

Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

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

по этапу № 4

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 (ИН)

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 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).

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 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 поверхностно-активным веществом приводит к уменьшению частоты локализованного плазменного резонанса.

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 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 MB ослабления не зависят от типа используемой прививки МУНТ, а только от концентрации и толщины покрытия. Значения EMI SE до 17 дБ наблюдались для оксидных 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 метод 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 оксидной 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 нанопластин. 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 наноуглеродными 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 наноуглеродными наполнителями в модели случайно-неоднородной среды с учетом размера включений, а также электромагнитных свойств полимерных композитных материалов с наноуглеродными включениями в зависимости от механических деформаций.

Отработан лабораторный технологический регламент получения полимерных композитных материалов с наноуглеродными включениями для ЭМ приложений, изготовлены экспериментальные образцы композитов для проведения дальнейших исследований. Исследованы технологические, эксплуатационные, реологические свойства полученных образцов. На основе анализа полученных данных создана комплексная база данных физических свойств полимерных композитных материалов с наноуглеродными включениями. Теоретически обнаружено, что эффекты влияния спин-орбитального взаимодействия можно наблюдать в терагерцовых экспериментах на прохождении излучения через материалы, содержащие графен или углеродные композиты. При совпадении частоты падающего излучения с шириной зоны в этих условиях в коэффициенте поглощения будут возникать пики. Однако, осуществление таких экспериментов требует использования криогенной техники и высокой очистки и качества образцов. Разработана квантово-математическая модель рассеяния электронов на углеродных наноматериалах. Теоретически показано, что наличие сильно дефектного участка в УНТ приводит к нарушению электрической связи между участками дефектной трубки и подавлению тока, текущего по УНТ. То же самое можно сказать о влиянии контакта с высоким сопротивлением на электромагнитный отклик системы из двух электрически связанных УНТ. Показано, что область УНТ, в которой энергия, получаемая электронами от поля при их прохождении через сильно дефектный участок УНТ, и область трубки, в которой эта энергия преобразуется в тепло, разнесены в пространстве. Установлено, что электрическая связь между УНТ в проводящей цепочке обладает локальностью. То есть на ток, текущий по одной трубке влияют только токи, текущие по нескольким соседним трубкам. Чем ниже частота, тем более дальние трубки будут влиять на ток в исследуемой трубке. Это означает, что с понижением частоты электрическая связь между трубками становится менее

локальной.

На основе созданной при выполнении данного этапа работ базы данных физических свойств полимерных композитных материалов с нанокремнеземными включениями можно сформулировать рекомендации по использованию полимерных композитов с углеродными нановключениями в реальном секторе экономики и по практическим приложениям эффективных функциональных материалов для ЭМ устройств на базе гибридных полимерных композитов. На основе теоретически разработанных на данном этапе моделей можно разработать компьютерные программы для квантовомеханического моделирования электронной структуры углеродных наноматериалов, с учетом эффектов спин-орбитального взаимодействия

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

Программа ЭВМ "Программа для расчета эффективных параметров композитных материалов на основе углеродных нанотрубок" №2016612892, дата регистрации 11.03.2016г.

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 промышленному 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.

По результатам ПНИЭР будет подана заявка на изобретение.

7. Наличие соисполнителей

Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета.
Год привлечения соисполнителя - 2016г.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего 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.