцы нанотрубок и графена с модифицированной поверхностью; экспериментальные образцы полимерных композитных материалов с нанокремнеземными включениями.
- Будет разработана и выполнена Программа испытаний электрических, электромагнитных, механических, технологических, структурных, эксплуатационных свойств экспериментальных образцов полимерных композитных материалов,
- Будет разработан Проект технического задания на проведение ОТР по теме «Разработка технологии получения эффективных функциональных материалов для электромагнитных устройств на базе гибридных полимерных композитов с нанокремнеземными включениями».

2. Основные результаты проекта

На основании проведенного Аналитического обзора информационных источников, проведенных патентных исследований исследованы различные варианты возможных решений задачи разработки эффективных функциональных материалов для ЭМ устройств на базе гибридных полимерных композитов с нанокремнеземными включениями и проведены их сравнительные оценки. Оптимальным вариантом решения задачи представляется использование в качестве функциональных наполнителей углеродные нано- и микроструктуры, характеризующиеся большой удельной поверхностью, в частности: углеродные нанотрубки, графеновые нанопластины; терморасширенный графит; активированный углерод. Созданы экспериментальные образцы полимерных композитных материалов с низкими концентрациями нанокремнеземных включений (0,25 – 2 масс.%) на основе эпоксидной смолы и проведены исследований их диэлектрических и электромагнитных свойств в микроволновом частотном диапазоне (26-37 ГГц), в низкочастотной области (20 ГГц – 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. Показано, что для достижения максимальной экранировки

излучения требуется в качестве включений в композит выбирать МУНТ как можно большей длины и меньшего радиуса. Кроме того, на высоких терагерцевых частотах эффективнее использование трубок, прошедших термическую обработку (отжиг). Разработана модель однородного эллипсоида, для расчета локализованного плазменного 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 поверхностью активным веществом приводит к уменьшению частоты локализованного плазменного резонанса. Также любое химическое воздействие, приводящее к образованию дефектов на поверхности нанотрубки, вызывает уменьшение времени электронной релаксации и ослаблению локализованного плазменного резонанса в УНТ.

Сформулирована модель композита углеродных нанотрубок (УНТ), вкрапленных в полимерную матрицу. Модель основана на совместном применении метода интегральных уравнений к нанотрубке и метода эффективной среды для композитной среды. Параметр, ответственный за формирование локальных полей, рассчитывается на основе усреднения рассеянного поля ближней зоны УНТ, рассчитанного строго на основе решения краевой задачи для одиночной УНТ. 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 метода интегральных уравнений.

Разработана теория рассеяния света на двух непараллельных ОУНТ, касающихся друг друга. При этом учтены электромагнитное и электронное взаимодействие двух трубок. Теория основана на решении граничной электродинамической задачи для системы многих тел. Учитывается контактное сопротивление между двумя трубками, которое задается феноменологически.

Развита модель для расчета электромагнитных параметров произвольного числа трубок произвольно ориентированных и соприкасающихся друг с другом. В основе используемой модели лежит метод интегральных уравнений, с помощью которого решается самосогласованная краевая электродинамическая задача для токов, текущих по трубкам и через контакты. 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. То есть данный метод позволяет предсказывать свойства композитных материалов в зависимости от параметров включений с учетом их электромагнитного и электронного взаимодействия.

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 полиэтилендиоксифена 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 поляризуемого 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 мы наблюдали, что аминопрививка МУНТ ведет к росту проводимости переменного тока почти на 3 порядка по сравнению с проводимостью эпоксипривитых композитов. Таким образом, амино-прививка является по-видимому критичной в радиочастотном диапазоне для производства покрытий с большими диэлектрическими потерями. Наконец. Мы не обнаружили 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.

1. Разработаны:

- теория локализованного плазмонного резонанса в углеродных нанотрубках (УНК) различных модификаций (одностенных и многостенных функционализированных и допированных нанотрубок, а также пучков из них). Разработаны методы и алгоритмы расчета локализованного плазмонного резонанса в УНК различных модификаций;
- теория эффективной среды для описания разориентированного композита из УНК с учетом локальных полей;
- новый метод расчета периодической пространственной решетки из нанотрубок, объединяющий методы интегральных уравнений и эффективной среды;
- методика расчета эффективных параметров композитных материалов на основе УНК с учетом электронной и электромагнитной связи трубок.
- лабораторная методика селективного модифицирования графена и углеродных нанотрубок (УНК).

2. Исследованы возможности модифицирования поверхности графена и УНК для создания полимерных композитных материалов с оптимальными/желаемыми свойствами.

3. Созданы экспериментальные образцы графена и УНК с модифицированной поверхностью.

4. Разработаны программа и методики испытаний экспериментальных образцов полимерных композитных материалов с наночастицами углеродными включениями.

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

На втором этапе данного проекта не предусмотрено получение охраняемых результатов интеллектуальной деятельности.

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)

(подпись)

Якимович Б.А.
(фамилия, имя, отчество)

Руководитель работ по проекту

Начальник управления по инновационной работе
(должность)

(подпись)

Плетнев М.А.
(фамилия, имя, отчество)

М.П.