

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»

На правах рукописи

Семенуха Оксана Викторовна

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Специальность 2.6.11. — Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Воронина Светлана Юрьевна

Красноярск 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Роль контактного сопротивления углеродных наноструктур в механизме электропроводности ПКМ	13
1.2 Роль туннелирования электронов в механизме электропроводности ПКМ	14
1.3 Прыжковый механизм электропроводности ПКМ	15
1.4 Роль перколяционной проводящей сети углеродных наноструктур в механизме электропроводности ПКМ	16
1.5 Преимущества системы графен/УНТ для создания электропроводящих композитов	19
1.6 Применение электропроводящих композитов на основе ПДМС в качестве тензодатчиков.....	21
1.7 Преимущества УНТ для создания электропроводящих композитов.....	23
1.8 Преимущества УНТ для создания тензочувствительных композитов	25
1.9 Влияние способов диспергирования углеродных наноструктур в полимере для создания электропроводящих композитов.....	27
Заключение к главе 1	29
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	31
2.1 Объекты исследования	31
2.1.1 Состав ПКМ	32
2.2. Методы изготовления и исследования	34
2.2.1 Диспергирование углеродных наноструктур в ПКМ.....	34
<i>Одностадийный механический способ диспергирования</i>	34
<i>Одностадийный ультразвуковой способ диспергирования</i>	35
<i>Двухстадийный способ диспергирования</i>	35
2.2.2 Определение текстурных характеристик углеродных наноструктур	36
2.2.3 Структурно-морфологические характеристики углеродных наноструктур ...	36
2.2.4 Определение морфологических особенностей углеродных наноструктур и ПКМ	37

2.2.5 Определение реологических свойств композиций ПДМС/углеродные наноструктуры	37
2.2.6 Определение упругих и гистерезисных деформаций ПКМ	38
2.2.7 Определение предела прочности образцов материала при испытаниях на растяжение.....	38
2.2.8 Определение электропроводящих свойств ПКМ	38
2.2.9 Определение адгезионной прочности при сдвиге	39
2.2.10 Определение тензочувствительных свойств материала	39
<i>Методика определения тензочувствительных свойств материала при деформации «нагружение-разгружение»</i>	<i>40</i>
<i>Методика определения тензочувствительных свойств материала при деформации «изгибающие напряжения»</i>	<i>41</i>
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР.....	44
3.1 Результаты исследования структурно-морфологических особенностей исходных углеродных наноструктур	44
<i>Результаты микроскопии исходных углеродных наноструктур</i>	<i>45</i>
<i>Результаты КР-спектроскопии исходных углеродных наноструктур</i>	<i>46</i>
3.2 Технология получения гибридных углеродных наноструктур и исследование их структурно-морфологических особенностей	48
3.3 Результаты определения текстурных и морфологических особенностей гибридных углеродных наноструктур	49
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПКМ	56
4.1 Влияние способа диспергирования углеродных наноструктур на электропроводящие свойства ПКМ.....	56
4.2 Реологическое исследование полученных композиций ПДМС/углеродные наноструктуры	57
4.3 Результаты исследования структурно-морфологических особенностей	

ПКМ.....	62
4.4 Результаты определения упругих деформаций ПКМ	64
4.5 Результаты определения гистерезисных свойств ПКМ.....	66
4.6 Влияние содержания углеродных наноструктур различного типа на электропроводящие свойства ПКМ.....	67
4.7 Результаты исследования распределения углеродных наноструктур в ПДМС.....	72
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПДМС	75
5.1 Оценка свойств ПКМ при деформации «нагружение-разгрузка».....	75
5.1.1 Результаты исследования механических свойств ПКМ	75
5.1.2 Результаты исследования тензочувствительных свойств ПКМ	76
5.2 Оценка свойств ПКМ в режиме «изгибающие напряжения».....	83
5.2.1 Технология получения волокнистого ПКМ с заданными функциональными характеристиками	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	91
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	95
Приложение А.....	116
Приложение Б	117
Приложение В.....	120
Приложение Г	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Создание высокотехнологичной продукции на основе новых материалов является приоритетом, указанным в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации. В первую очередь такая продукция востребована в аэрокосмических, транспортных, электротехнических и медицинских видах техники, где существует множество трансформируемых конструкций и элементов.

Для определения геометрических характеристик и мониторинга состояния трансформируемых конструкций используют сенсорные системы с тензочувствительными материалами. Традиционные тензорезисторы для мониторинга, которые изготавливаются из металлической фольги и полупроводников различного типа, из-за ограниченной способности к растяжению могут регистрировать только малые деформации (~5%). Однако многие конструкции в процессе эксплуатации претерпевают более значительные деформации. При этом наиболее характерными деформациями для трансформируемых конструкций являются растяжение, сжатие и изгиб.

Использование в качестве тензочувствительных элементов полимерных композиционных материалов (ПКМ) имеет ряд преимуществ перед традиционными: они оказывают минимальное воздействие на конструкцию, способны к значительным растяжениям и обеспечивают широкий диапазон рабочих температур.

Одним из эффективных материалов для изготовления полимерных композитов является полидиметилсилоксан (ПДМС), который обеспечивает им высокую эластичность, инертность к агрессивным воздействиям окружающей среды и работоспособность в широком диапазоне температур. Модификация полидиметилсилоксана электропроводящими углеродными наноструктурами обеспечивает появление функционального свойства полимерных композитов – тензочувствительности – вследствие формирования проводящих структур внутри полимерной матрицы.

Степень разработанности темы. Большой вклад в исследование структуры и свойств функциональных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, внесли ученые: Ткачев А.Г., Кондрашов С.В., Баннов А.Г., Елецкий А.В., Дьячкова Т. П., Цобкалло Е.С., Долбин И.В., Celzard A., Kumar V., Del Bosque A., Sánchez-Romate X. F. и др. Исследованию структуры и деформационных свойств ПКМ посвящены работы Журкова С.Н., Каргина В.А., Бартенева Г.Н. и других ученых. В то же время тензочувствительные характеристики ПКМ, которые представляют сочетание деформационных и проводящих свойств, до сих пор остаются недостаточно изученными.

Учитывая, что процессы структурообразования в матрице тензочувствительного материала определяют его базовые эксплуатационные свойства, актуальным является проведение исследований по выбору проводящего наполнителя для модификации полимерной матрицы ПДМС. Это обеспечит решение актуальной научной проблемы создания новых материалов для перехода к передовым технологиям производства высокотехнологичной продукции, имеющей важное значение для экономики Российской Федерации в разрезе развития приоритетных направлений проектов технологического суверенитета.

Целью работы является разработка и исследование тензочувствительных композитов на основе ПДМС, модифицированного углеродными наноструктурами, способных эффективно использоваться для мониторинга состояния конструкций.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Разработка способа диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС, обеспечивающего получение композита с высоким значением электропроводности.
2. Исследование реологических и электропроводящих свойств композиций на основе ПДМС в зависимости от концентрации и типа углеродных наноструктур.
3. Разработка методик определения коэффициента тензочувствительности композитов на основе ПДМС, модифицированных

углеродными наноструктурами, в режимах циклической деформации «нагружение-разгружение» при больших упругих деформациях и изгибающих напряжениях;

4. Разработка рецептурных составов композитов на основе ПДМС и углеродных наноструктур, характеризующихся электропроводящими, улучшенными механическими и тензочувствительными свойствами.

5. Исследование механических и тензочувствительных свойств композитов на основе ПДМС в зависимости от типа углеродных наноструктур.

6. Оценка возможности применения разработанных материалов в сенсорных системах мониторинга состояния конструкций.

Научная новизна

1. Выявлены и количественно описаны взаимосвязи между способами диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС и изменением электропроводности композитов. Установлено, что применение двухстадийного способа диспергирования для изготовления композита на основе ПДМС, модифицированного углеродными наноструктурами, обеспечивает увеличение электропроводности материала в 7 раз.

2. Установлены закономерности влияния исходных (ОУНТ, МУНТ, Matrix) и гибридных углеродных наноструктур (графен/ОУНТ, графен/МУНТ) на электропроводящие свойства композита, полученного двухстадийным способом.

3. Установлены закономерности влияния углеродных наноструктур различного типа на электропроводящие, реологические, механические, тензочувствительные свойства композита на основе ПДМС.

Тема, цель и содержание работы соответствуют паспорту специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» в части п. 2 «Полимерные материалы и изделия: процессы и технологии модификации;», п. 4 «Физические, химико-физические и биотехнологические методы модификации синтетических и природных полимеров...», п. 6 «Полимерное материаловедение; ...разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры

синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств...».

Теоретическая значимость работы состоит

- в расширении знаний о влиянии способов диспергирования углеродных наноструктур в полимере на электропроводящие свойства ПКМ на основе ПДМС;
- в расширении знаний о взаимосвязи структуры углеродных наполнителей и тензочувствительных свойств разработанного ПКМ на основе ПДМС и углеродных наноструктур в режимах изгибающих напряжений и циклической деформации «нагружение-разгружение».

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в том, что впервые разработан гибкий нанокпозиционный материал на основе ПДМС со значением коэффициента тензочувствительности для эксплуатации при комнатной температуре:

- в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» на 25% около 0,4 и 1,0 для ОУНТ и МУНТ, соответственно;
- в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» на 25% около 1,0 и 0,7 для графен/ОУНТ и графен/МУНТ, соответственно;
- в режиме изгибающих напряжений около 2 для ОУНТ в виде мастербатча.

Разработанный двухстадийный способ диспергирования углеродных наноструктур перспективен для использования при создании композитов на основе полимерных матриц с аналогичными реологическими свойствами.

В результате физической модификации получены гибридные углеродные наноструктуры для изготовления электропроводящих и тензочувствительных композитов.

Разработанные методики определения коэффициента тензочувствительности в режимах циклической деформации «нагружение-разгружение» при больших упругих деформациях и изгибающих напряжений расширяют возможности оценки функциональных свойств композитов при их эксплуатации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления композитов на основе ПДМС,

модифицированных углеродными наноструктурами, с требуемыми функциональными свойствами.

Разработанный материал в качестве тензочувствительного элемента цифровой сенсорной системы для мониторинга напряженно-деформированного состояния конструкций прошел промышленные испытания в Красноярском отделении ОАО «РЖД». Результаты диссертационной работы прошли промышленную апробацию на АО «РЕШЕТНЁВ».

Результаты диссертационной работы использованы в учебном процессе подготовки студентов института химических технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева по направлению 18.04.01 Химическая технология профиль «Инжиниринг полимерных материалов» (дисциплина «Перспективные материалы»).

Техническая новизна подтверждена патентом Российской Федерации № 2810692 от 28.12.2023 на изобретение «Тензочувствительный силиконовый сенсор и способ его крепления» и свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023682354 Российской Федерации «Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов».

Методология и методы исследований. Научная методология исследований основана на базовых знаниях закономерностей изменения свойств ПКМ. Исследования углеродных наноструктур проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа HT7700 (Hitachi Ltd, Япония) и спектрометра комбинационного рассеяния (КР) света T64000 Horiba Jobin Yvon (Франция). Для измерения $S_{ВЕТ}$ гибридного наполнителя использован анализатор газовой сорбции ASAP-2420 (Micromeritics, США). Визуализация морфологических особенностей нанокомпозита проведена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SEM S-5500 (Hitachi Ltd, Япония). Оценку реологических свойств наполненной полимерной матрицы проводили с использованием ротационного реометра DHR-2 (TA Instruments, США).

Одновременное определение тензорезистивных и упруго-деформационных свойств ПКМ проводили на универсальной испытательной машине (Eurotest T-50, Испания) с применением оригинального диэлектрического крепления для циклического нагружения «растяжение-сжатие» и регистрации сигнала цифровым мультиметром HANTEK 365 (КНР).

Представлено описание разработанного метода определения тензорезистивных свойств композита при изгибающих напряжениях на цилиндрическом стержне при разовом и циклическом деформировании. Собрана установка для фиксации изгиба вокруг цилиндрического стержня на основе прибора «Константа-ИЦ» (Россия) и цифрового мультиметра HANTEK 365 (КНР).

Испытания адгезионной прочности слоёв упрочненного гибкого тензочувствительного нанокompозита на сдвиг проводили на универсальной испытательной машине Eurotest T-50 (Испания).

Полученные данные подвергались статистической обработке методом наименьших квадратов [1].

Использование вышеперечисленных методов исследования позволяет в полном объёме характеризовать структуру и свойства нанокompозитов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимости электропроводящих, реологических, механических, тензочувствительных свойств новых рецептурных составов композитов на основе ПДМС, наполненного исходными и гибридными углеродными наноструктурами. Наличие зоны перколяционного перехода у образцов композитов на основе ПДМС, модифицированных углеродными наноструктурами различного типа.

2. Эффективность технологического решения двухстадийного способа диспергирования, включающего механическое и ультразвуковое перемешивание углеродных наноструктур в ПДМС и обеспечивающего комплексное улучшение механических и тензочувствительных характеристик композитов.

3. Способ диспергирования композиции на основе ПДМС и углеродных наноструктур, обеспечивающий тензочувствительные свойства сенсора в режиме

изгибающих напряжений и циклической деформации «нагружение-разгружение» при больших упругих деформациях.

4. Методики определения тензочувствительных свойств ПКМ на основе ПДМС с углеродными наноструктурами в режимах изгибающих напряжений и циклической деформации «нагружение-разгружение» при больших упругих деформациях.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов анализа и стандартизованных методик измерения механических свойств материала.

При выполнении диссертационной работы использовано аналитическое оборудование ресурсного центра коллективного пользования «Космические аппараты и системы».

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на международных и российских научных конференциях (НК): НПК «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (2020г.); МНПК «Решетневские чтения» (2020-2024 гг.); Всероссийская молодежная НК «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (2020г.); МНК «Туполевские чтения» (2021г.); МНК «Advanced Carbon Nanostructures» (2021г.); Международная молодежная НК: «Физика. Технологии. Инновации» (2021-2022 гг.); МНПК «Новые полимерные композиционные материалы» Микитаевские чтения (2022-2024 гг.); Всероссийская молодежная НПК «Орбита молодежи» (2022-2024 гг.); МНК «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (2024 г.). Результаты работы были выполнены в рамках госзаданий Минобрнауки России (темы FEFE-2020-0015 и FEFE-2024-0027); соглашения № 075-15-2019-1855 "Исследование модифицированных интеллектуальных полимерных материалов, разработка на их основе армированных ультрагибких и упругих конструкций мембранных антенн космических аппаратов" в рамках ФЦП; программы УМНИК № 74732 «Разработка технологии производства силиконового композиционного материала с тензорезистивными свойствами и повышенной адгезией к углеткани»; по гранту

Красноярского краевого фонда науки, направленного на развитие сферы ж/д транспорта на территории Красноярского края «Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов».

Личный вклад. В диссертации все исследования получены автором лично или при его непосредственном руководстве и участии. Цели и задачи работы определены совместно с научным руководителем. Автору принадлежит ключевая роль в выборе методов исследования, описании и интерпретации представленных результатов, формулировке выводов. Результаты, представленные в диссертации, докладывались автором лично.

Публикации. По результатам исследований опубликованы 29 печатных научных работ, в т. ч. 3 – в изданиях из перечня ВАК, 2 – в изданиях, входящих в международную базу данных Scopus, 2 – патента РФ на изобретение, 1 – свидетельство на программу для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 169 наименований и содержит 121 страницу, 36 рисунков, 7 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Изучение механизмов электропроводности ПКМ и способов её регулирования имеет ключевое значение для разработки технологии получения новых электропроводящих и тензочувствительных материалов с регулируемым комплексом функциональных свойств.

1.1 Роль контактного сопротивления углеродных наноструктур в механизме электропроводности ПКМ

Электропроводящие свойства ПКМ зависят от способа переноса электрического заряда, который определяется типом носителей заряда в веществе. При введении проводящего наполнителя в диэлектрическую матрицу способ переноса заряда является электронным. В свою очередь, перенос электронов осуществляется через комбинацию механизмов, включая контактное сопротивление углеродных наноструктур и их перколяционные проводящие сети, туннелирование электронов и прыжковую проводимость [3].

Добавление углеродных наноструктур в диэлектрический ПДМС способствует возникновению электропроводящих свойств композита. При достижении перколяционного порога формируется непрерывная сеть контактов между углеродными наноструктурами. Контактное сопротивление возникает на стыках между проводящим наполнителем и между ним и полимерной матрицей [3-5]. Электропроводность материала зависит от качества контакта: если углеродные наноструктуры соприкасаются напрямую, то сопротивление определяется их собственным сопротивлением и переходным сопротивлением на стыке.

Полимерная матрица создает «барьеры» между проводящим наполнителем, что значительно увеличивает контактное сопротивление и снижает электропроводность ПКМ. Технология получения композитов оказывает

значительное влияние на формирование проводящей сети углеродных наноструктур, определяя функциональные свойства ПКМ.

1.2 Роль туннелирования электронов в механизме электропроводности ПКМ

При малых зазорах (1-5 нм) между углеродными наноструктурами электроны преодолевают диэлектрический барьер полимера через квантовое туннелирование [6]. При низких концентрациях проводящего наполнителя доминирует именно этот механизм электропроводности, при высоких – механизм электропроводности определяется контактным сопротивлением углеродных наноструктур.

Туннельный механизм (tunneling effect) связан с квантовым эффектом, при котором электроны проходят через потенциальный барьер (например, тонкий слой диэлектрика) без необходимости преодолевать его за счет тепловой энергии. В композитах на основе ПДМС и углеродных наноструктур этот механизм проявляется в следующих случаях [7]:

1. Тонкие барьеры: электроны туннелируют через тонкие слои ПДМС, разделяющие углеродные наноструктуры.
2. Без термической активации: Туннелирование может происходить даже при низких температурах, так как оно не требует тепловой энергии.
3. Зависимость от толщины барьера: Вероятность туннелирования экспоненциально уменьшается с увеличением толщины барьера [8].

Авторы [8-9] отметили более высокую чувствительность, когда количество УНТ близко к порогу перколяции композита. При малых деформациях изменение сопротивления определяется туннельным эффектом между соседними УНТ, а не разрывом проводящей сети. Нелинейная тензочувствительность численно и экспериментально идентифицирована в этих нанокompозитах для случаев низкой нагрузки УНТ, что может быть качественно объяснено туннельным механизмом.

Однако при высоких уровнях нагрузки УНТ чувствительность можно приблизительно считать линейной.

А. Celzard и соавторы отметили, что вязкость полимера и морфология частиц наполнителя влияют на порог перколяции композита. Численно и экспериментально авторами было определено, что толщина дисков (графита), равная t , приводит к порогу перколяции композита, который в два раза больше, чем при толщине дисков, равной $t/2$. Дополнительно в исследовании указана роль вязкости, которая должна быть низкой для обеспечения диспергирования наполнителя [10].

1.3 Прыжковый механизм электропроводности ПКМ

Прыжковый механизм подразумевает, что подвижность носителей заряда в трехмерных неупорядоченных системах зависит от частоты перескоков носителей на максимальные расстояния [11]. Прыжковый механизм (hopping conduction) характерен для материалов, где носители заряда (электроны или дырки) перемещаются между локализованными состояниями, преодолевая энергетические барьеры. В композитах на основе ПДМС и углеродных наноструктур этот механизм может проявляться в следующих случаях:

1. Носители заряда находятся в локализованных состояниях, например, на дефектах углеродных наноструктур или в областях с низкой проводимостью ПДМС.

2. Термически активируемый процесс: Электроны "перепрыгивают" между состояниями за счет тепловой энергии. Вероятность прыжка зависит от температуры и расстояния между состояниями.

3. Зависимость от расстояния: Чем больше расстояние между локализованными состояниями, тем меньше вероятность прыжка. Проводимость в этом случае описывается экспоненциальной зависимостью от расстояния и температуры.

1.4 Роль перколяционной проводящей сети углеродных наноструктур в механизме электропроводности ПКМ

В классических системах впервые пороги перколяции были представлены и экспериментально доказаны Бронбентом [12] и Хаммерсли [13] в 1957 году. С данного момента для объяснения электрических свойств проводящих материалов начали использовать теорию перколяции. На данный момент в теории перколяции существует много подходов, которые принимают во внимание следующие особенности наполнителя-проводника:

Проводящая сеть углеродных наноструктур в ПДМС, которая изменяется при растяжении, является основным условием возникновения тензочувствительных свойств нанокомпозита. Материал демонстрирует изменения электропроводности во время обратимых циклов нагружение-разгружение вдоль оси ориентации. Это происходит из-за соответствующего разъединения-соединения перколяционных цепей, составленных из углеродных нанотрубок, в единую проводящую сеть.

Эта особенность проводящих композитов может быть использована для разработки сенсорных элементов: электромеханических устройств (например, регуляторов тока в электрических цепях в ответ на приложенную механическую нагрузку или преобразователей нагрузка-смещение), в полной мере использующих химическую стойкость и другие привлекательные свойства матрицы.

Поэтому исследователи уделяют особое внимание регулированию морфологии проводящих сетей, включая ориентацию наполнителей [14-15], сегрегированные сети [16-17] и гибридные сети наполнителей [18-21]. Значительный вклад в проводимость полимерных композитов вносят туннельные переходы между двумя поляризованными УНТ. Электрический отклик нанокомпозитов полимер/УНТ на механическое напряжение возникает, когда расстояние между проводящими наполнителями увеличивается до значения, превышающего расстояние туннелирования под приложенной нагрузкой [22-23].

Ташкинов и др. смоделировали проводимость композитов эпоксидная смола/оксид графена с учетом туннелирования. Было обнаружено, что туннелирование позволяет создавать датчики деформации на основе проводящих композитов [24].

Несмотря на свои интересные свойства тензочувствительности, эти нанокompозитные датчики полимер/углеродные нанотрубки ограничены высокими нагрузками проводящих наполнителей, необходимыми для создания эффективных транспортных путей. Электропроводность обеспечивается сетью УНТ, которая образует проводящие пути между электродами. Чтобы понять механизм электропроводности УНТ, необходимо учитывать изменения во всей сети УНТ при деформации [10]. Такое содержание наполнителя, при котором внутри материала образуется целостная сеть добавки, называется порогом перколяции; в этом случае электропроводность композита будет определяться не наполненным материалом, а наполнителем за счет образования проводящих каналов в интегральной субструктуре наполнителя. Следовательно, вблизи порога перколяции чувствительность тензорезистора так же высока, как и разница между проводимостью основного материала и материала наполнителя.

При концентрациях наполнителя ниже порога перколяции таких проводящих путей нет, и в электропроводящих свойствах доминирует материал матрицы. При количествах наполнителя выше порога перколяции существуют пути для протекания электрического тока, и электропроводность композита определяется наполнителем. Нагружение нанокompозита приводит к изменению его объема, что, в свою очередь, приводит к изменению концентрации наполнителя. При нагружении происходит изменение концентрации вблизи порога перколяции и, соответственно, приводит к образованию или разрушению интегральной субструктуры наполнителя под действием напряжения на композит.

Разработка датчиков на основе УНТ с различным количеством стенок для обнаружения множественных сигналов, включая механическую деформацию, изменение температуры [25] и изменение давления [26] с использованием нанонаполнителей, представляет интерес как для академических кругов, так и для

промышленности. Электрическое сопротивление тензодатчика на основе УНТ зависит от многих факторов. Основными факторами являются собственное электрическое сопротивление УНТ и туннелирование электронов между УНТ. Несколько групп сообщили о результатах измерения электрического сопротивления для многостенных и одностенных УНТ [27–29]. Различия в электрических свойствах между различными типами нанотрубок значительны, при этом электропроводность отдельных углеродных нанотрубок составляет порядка $10^4 - 10^7$ См/м [28–30]. Некоторые исследователи приписывают многостенным углеродным нанотрубкам (МУНТ) больший потенциал, поскольку они, как правило, демонстрируют лучшую диспергируемость, чем одностенным углеродным нанотрубкам (ОУНТ). Кроме того, основываясь на структурных особенностях, М. Эласкалани и К. Бехдинан [31] описывают преимущество МУНТ в создании проводящих композитов. Измеренная электропроводность композитов на основе углеродных нанотрубок обычно составляет от 10^2 до 10^5 См/м для содержания нанотрубок выше порога перколяции [32]. Однако также сообщалось о проводимости, адаптированной к диапазону 0,01–3480 См/м путем изменения содержания нанотрубок от 0,11 до 15 масс. % [33–34]. Несомненно, увеличение объемной доли нанотрубок может увеличить электропроводность композитов, но широкий диапазон проводимости отражает сложную природу проводящих композитов на основе углеродных нанотрубок, которую нельзя объяснить только увеличением объемной доли нанотрубок. Предыдущие исследования показали, что общее сопротивление сетей УНТ и композитов на основе УНТ определяется контактным сопротивлением [35–37]. Измерения на скрещенных ОУНТ [38] дали контактные сопротивления 100–400 кОм для соединений металл/металл или полупроводник/полупроводник УНТ и на два порядка более высокие значения для соединений металл/полупроводник. Теоретические расчеты [39] показали, что контактное сопротивление между нанотрубками может варьироваться от 100 кОм до 3,4 МОм и сильно зависит от площади контакта, длины контакта, диаметра нанотрубки, структурной релаксации нанотрубок и образования интерфейсного слоя [40]. Крайне важно

понять, как добавление УНТ в полимерную матрицу изменяет структуру в микро- и наномасштабе, и последствия таких изменений в структуре материала. При той же концентрации УНТ композиты на основе УНТ и полимера в эластомерной матрице демонстрируют более высокую проводимость, чем термопластичные или термореактивные нанокомпозиты. Авторы [41] по созданию наноматериалов с контролируемой архитектурой и составом отметили, что проводимость полиакрилата достигает 1000 См/м при добавлении 10 масс.% УНТ. Исследователи из Китая обнаружили в своем растягиваемом материале на основе ПДМС, что проводимость составила около [42] 280 См/м при добавлении 1,3 масс.% МУНТ в матрицу. Другие исследователи сообщают, что в термореактивных и термопластичных матрицах проводимость варьируется от 0,1 См/м до 50 См/м при аналогичной концентрации УНТ [43–46].

В работах Лебедева О.В. исследовано влияние типа и содержания наполнителя на электропроводность и механические свойства электропроводных композитов. Нанокомпозиты на основе МУНТ, полученные им, продемонстрировали низкий порог перколяции, равный 1,5 об. %, в работе с полипропиленом, самые высокие диэлектрические и экранирующие свойства электромагнитных волн [47-48].

ПКМ, состоящий из углеродных наноструктур и ПДМС, представляет собой неупорядоченную систему «проводник-диэлектрик» [11], демонстрирующую перколяционный механизм проводимости.

1.5 Преимущества системы графен/УНТ для создания электропроводящих композитов

Формирование проводящей сети из углеродных наноструктур в диэлектрической полимерной матрице напрямую зависит от структурных параметров наполнителя. Вероятно, применение гибридных систем, сочетающих УНТ (1D) и графен (2D), приводит к созданию трехмерной проводящей сети с увеличенным числом контактов углеродных наноструктур. УНТ, обладающие

высоким аспектным соотношением, формируют линейные проводящие пути в полимере, в свою очередь, графен благодаря двумерной структуре обеспечивает плоскостной перенос электрического заряда. Поэтому комбинация УНТ и графена создает трехмерную сеть, где графеновые нанопластины выступают как «мостики», соединяя изолированные кластеры УНТ. Электропроводящие свойства ПКМ, модифицированных гибридными системами графен/УНТ, изучались немногими исследовательскими группами [49-56].

В исследовании [49] описаны результаты компьютерного моделирования электропроводящих свойств пленок на основе графена и ОУНТ. При моделировании использовали три различные конфигурации: первая конфигурация на основе ОУНТ диаметром ~ 0.63 нм; вторая конфигурация на основе ОУНТ диаметром ~ 1.2 нм; третья конфигурация на основе ОУНТ диаметром ~ 1.3 нм. Исследователи показали, что в случае расположения слоёв графена под углом по отношению к нанотрубке (что является наиболее вероятным случаем при экспериментальной отработке) гибридная структура графен/ОУНТ обладает бесцелевой зонной структурой (то есть определяет принадлежность свойств структуры к металлу), что обусловлено определяющим влиянием бислойного графена. Авторы отметили, что гибридная структура графен/УНТ взаимодействуют посредством Ван-дер-Ваальсовых связей и не связана ковалентными связями [49].

Гибридные углеродные наноструктуры, состоящие из нескольких типов материалов, обладают синергетическим эффектом и показывают лучшую технологичность при переработке ПКМ, чем полимерное связующее и один тип наполнителя. Кроме того, такие структуры позволяют снизить количество наноматериала для создания ПКМ без потери функционального свойства [50-53]. Возможно создание многочисленных микромасштабных проводящих путей по всему нанокомпозиту путем использования гибридных нанонаполнителей, состоящих из УНТ и графена [54]. Создание сети наполнителей выше критической концентрации наполнителя повышает электропроводность материала [55-56].

Известна способность УНТ и графена к образованию эффективной проводящей сети [57], когда графеновые нанопластинки выступают в качестве диспергатора между зонами агрегации УНТ благодаря их двумерной геометрии, которая, в свою очередь, обеспечивает лучшее формирование проводящих путей внутри матрицы.

1.6 Применение электропроводящих композитов на основе ПДМС в качестве тензодатчиков

Для создания сенсорных систем в растягивающихся элементах конструкций применяют тензодатчики. При необходимости оценивать изменение деформации при удлинении более чем 5 % применяют материалы на основе полимеров.

В последнее время гибкость эластомерных полимеров признана перспективным свойством для разработки тензорезистивных материалов. Если в эластомерные диэлектрические полимеры вводить проводящие наполнители, такие как УНТ, то материал проявляет тензочувствительный эффект.

Тензодатчики на основе ПДМС способны работать в диапазоне температур от минус 50°C до плюс 120°C и могут изменять свою форму под действием малых внешних нагрузок. Изделия из полимерных материалов (ПМ) находят все более широкое применение во всех отраслях промышленности. Благодаря возможности варьировать их свойства под требуемые условия эксплуатации, появляется возможность заменять классические конструкционные материалы, повышая при этом, характеристики конечного изделия, и создавать технически более совершенные конструкции, особенно в авиакосмических направлениях. В ряду ключевых свойств определенного класса ПМ стоят их высокая упругость и эластичность. Благодаря им ПМ постепенно заменяют упругие элементы, например, пружины или соединения, изготавливающиеся, как правило, из металлов. Однако при расчете таких конструкций следует учитывать очень важный фактор: металлы деформируются линейно и лишь на небольшую величину, что делает их поведение более предсказуемым по сравнению с ПМ,

деформирующимися нелинейно. В ответственных изделиях из ПМ (в частности, гибкие трансформируемые конструкции) требуется четкое понимание величины деформации, что даст понимание полной трансформации объекта. Одним из возможных вариантов решения данной задачи является применение тензодатчиков. Однако, учитывая условия эксплуатации и особенности работы изделия, можно выделить ключевые требования к ним: широкий диапазон температур эксплуатации (от минус 50 °С до плюс 120 °С), минимальная растягивающая нагрузка на конструкцию при высокой степени деформации (около 25 % и выше) и стабильность параметров при циклических деформациях, связанных еще и с подготовкой и тестированием конструкций перед непосредственной эксплуатацией. Кроме того, существенным требованием является минимальное влияние на конструкцию прикрепляемого датчика и малый вес. В трансформируемых конструкциях интерес представляет гибкий тензодатчик, осуществляющий мониторинг в реальном времени [58-60]. Для разработки этих материальных систем с многофункциональными составляющими для восприятия и приведения в действие необходимы фундаментальные знания об их взаимосвязи между структурой и свойствами.

Прочностные свойства материала и его электропроводность зависят от концентрации наполнителя, исходной формы наночастиц и формы частиц наполнителя, распределенных в полимерной матрице. Последняя характеристика для композитов обычно труднодоступна. Конструкционные и функциональные ПКМ применимы в системах мониторинга состояния конструкции, например, сенсорные элементы рельсовых путей [61].

Существующие материалы сенсорных элементов обычно работают при сравнительно невысоких деформациях - до 5 %. Большинство тензодатчиков изготавливают из материалов, имеющих высокую плотность металлов. Металлы с малыми плотностями менее единицы, как правило, высокоактивные, поэтому их использование осложнено. К материалам низкой плотности (до единицы) относятся полимерные материалы. В аэрокосмической технике наиболее целесообразно использовать материалы с низким удельным весом, поскольку

стоимость полезной нагрузки довольно высока. Полимеры являются перспективной матрицей для введения проводящих добавок.

Существует ряд работ в области исследования полимеров, используемых для изготовления гибких датчиков: полидиметилсилоксан (ПДМС) [62-64], полиэтилентерефталат (ПЭТ) [65-67], полиэтиленнафталат (ПЭН) [68-70], полиимид (ПИ) [71-73], поливинилхлорид (ПВХ) [74-76] и поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат (PEDOT: PSS) [77-79]. Среди полимеров есть группа силиконовых каучуков, называемых ПДМС, которые обладают более высоким уровнем свойств: эластичностью и устойчивостью к внешним воздействиям. Такие материалы обладают высокой гибкостью и способны обнаруживать как малые, так и большие деформации, обладая высокой чувствительностью. Поэтому проводящие наполнители в ПДМС для создания нанокомпозитных материалов представляют интерес в качестве тензодатчиков. Среди проводящих материалов широко используются углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим преимуществам, таким как малый вес, малый размер, большая удельная площадь удельной поверхности, высокое соотношение сторон и высокая термическая и химическая стабильность. Исходные УНТ были жесткими и могли деформироваться менее чем на 8% [80]. Подложка с соответствующей степенью эластичности может поддерживать проводящие наноматериалы, что имеет решающее значение для разработки высокоэластичных тензодатчиков [81]. Технологические применения электропроводящих высокопроизводительных нанокомпозитов полимер/углеродная нанотрубка варьируются от аэрокосмической и электронной до биомедицинской.

1.7 Преимущества УНТ для создания электропроводящих композитов

Высокая электропроводность УНТ обусловлена уникальной атомной структурой и электронными свойствами [82-84].

Введение анизотропных частиц УНТ оказывает различное влияние на формирование проводящей сети наполнителя в диэлектрическом ПДМС. ОУНТ

обладают более высокой удельной поверхностью, которая, в свою очередь, усиливает плотность контактов, что делает проводящую сеть более разветвленной. Следовательно, применение ОУНТ позволяет создать более электропроводящий материал в сравнении с использованием МУНТ.

Prusty R. K. и соавторы [85] отметили, что меньший диаметр ОУНТ демонстрирует большую удельную площадь поверхности при взаимодействии с полимерной матрицей. Поэтому применение ОУНТ приводит к лучшему взаимодействию полимер/наполнитель в сравнении с большим диаметром и меньшей удельной площадью поверхности МУНТ.

В работе [86] О.А. Москалюк и соавторы подчеркивают важность комплексного подхода: выбор наполнителя, его морфологии и технологии введения для оптимизации электропроводности полимерных композитов. В работе экспериментально доказано, что добавление 1 масс.% МУНТ с более высоким аспектным соотношением (около 1000) приводит к созданию большого значения электропроводности материала, равному 10^{-7} См/см, в сравнении с электропроводностью полипропилена/ОУНТ – 10^{-9} См/см при аспектном соотношении наполнителя 200–400.

Дополнительно авторы работы отметили, что важное значение имеет форма распределенных наночастиц в полимере. Выбранная технология введения наполнителя должна обеспечивать форму УНТ, близкую к прямолинейной, для обеспечения наибольшего значения проводимости ПКМ.

В исследовании О.А. Москалюк и коллег [86] необходимо отметить содержание проводящих частиц при определении порога перколяции электрического тока композитов: 10–20 масс.% – для технического углерода, 0,6–1,0 масс.% – для МУНТ. При введении ОУНТ в количестве 0.5% наблюдалось значительное снижение электрического сопротивления ПКМ.

В диссертационной работе С.В. Кондрашова отмечено, что морфология структуры проводящих сетей и величина электропроводности нанокомпозита зависят от типа УНТ [87]. В статье С.В. Кондрашова и соавторов для создания ПКМ были применены МУНТ производства ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов,

Россия). Получены образцы материала, состоящие из стеклоткани и эпоксидного связующего, модифицированного МУНТ в количестве 3 масс.%. Диспергирование в ультразвуковой ванне проводили в течение одного часа. Электрическое сопротивление образцов материала определено при постоянном токе в поперечном и продольном направлениях: $9,0 \cdot 10^2$ и 37,2 Ом·м, соответственно [88].

N. Mohd Nurazzi и соавторы [89] отмечают, что создание электропроводящего нанокompозита может быть достигнуто при использовании очень низкой концентрации УНТ — от 0,0025 до 4 масс. % благодаря их высокому аспектному соотношению длины и диаметра (L/D , где L — длина УНТ, а D — диаметр УНТ).

1.8 Преимущества УНТ для создания тензочувствительных композитов

Удельное электрическое сопротивление ρ_v композитов полимер/углеродные нанотрубки претерпевает изменение, как только материал подвергается деформации или повреждению — так называемый тензочувствительный эффект. Характеристики углеродных нанотрубок оказывают влияние на тензочувствительные свойства ПКМ.

УНТ подразделяют на два типа, включая одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) [90] и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) [91-93] в зависимости от их размера, структурных и электромеханических характеристик.

Сравнивая эти два типа УНТ, МУНТ имеют преимущество перед ОУНТ по определенным причинам, таким как низкая стоимость, простота массового производства, простота функционализации и улучшенная стабильность. В результате МУНТ используются для различных видов электрохимических датчиков [94–96] и тензодатчиков [97-101]. Хотя тензодатчики на основе ОУНТ и МУНТ могут демонстрировать превосходные характеристики, морфологические различия МУНТ по сравнению с ОУНТ всегда требовали дальнейшего анализа.

Кроме количества слоев углеродной структуры, основным морфологическим отличием ОУНТ от МУНТ является удельная поверхность наполнителей.

ОУНТ обладают более высокой удельной поверхностью в сравнении с МУНТ, что, вероятно, делает проводящую сеть более чувствительной к деформации. Однако Ван-дер-Ваальсовы связи, возникающие между наполнителем и полимером, снижают чувствительность сети (вследствие неэффективного распределения УНТ), что приводит к снижению коэффициента тензочувствительности [85]. Тогда МУНТ в качестве наполнителя полимерной матрицы могут способствовать более высоким тензочувствительным свойствам материала в сравнении с ОУНТ вследствие слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия между МУНТ и полимерными цепями.

Основным показателем тензочувствительных свойств материала является коэффициент тензочувствительности (GF). Тензодатчики на основе металлической фольги тоже обладают тензочувствительным эффектом, однако значение GF обычно составляет от 2 до 6 единиц. При помощи GF проводится оценка сенсорных характеристик материала в трансформируемых конструкциях. Как правило, более низкая концентрация УНТ приводит к снижению проводимости и, следовательно, к более высокой чувствительности. Так, достаточно хорошим GF для МУНТ можно считать 22,4, о котором сообщают Yin et al [102]. Для эпоксидной смолы в качестве полимера они использовали полимеризацию in-situ и применяли планетарное смешивание. Установлено, что выравнивание УНТ способствует улучшению линейности изменения электрического сопротивления, зависящей от деформации.

Следовательно, контроль и понимание влияния параметров УНТ на свойства датчика имеют решающее значение для применения датчиков деформации. Несмотря на то, что были проведены многочисленные исследования, датчики деформации на основе УНТ все еще должны исследоваться параллельно с развитием нанотехнологий, пока они не достигнут желаемых свойств для коммерческих применений. В литературе встречаются коэффициенты

тензочувствительности в эластичных нанокompозитах в широких диапазонах – от 3,39 [103] до 186,5 [104].

В диссертационной работе В.А. Кузнецова [105] определено, что коэффициент тензочувствительности композитов с малослойным графеном и графитовыми нанопластинами равен 15 и 13, соответственно. Дополнительно отмечено, что GF не зависит от содержания наполнителя в исследованном диапазоне концентраций: малослойный графен – от 0,25 до 2,00 масс.% и графитовые нанопластины от 17 до 45 масс.%.

1.9 Влияние способов диспергирования углеродных наноструктур в полимере для создания электропроводящих композитов

Способ диспергирования УНТ оказывает прямое влияние на электрические свойства ПКМ. Агломерирование частиц, обусловленное Ван-дер-Ваальсовыми силами, препятствует равномерному распределению, что вызывает снижение количества контактов проводящей сети, следовательно, приводит к уменьшению электрических свойств ПКМ. В настоящее время исследователи применяют различные технологии введения наполнителя в полимерную матрицу: механическое [106] и ультразвуковое диспергирование [107], использование трехвалковой мельницы [108-110], предварительное диспергирование УНТ в растворителе [111-112] и др.

При выборе способа диспергирования необходимо обеспечить формирование проводящих сетей наполнителя в диэлектрической полимерной матрице, которое напрямую зависит от распределения УНТ в ПДМС. Однако чрезмерно агрессивная обработка композиции полимер/углеродные наноструктуры может приводит к укорачиванию УНТ, что негативно отражается на электропроводящих свойствах композитов.

В работах [113-114] А. Г. Баннов отметил, что диспергирование наполнителя непосредственно в полимерной матрице является «мягким» воздействием на наполнитель, поскольку вязкая система эпоксидная смола/УНТ

препятствует распространению ультразвуковых волн. Автор предположил, что такой способ диспергирования наполнителя в полимере будет незначительно менять аспектное отношение L/D углеродного наполнителя (УНТ).

В работе [115] изучено влияние продолжительности ультразвукового диспергирования углеродных наноструктур в эпоксидной смоле на электрические свойства композитов. Определено, что ультразвуковое диспергирование влияет на проводимость композитов в зависимости от времени воздействия ультразвуком. Автором было установлено, что при диспергировании в течение 25 минут электрические свойства ПКМ ухудшаются. Однако воздействие ультразвука на композицию эпоксидная смола/углеродные наноструктуры в течение 5 или 15 мин приводит к улучшению проводимости композита в сравнении с 25-минутным ультразвуковым диспергированием. В свою очередь, механическое перемешивание полимерной матрицы, модифицированной углеродными наноструктурами, в течение 10 минут способствует приданию электрических свойств ПКМ, аналогичных тем, что получены при ультразвуковом воздействии в течение 5 или 15 мин.

Дополнительно А.Г. Баннов [115] отметил, что способ механического перемешивания является более щадящим по отношению к наполнителю по сравнению с ультразвуковым воздействием на композицию эпоксидная смола/углеродные наноструктуры. В свою очередь, каждый из способов (ультразвуковой или механический) формирует своё распределение наполнителя в полимерной матрице.

За счет сфокусированного ультразвукового воздействия происходит точечное воздействие на массив нанотрубок, что приводит к более эффективному их разделению. Комаровым Ф. Ф. с соавторами определено, что сфокусированное ультразвуковое воздействию оказывает точечное влияние на массив нанотрубок, что способствует их более эффективному разделению в полимерной матрице [116]. В ультразвуковом способе диспергирования те сдвигающие силы, которые действуют для разрушения агломератов, в основном, возникают из-за явлений кавитации. Сдвиг, возникающий в результате кавитационного фронта давления,

разрушает агломераты УНТ [117] путем распутывания отдельных волокон из агломератов. Сильное сдвиговое усилие, которое может расслаивать пучки УНТ во время обработки ультразвуком, возникающее из-за кавитации, влечет за собой процесс образования, роста и коллапса пузырьков. Эффективность процесса кавитации тесно связана со многими параметрами растворителя, включая давление паров, вязкость и поверхностное натяжение, а также частоту, интенсивность и время обработки ультразвуком.

Однако слишком сильное ультразвуковое воздействие может повлиять на реологическое поведение композитов на основе УНТ, поскольку чрезмерное время ультразвукового воздействия может привести к уменьшению соотношения сторон наночастиц, что препятствует образованию перколяционной сети в полимерной матрице. По мнению R. Arrigo и соавторов [118], уменьшение соотношения сторон УНТ может повлиять на термоокислительную устойчивость нанокомпозитов, что приведёт к ухудшению долгосрочной стабильности нанокомпозитов.

В исследовании [119] применение двухстадийной обработки (механической и ультразвуковой) обеспечивало создание электропроводящего композита при использовании концентрата УНТ с содержанием 10 % одностенных УНТ. Добавление 0,5 % концентрата в ПДМС значительно изменяло его электросопротивление (10^{13} Ом·м) и позволяло получить электропроводящий ПКМ со значением ρ_v , равным 1600 Ом·м. Это связано с образованием эффективной проводящей сети наполнителя в диэлектрике ПДМС.

Заключение к главе 1

Несмотря на большое количество исследований электропроводящих свойств композитов с углеродными наноструктурами, в литературе отсутствует комплексное изучение взаимосвязи между структурными характеристиками нанонаполнителей, способами их диспергирования в матрице ПДМС и формируемыми функциональными свойствами композитов. Современные

исследования в области создания тензочувствительных элементов для сенсорных систем мониторинга состояния конструкций носят фрагментарный характер и не охватывают комплексного анализа влияния структуры углеродных наноматериалов на тензочувствительность композитов на основе ПДМС. В связи с этим значительный интерес представляют разработка и исследование тензочувствительных композитов на основе ПДМС, модифицированных углеродными наноструктурами, способных обеспечить мониторинг состояния различных конструкций.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Диссертационное исследование проводилось по схеме, представленной на рисунке 2.1.

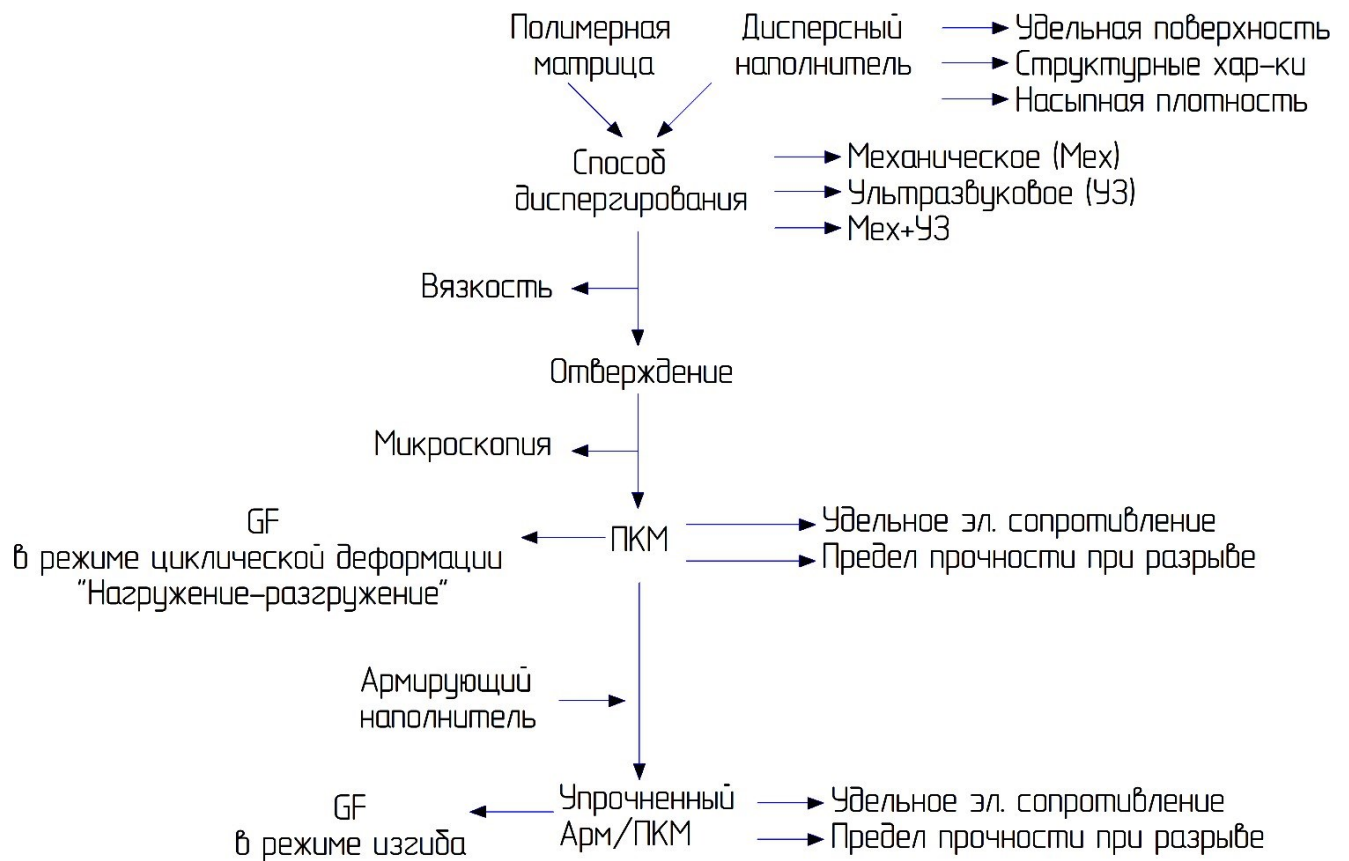


Рисунок 2.1 – Схема исследования

2.1.1 Состав ПКМ

Для создания гибкого функционального композита в качестве полимерной матрицы был выбран полидиметилсилоксан (ПДМС), структурная формула которого представлена на рисунке 2.2.

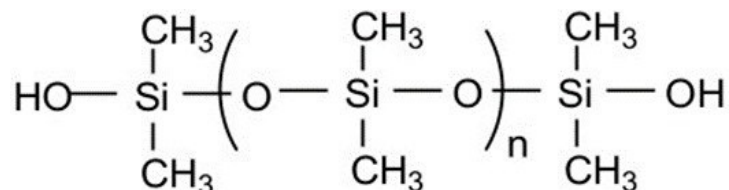


Рисунок 2.2 – Структурная формула ПДМС

Основные характеристики полимерной матрицы ПДМС Elastosil (Wacker Silicones, Германия) [120] представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Характеристики ПДМС

Наименование показателя	Значение
Температура эксплуатации	от -50°C до +150°C
Относительное удлинение при разрыве	35 %
Динамическая вязкость $\mu_{25^\circ\text{C}}$ при температуре +25°C	0,8 Па·с
Электрическое сопротивление	10^{13} Ом·м

Для придания диэлектрической полимерной матрице тензорезистивных свойств наполнители были добавлены в виде углеродных наноматериалов. В качестве углеродных наполнителей применены исходные углеродные нанотрубки, а также их смесь с графеном:

- исходные ОУНТ производства компании «OCSiAl», Новосибирск, Россия [121];

- мастербатч Matrix на основе ОУНТ производства компании «OCSiAl», Новосибирск, Россия, представляющий собой УНТ, предварительно диспергированные в ПДМС. Содержание исходных ОУНТ в мастербатче составляло 10 масс. % [122];

- исходные МУНТ, изготовленные по ТУ 2166-001-02069289-2007 [123] и предоставленные ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия);

- смесь исходных ОУНТ и графена производства ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия);

- смесь исходных МУНТ и графена.

Образцы ПКМ были изготовлены со следующими составами:

- ПМ с двумя различными типами исходных нанотрубок (ОУНТ и МУНТ);
- ПМ с мастербатчем Matrix;
- ПМ с гибридным наполнителем из ОУНТ и графена;
- ПМ с гибридным наполнителем из МУНТ и графена.

Образцы ПКМ представляли собой пластины размером 100×70 мм с толщиной $4 \pm 0,5$ мм.

Для получения упрочненных образцов ПКМ (арм/ПКМ) в целях расширения применяемости композита была использована углеродная ткань Аспро А-60 (Аспро, Россия) [123], которая была предварительно обработана модификатором поверхности – аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС), формула которого представлена на рисунке 2.3.

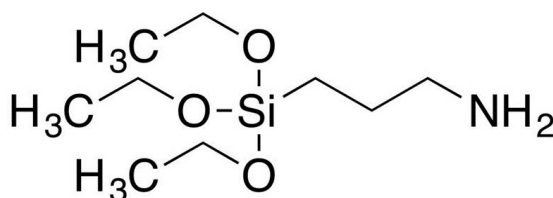


Рисунок 2.3 – Структурная формула модификатора АПТЭС

Образцы арм/ПКМ представляли собой пластины размером 100×70 мм с толщиной $0,8 \pm 0,5$ мм.

2.2. Методы изготовления и исследования

2.2.1 Диспергирование углеродных наноструктур в ПКМ

Для диспергирования углеродных наноструктур в полимерной матрице были использованы 3 способа диспергирования: одностадийный механический, одностадийный ультразвуковой и двухстадийный, включающий механическое и ультразвуковое перемешивание.

Двухстадийный способ был реализован согласно зарегистрированному патенту № 2810692 [125].

Одностадийный механический способ диспергирования

На основании рекомендаций производителя углеродных наноструктур был произведен расчет скорости перемешивания УНТ (v) в полимерной матрице по формуле:

$$v = \frac{v}{2\pi R} \times 60, \quad (2.1)$$

где R – радиус перемешивающего элемента диспергатора, м;

v – рекомендованная скорость производителя углеродных наноструктур, м/с.

Рекомендуемый диапазон скоростей составил от 6660 до 14340 об/мин. Поэтому механическое перемешивание композиции полимер/углеродные наноструктуры для получения композитов осуществлено с использованием диспергатора IKA T 18 digital ULTRA-TURRAX при скорости 8000 об/мин. Продолжительность перемешивания 15 мин с постоянным водяным охлаждением.

Одностадийный ультразвуковой способ диспергирования

Ультразвуковое воздействие на композиции полимерной матрицы/наполнителя осуществляли с применением ультразвукового гомогенизатора модели И100-6/840 на частоте 22500 Гц. Продолжительность перемешивания 15 мин при постоянном водяном охлаждении.

Двухстадийный способ диспергирования

Последовательное диспергирование композиции полимера и углеродных наноструктур с применением диспергатора IKA T 18 digital ULTRA-TURRAX при скорости 8000 об/мин и ультразвукового гомогенизатора модели И100-6/840 на частоте 22500 Гц (рисунок 2.4).

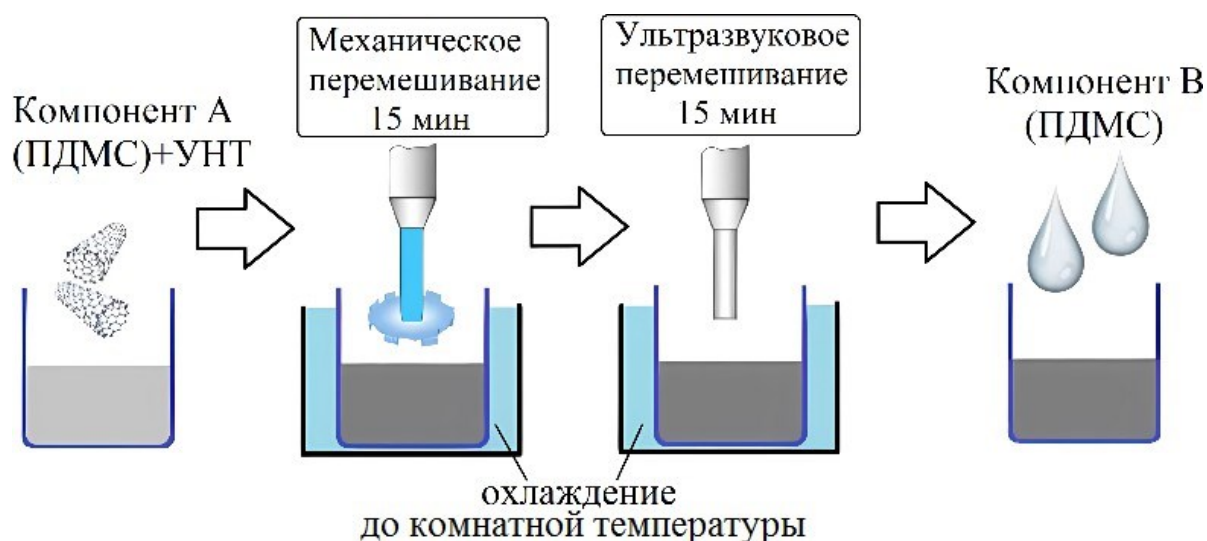


Рисунок 2.4 – Двухстадийный способ диспергирования наполненной композиции

Технологический процесс изготовления ПКМ включал следующую последовательность действий.

1. Подготовка необходимого количества ПДМС (компонента А) и углеродных наноструктур.

2. Механическое перемешивание композиции в течение 15 мин.
3. Ультразвуковое перемешивание композиции в течение 15 мин.
4. Добавление к композиции необходимого количества компонента В согласно паспорту на ПДМС.
5. Дегазация композиции.
6. Заливка композиции в форму для получения образцов.
7. Отверждение композиции в течение одного часа при температуре 80 °С в сушильном шкафу.

2.2.2 Определение текстурных характеристик углеродных наноструктур

Текстурные характеристики наноструктурных материалов изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на газовом анализаторе ASAP 2420 (Micromeritics). Предварительно проводили дегазацию образцов в течение 8 ч в глубоком вакууме при температуре 350°С ($P \sim 7 \cdot 10^{-6}$ Па). Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировали при 77 К в диапазоне относительного давления (P/P_0) от 10^{-5} до 0,995. По ГОСТ Р 23401-90 [126] рассчитывали общую удельную поверхность (S_{BET}) методом BET с коррекцией по графику Рукероля [127] (ошибка определения составляет 3%), удельную поверхность и объем микропор – методом t-plot, общий объем пор определяли методом Single Point BET в точке относительного давления P/P_0 0,995 (ошибка определения около 5%). Расчёт распределения пор по размерам в алгоритме ВЈН проводили для всех комбинаций кривых толщины и поправок для адсорбционной и десорбционной областей.

Насыпная плотность ($\rho_{\text{нас}}$) углеродных наноструктур была определена по ГОСТ 25699.14-93 [128].

2.2.3 Структурно-морфологические характеристики углеродных наноструктур

Исследование структурно-морфологических характеристик углеродных наноструктур проводили с использованием спектрометра комбинационного рассеяния света (КР).

Спектры были получены в геометрии рассеяния на тройном спектрометре комбинационного рассеяния Horiba Jobin Yvon T64000 с использованием охлаждаемой жидким азотом CCD матрицы в режиме вычитания дисперсии. В качестве источника возбуждения использовался лазер Spectra Physics DPSS Excelsior с длиной волны $\lambda = 532$ нм и мощностью 0,5 мВт на образце.

2.2.4 Определение морфологических особенностей углеродных наноструктур и ПКМ

Исследование морфологических особенностей углеродных наноструктур проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения FE-SEM S-5500 (Япония) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) HT-7700 (Япония).

Визуализация распределения углеродных наноструктур в ПДМС была проведена с использованием цифрового микроскопа Levenhuk Discovery (КНР) при разрешении 100х.

2.2.5 Определение реологических свойств композиций ПДМС/углеродные наноструктуры

Реологические исследования композиций ПДМС/углеродные наноструктуры были произведены на реометре ротационного типа Discovery HR-2 производства TA Instruments (США).

Для экспериментального определения вязкости использовалась измерительная система, состоящая из двух окружностей диаметром 25 мм, называемая «плоскость-плоскость». Измерительный зазор между пластинами

составлял 500 мкм. Скорость сдвига составляла 15 с^{-1} .

2.2.6 Определение упругих и гистерезисных деформаций ПКМ

Измерения упругих и гистерезисных деформаций образцов материала были произведены на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 производства TA Instruments (США) при нагружении до 2 Н.

2.2.7 Определение предела прочности образцов материала при испытаниях на растяжение

Образцы для испытаний на растяжение были изготовлены в соответствии с требованиями ISO 527. Испытания проводились в нормальных условиях на универсальной испытательной машине Eurotest T-50 (Испания) по ГОСТ 15140-78 [129]. Нагрузка создавалась с постоянной скоростью 10 мм/мин.

Предел прочности материала был получен по формуле:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A_0}, \quad (2.1)$$

где F_{max} — максимальная нагрузка при разрыве, Н; A_0 — первоначальное поперечное сечение образца, мм^2 .

2.2.8 Определение электропроводящих свойств ПКМ

Электропроводящие свойства образцов материала были определены по ГОСТ 20214-74 и ГОСТ IEC 61340-2-3-2023 [130-131] при постоянном напряжении. Предварительно на форму образца материала с двух сторон были выложены медные пластины, которые служили электродами. Определение

электросопротивления образцов материала осуществляли с использованием цифрового мультиметра по схеме на рисунке 2.5.

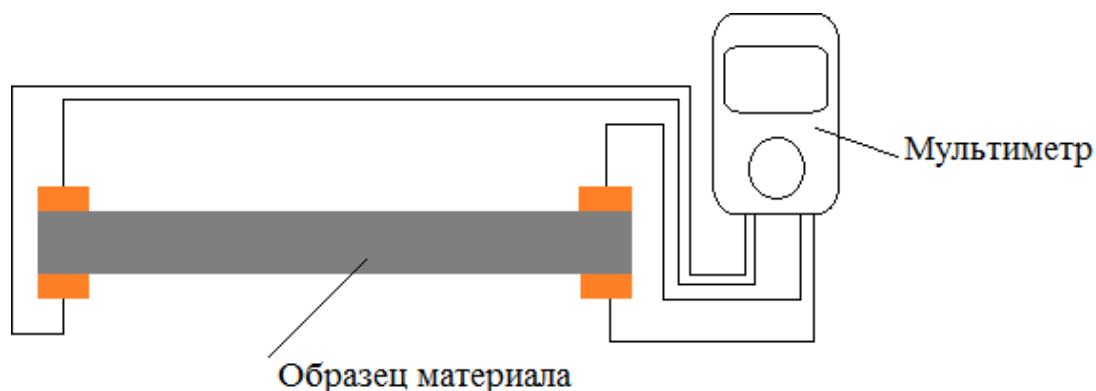


Рисунок 2.5 — Схема измерения электросопротивления ПКМ

Расчет удельного объемного электросопротивления ρ_v произведен по формуле:

$$\rho_v = R_{изм} \frac{S}{l}, \quad (2.2)$$

где S – поперечное сечение образца, м^2 ;
 l – расстояние между электродами, м .

2.2.9 Определение адгезионной прочности при сдвиге

Испытания адгезионной прочности слоёв упрочненного гибкого тензочувствительного нанокompозиционного материала на сдвиг проводили на универсальной испытательной машине Eurotest T-50 (Испания) по ГОСТ Р 57066-2016 [132]. Нагрузка создавалась с постоянной скоростью 5 мм/мин.

2.2.10 Определение тензочувствительных свойств материала

В настоящее время в России отсутствуют национальные стандарты, регламентирующие определение тензочувствительных свойств ПКМ. Поэтому

были разработаны оригинальные методики и установки для определения тензочувствительных свойств ПКМ.

Тензочувствительные свойства материала были определены при двух видах деформации: «нагружение-разгрузка» и «изгибающие напряжения».

Методика определения тензочувствительных свойств материала при деформации «нагружение-разгрузка»

Тензочувствительные свойства нанокompозиционного материала при деформации «нагружение-разгрузка» охарактеризованы коэффициентом тензочувствительности (GF) по формуле 2.3.

$$GF = \frac{\Delta R}{R_0} : \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (2.3)$$

где R_0 и l_0 — соответственно, электросопротивление и длина материала (образца) при отсутствии деформации «нагружение-разгрузка». ΔR и Δl — изменение сопротивления и длины материала (образца) при деформации.

Для определения тензочувствительных свойств образцов материала было разработано специальное крепление для разрывной машины, показанное на рисунке 2.6. Зажимные поверхности для образцов на основе ПДМС были напечатаны на 3D-принтере из пластика PETG и выступали в качестве диэлектрика. Дополнительно на них установлены контактные площадки из текстолита, покрытого медной фольгой, обеспечивающего возможность припаивания контактов измерительной системы. Для считывания и регистрации электросопротивления в реальном времени контактные площадки были подключены к входу цифрового мультиметра, что обеспечивает высокую точность считывания результатов.

Измерения проводились следующим образом: образец устанавливался в зажимы разрывной машины с предварительно очищенными спиртом контактными площадками (рисунок 2.6). Затем цифровой мультиметр и разрывная машина одновременно запускались со скоростью перемещения

траверсы 100 мм/мин на расстояние, обеспечивающее 25%-ую одноосную деформацию «нагружение-разгружение» в течение 30 циклов. Расчеты проводились по известным зависимостям в соответствии с ISO 527 [133].

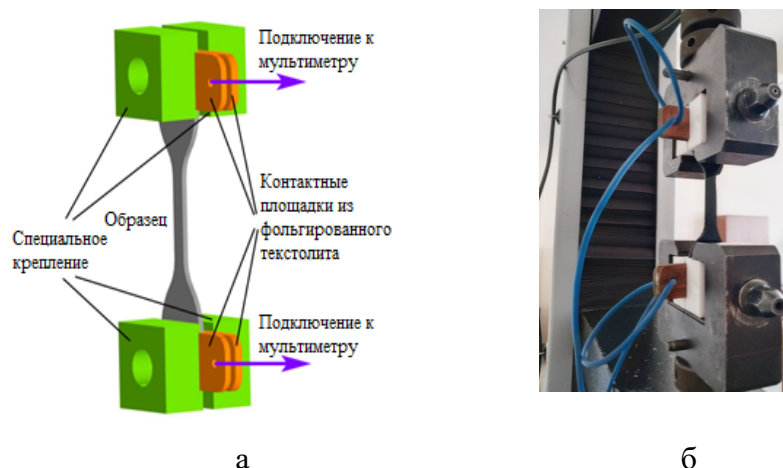


Рисунок 2.6 — Модель (а) и общий вид (б) специальных зажимов разрывной машины с установленным образцом композита

Методика определения тензочувствительных свойств материала при деформации «изгибающие напряжения»

Разработан метод определения тензочувствительных свойств материала при деформации «изгибающие напряжения» вокруг цилиндрического стержня. Собрана установка на основе прибора для испытания на изгиб «Константа-ИЦ» ГОСТ 31974-2012 [134] (Россия) и цифрового мультиметра. Образец нанокompозита был закреплен на цилиндрическом стержне (Рисунок 2.7). Установка позволяет фиксировать образец на цилиндрическом стержне и в момент фиксации измерять электросопротивление.

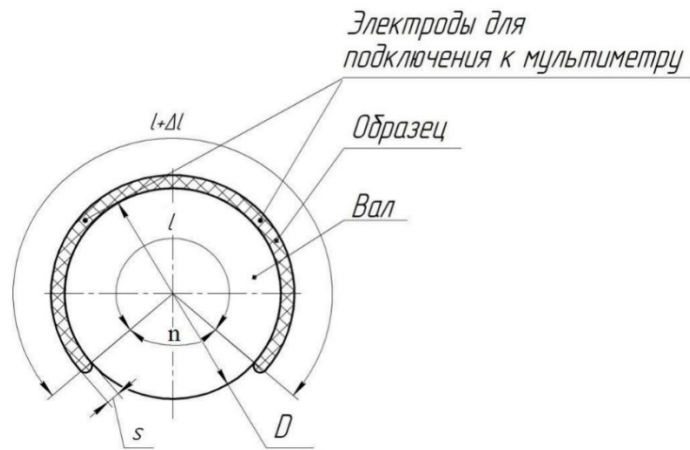


Рисунок 2.7 — Схема измерения электросопротивления образцов ПКМ при деформации «изгибающие напряжения»

Коэффициент тензочувствительности (GF) при деформации «изгибающие напряжения» был определен при помощи формул (2.4-2.8), учитывающих геометрических характеристики цилиндрического стержня и толщину образца материала в измерительной установке. Длина образца (l) определяется по формуле:

$$l = \frac{\pi D}{360} n, \quad (2.4)$$

где D – диаметр, n – градусная мера дуги.

При «изгибающих напряжениях» образец растягивается (увеличивается) на величину Δl :

$$l + \Delta l = \frac{\pi(D/2 + s)}{180} n = \frac{\pi D}{360} n + \frac{\pi s}{180} n, \quad (2.5)$$

где s – толщина образца.

$$\Delta l = \frac{\pi s}{180} n \quad (2.6)$$

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\pi s}{180} n : \frac{\pi s}{360} n \quad (2.7)$$

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{2s}{D} \quad (2.8)$$

Для определения GF нанокompозита в режиме изгибающих напряжений по электросопротивлению на цилиндрическом стержне применялась формула (2.9).

$$GF = \frac{\Delta R}{R} : \frac{2s}{D} . \quad (2.9)$$

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИСХОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

3.1 Результаты исследования структурно-морфологических особенностей исходных углеродных наноструктур

Структурно-морфологические особенности исходных углеродных наноструктур оказывают влияние на комплекс технологических и функциональных свойств ПКМ. Характеристики углеродных наноструктур представлены в таблицах 3.1. Показатель $I(D)/I(G)$ – это отношение интенсивностей пиков D и G в КР-спектрах наполнителей, характеризующее степень дефектности. МУНТ состоят из нескольких графеновых слоев и имеют диаметр (d) от 8 до 15 нм, диаметр ОУНТ составляет не более 2 нм. ОУНТ имеют большую длину (l), чем МУНТ. Графен состоит из листов, количество которых варьируется от 15 до 25 с толщиной нанопластин (s), равной 6-8 нм. Эти геометрические характеристики УНТ обуславливают возможность создания ПКМ с высокими значениями электропроводности.

Однако вследствие большой удельной поверхности (S_{BET}) нанотрубки склонны к образованию агломератов – к неравномерному распределению в полимере, а графеновая поверхность УНТ может образовывать только слабые Ван-дер-Ваальсовы связи с полимерной матрицей, поэтому обычно адгезия полимера к УНТ невысокая. При этом нанотрубки теряют большую часть своей активности [135-136].

В ряде работ [137] отмечено, что высокая удельная поверхность УНТ обеспечивает эффективное перераспределение нагрузки по матрице композита при малых концентрациях нанонаполнителя и затрудняет разрушение исходных агломератов. Кроме того, нанометровые частицы даже в низкой концентрации, в отличие от микро- и более крупных включений, не являются концентраторами

напряжений, что способствует существенному повышению механических свойств нанокompозитов [138].

Среди используемых электропроводящих наполнителей ОУНТ обладает самой высокой S_{BET} , самой низкой – графен. Более высокая удельная поверхность, в свою очередь, повышает плотность контактов, что делает проводящую сеть в нанокompозите более разветвленной. Следовательно, применение ОУНТ позволяет создать более электропроводящий материал в сравнении с использованием МУНТ. Однако Ван-дер-Ваальсовы связи, возникающие между наполнителем и полимером, могут снижать чувствительность сети (вследствие неэффективного распределения УНТ), что приведет к снижению коэффициента тензочувствительности. Тогда МУНТ в качестве наполнителя полимерной матрицы может способствовать лучшим тензочувствительным свойствам материала. Насыпная плотность исходных углеродных наноструктур схожа по значению и имеет значение около 0,020 г/см³.

Таблица 3.1 — Основные характеристики углеродных наноструктур

Наименование	I(D)/ I(G)**	Размеры		Кол-во слоев*, ед.	S_{BET}^{**} , м ² /г	$\rho_{нас}^{**}$, г/см ³	l/d
		d^* или s^* , нм	l^* , мкм				
ОУНТ [121]	0,57	1,2-2	> 5	1	462±23	0,015	~3125
МУНТ [139]	0,96	8-15	> 2	10-25	314±15	0,020	~167
Графен [140]	0,29	6-8	2-10	15-25	26±2	0,024	~857

* - данные из паспорта материала;

** - данные, полученные экспериментально.

Результаты микроскопии исходных углеродных наноструктур

На рисунке 3.1 приведены СЭМ-изображения углеродных наноструктур.

УНТ представляют собой сплетенные в жгуты структуры (рисунок 3.1 (а)), на рисунке 3.1 (б) визуализируются пластины графена. Показана масштабная метка в 2 мкм.

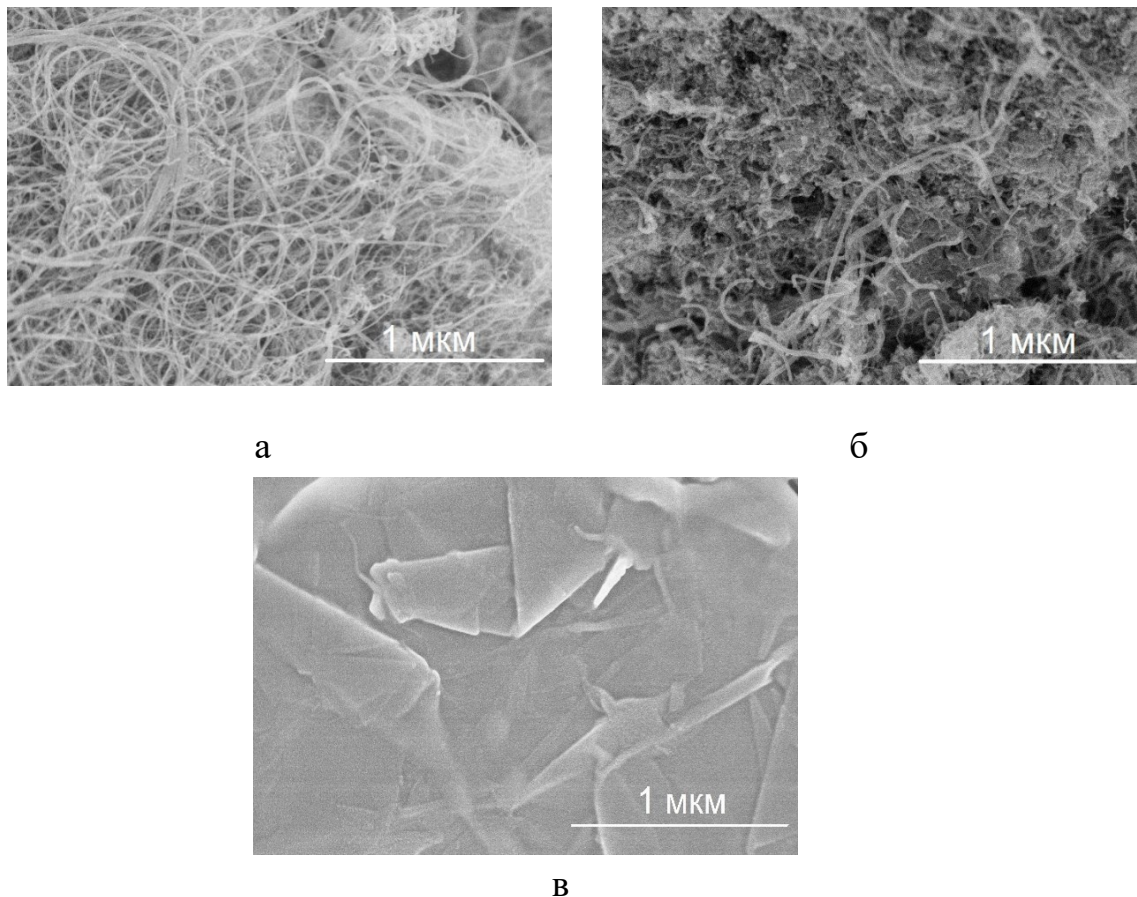


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения исходных углеродных наноструктур: ОУНТ (а), МУНТ (б) и графена (в)

Результаты КР-спектроскопии исходных углеродных наноструктур

Основным идентификатором определения УНТ является наличие двух КР-полос: полосы, соответствующие С-С решеточным колебаниям симметрии E_{2g} (1585 см⁻¹) и 2D полосе двухфононного рассеяния с частотным положением вблизи 2700 см⁻¹ [141-142]. На КР-спектрах наполнителей идентифицированы D-, G- и 2D-полосы ОУНТ, МУНТ, расположенные при 1365, 1580 и 2720 см⁻¹ на рисунке 3.2. Соотношение интенсивностей D- и G-полос, характеризующее степень дефектности УНТ, различно. Отмечено, что для МУНТ оно практически в

2 раза выше, чем для ОУНТ. Полученные данные по $I(D)/I(G)$ КР-спектров УНТ показывают совпадение с результатами работы [143]. КР-спектр графена характерен для сотовидных структур sp^2 -гибридизированного углерода [144].

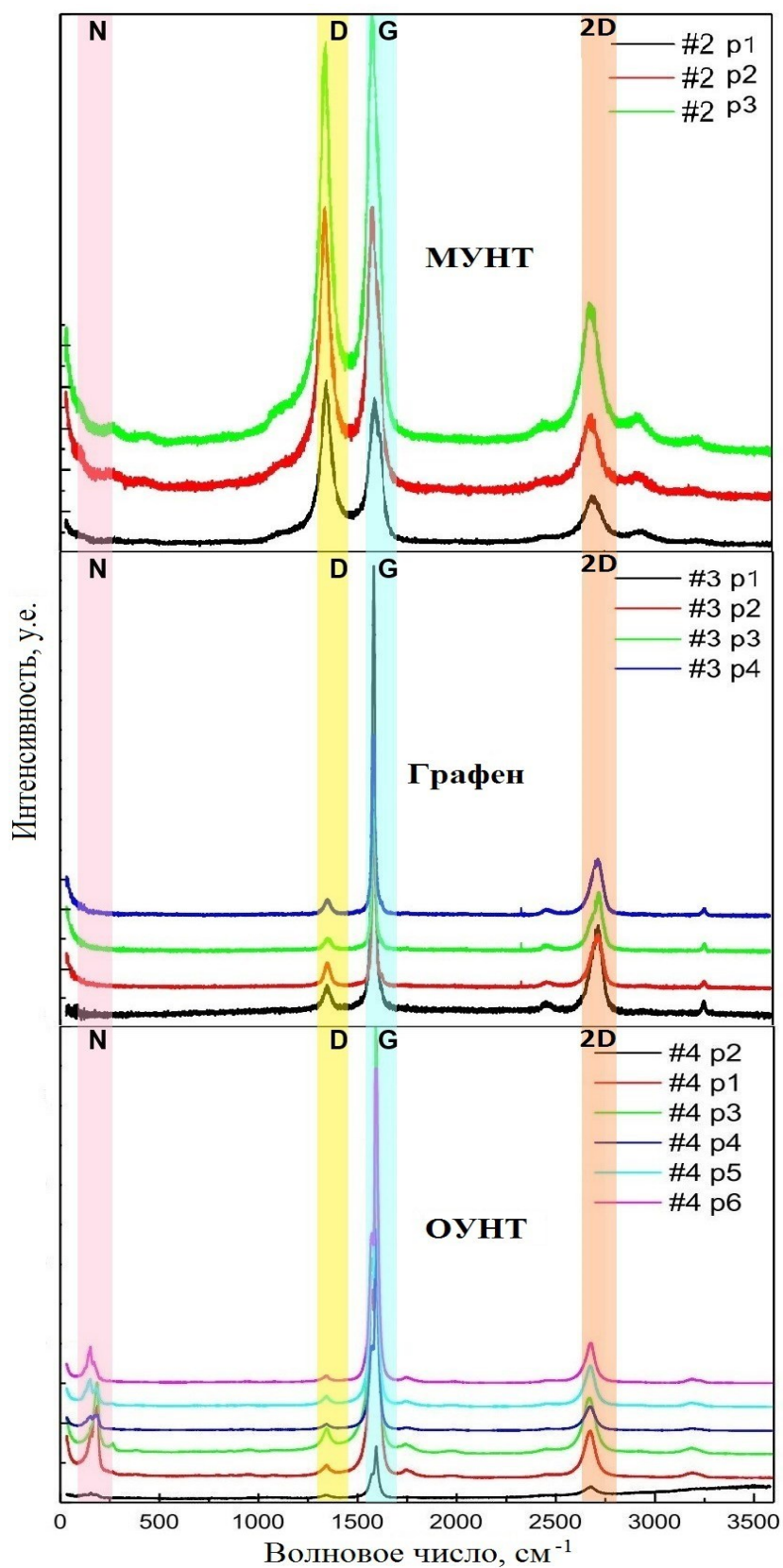


Рисунок 3.2 – Результаты КР-спектров углеродных наноструктур

3.2 Технология получения гибридных углеродных наноструктур и исследование их структурно-морфологических особенностей

Гибридные углеродные наноструктуры, состоящие из нескольких типов материалов, обладают синергетическим эффектом и показывают лучшую технологичность при переработке ПКМ, чем полимерное связующее и один тип наполнителя. Кроме того, такие структуры позволяют снизить количество наноматериала для создания ПКМ без потери функционального свойства [145].

Известна способность УНТ и графена к образованию эффективной проводящей сети [146]: графеновые нанопластинки выступают в качестве связующего элемента между зонами агрегации УНТ благодаря их двумерной геометрии, которая, в свою очередь, обеспечивает лучшее формирование проводящих путей внутри матрицы. Добавление графена в состав гибридных углеродных наноструктур позволит снизить склонность МУНТ и ОУНТ к агломерации при добавлении в ПДМС. При этом исходные углеродные наноструктуры МУНТ и ОУНТ с учетом их достаточно высокой $S_{\text{ВЕТ}}$ будут обладать склонностью к агломерированию в полимере.

Гибридные наноструктуры, состоящие из графена и УНТ, были изготовлены по технологии, представленной на рисунке 3.3, за основу которой была выбрана работа [145].

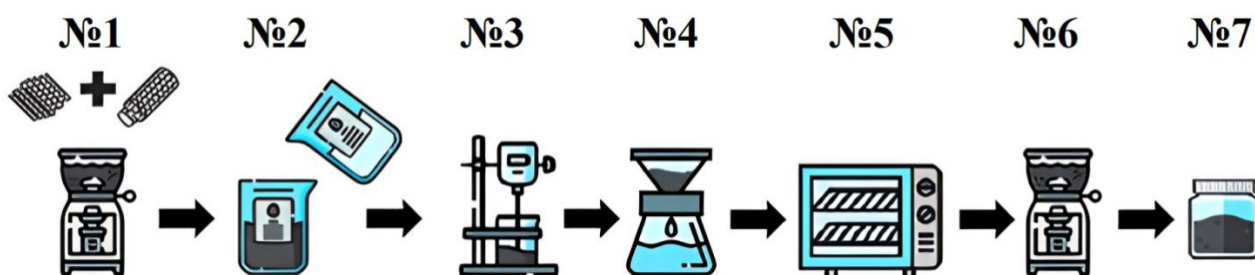


Рисунок 3.3 – Технология получения гибридных углеродных наноструктур графен/УНТ. Подробное описание этапов изготовления приведено в таблице 3.3.

Технология получения гибридных углеродных наноструктур состояла из семи этапов, направленных на физическую модификацию наполнителя (таблица 3.3). Измельчения материала удалось добиться при использовании центробежно-планетарной мельницы и ультразвуковой обработкой композиции. Последняя привела к равномерному распределению нанотрубок между графеновыми нанопластинами и, как следствие, к повышению контактного сопротивления между ними [145].

Таблица 3.3 — Технология получения гибридных углеродных наноструктур графен/УНТ

№ п/п	Этапы изготовления гибридного наполнителя	Инструменты, оборудование и режимы
1	Подготовка навески УНТ и графена с необходимым процентным соотношением	Весы технические, шпатель, тара
2	Приготовление раствора вода/изопропанол 80/20	Мерный цилиндр, шприц
3	Ультразвуковая обработка (УЗ) раствора и смеси графен/УНТ	15 мин 21 кГц
4	Фильтрация раствора	Обеззоленный фильтр, воронка, мерный цилиндр
5	Сушка гибридных углеродных наноструктур	Поддон Т = 110°C 3ч
6	Измельчение смеси графен/УНТ	Центробежно-планетарная мельница 90 мин
7	Упаковывание смеси графен/УНТ в герметичную тару для хранения	Тара, шпатель, мерный цилиндр

3.3 Результаты определения текстурных и морфологических особенностей гибридных углеродных наноструктур

Полученные гибридные наноструктуры графен/УНТ (соотношение 50:50) охарактеризованы удельной поверхностью и насыпной плотностью (таблица 3.4). Первый показатель ожидаемо выше у состава с ОУНТ, т.к. исходные ОУНТ имеют более высокое значение S_{BET} . У наноструктуры, состоящей из графена и МУНТ, значение S_{BET} ниже.

Соотношение 50:50 было выбрано на основании предварительных исследований по влиянию соотношения углеродных наноструктур графена и УНТ на значение коэффициента тензочувствительности. Использованы соотношения графена и УНТ: 30:70, 50:50, 70:30.

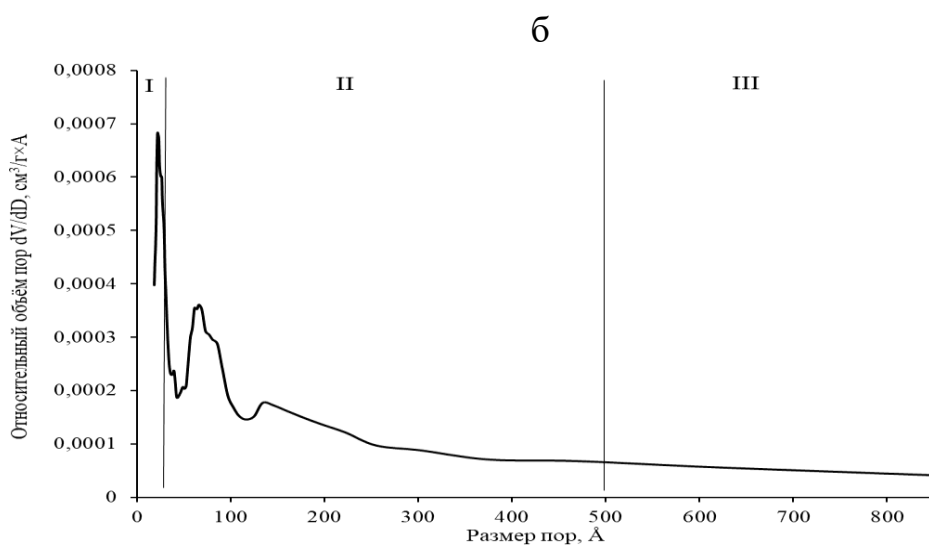
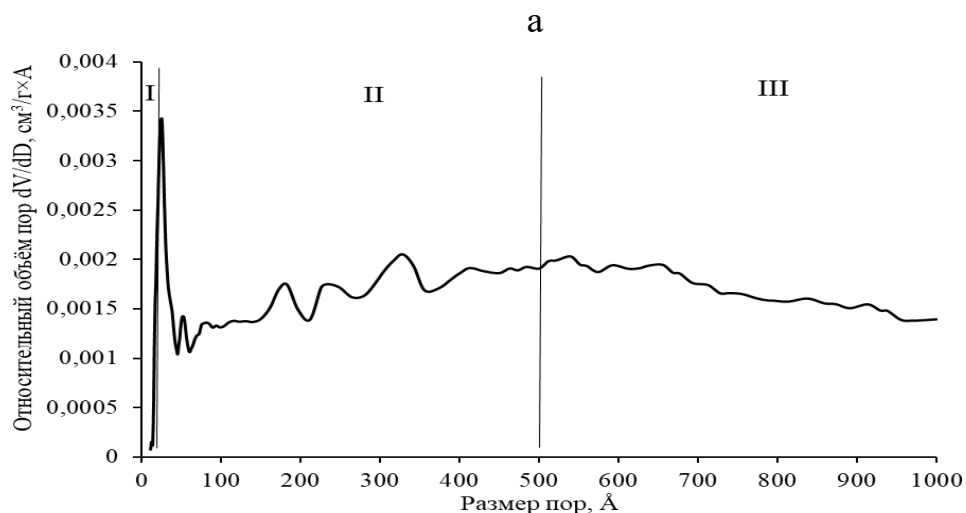
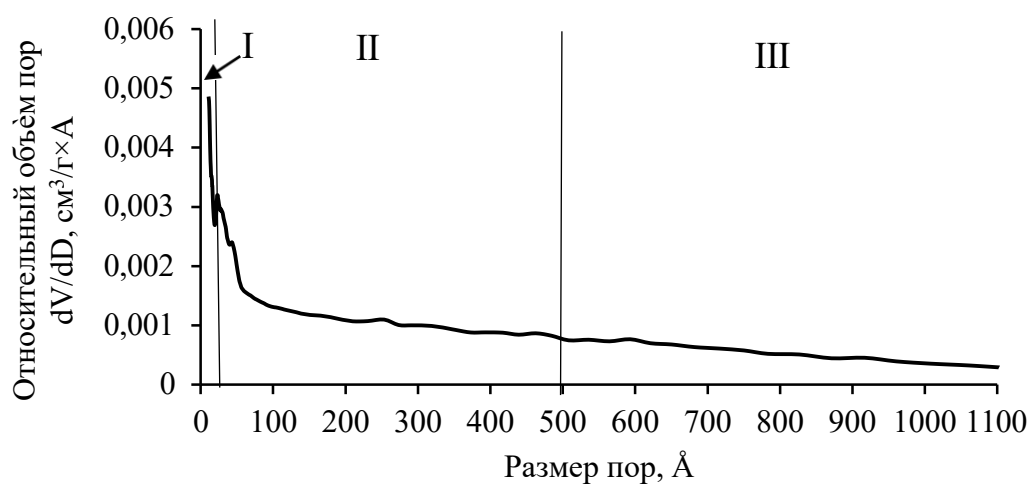
Насыпная плотность полученных гибридных углеродных наноструктур различалась более существенно и показала в пять раз выше значение у структуры с МУНТ.

Таблица 3.4 — Характеристики гибридных углеродных наноструктур с соотношением 50:50

Состав	S_{BET} , м ² /г	$\rho_{нас}$, г/см ³	Объем пор, см ³ /г
Графен/ОУНТ	196±9	0,015	0,586
Графен/МУНТ	164±8	0,081	0,957

В результате исследования текстурных характеристик углеродных наноструктур по изотерме адсорбции (рисунки 3.4 (а,б,в)) было определено, что в исходных углеродных наноструктурах присутствуют макропоры (более 50 нм или 500 Å), мезопоры (2-50 нм или 20-500 Å) и микропоры (менее 2 нм или 20 Å) согласно классификации, рекомендованной Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC) [147]. В образце ОУНТ (рисунок 3.4(а)) зафиксировано достаточно большое количество микропор с диаметром около 20 Å (2 нм), однако в образце с МУНТ поры такого диаметра отсутствуют. Вероятно, это значение характеризует диаметр ОУНТ. Структура образца МУНТ (рисунок 3.4(б)), напротив, характеризуется наличием большого объема мезо- и макропор свыше 80 Å нм.

Можно предположить существование в структуре нанотрубок значительного межчастичного пространства, что дополнительно подтверждается большим значением их насыпной плотности.



В

Рисунок 3.4 – Распределение пор по размерам образцов ОУНТ (а), МУНТ (б), графена (в) (I – микропоры, II – мезопоры, III – макропоры)

В образце графена зафиксировано большое количество микропор с диаметром около 80 Å. Вероятно, значение характеризует межслойное расстояние между пластинами графена. Дополнительно необходимо отметить объем пор размером около 140 Å. Возможно, таким образом, идентифицируется расстояние между близко расположенными «стопками» графена.

В результате исследования было определено, что в гибридных углеродных наноструктурах присутствуют макропоры (более 50 нм или 500 Å), мезопоры (2-50 нм или 20-500 Å) и микропоры (менее 2 нм или 20 Å). Наибольший объем пор в полученных образцах представлен микропорами и соответствует диаметру нанотрубок - около 20 Å (рисунки 3.5, 3.6).

Объем мезо- и макропор в образце с ОУНТ и графеном существенно снижается (рисунок 3.5), что может указывать на уплотненную структуру между этими углеродными наноструктурами, где практически отсутствует межчастичное пространство. Структура образца графен/МУНТ (рисунок 3.6), напротив, характеризуется наличием большого объема мезо- и макропор свыше 100 Å.

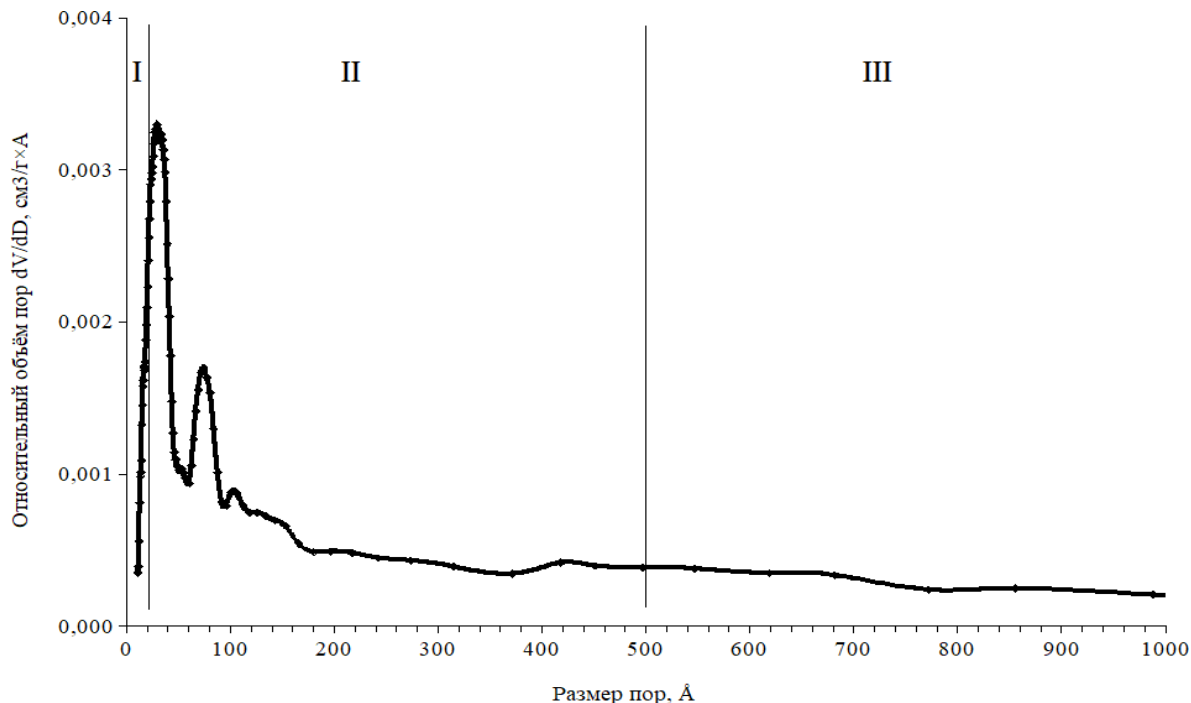


Рисунок 3.5 – Распределение пор по размерам (по изотерме адсорбции) образца графен/ОУНТ (I – микропоры, II – мезопоры, III – макропоры)

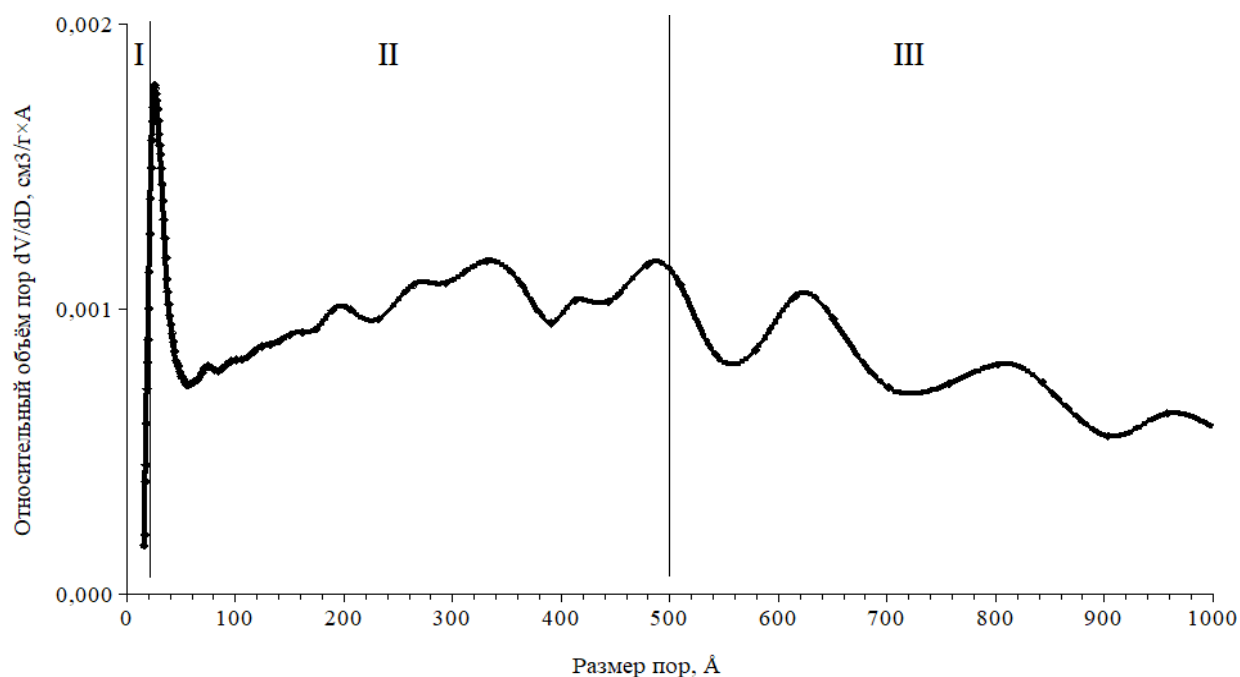


Рисунок 3.6 – Распределение пор по размерам (по изотерме адсорбции) образца графен/МУНТ (I – микропоры, II – мезопоры, III – макропоры)

На рисунке 3.5 первый пик соответствует диаметру ОУНТ и указывает на то, что углеродные нанотрубки являются открытыми. Второй пик может указывать на наличие открытых двух- трехстенных нанотрубок, которые характерно присутствуют в технологии [148-149]. Вероятно, в этом образце расположение углеродных нанотрубок и пластин графена относительно друг друга имеет другой характер и позволяет создавать свободное межчастичное пространство. Т.е. происходит встраивание МУНТ между листами графена и создается менее уплотнённая структура. По суммарному объёму пор ОУНТ имеют менее каркасную структуру, чем МУНТ. Взаимодействие между частицами определяется площадью контакта (поверхности) взаимодействия (интерфейса). Площадь интерфейса пропорциональна удельной поверхности S_{BET} материала, следовательно, суммарный объём пор графен/ОУНТ должен быть меньше, чем суммарный объём пор графен/МУНТ.

В образце графен/ОУНТ зафиксировано достаточно большое количество пор с диаметром около 75 Å (7,5 нм), однако в образце с МУНТ поры такого диаметра отсутствуют (рисунок 3.7). Возможно, таким образом идентифицируются свернутые листы графена вокруг ОУНТ, которые визуализируются на микроскопии с ПЭМ.

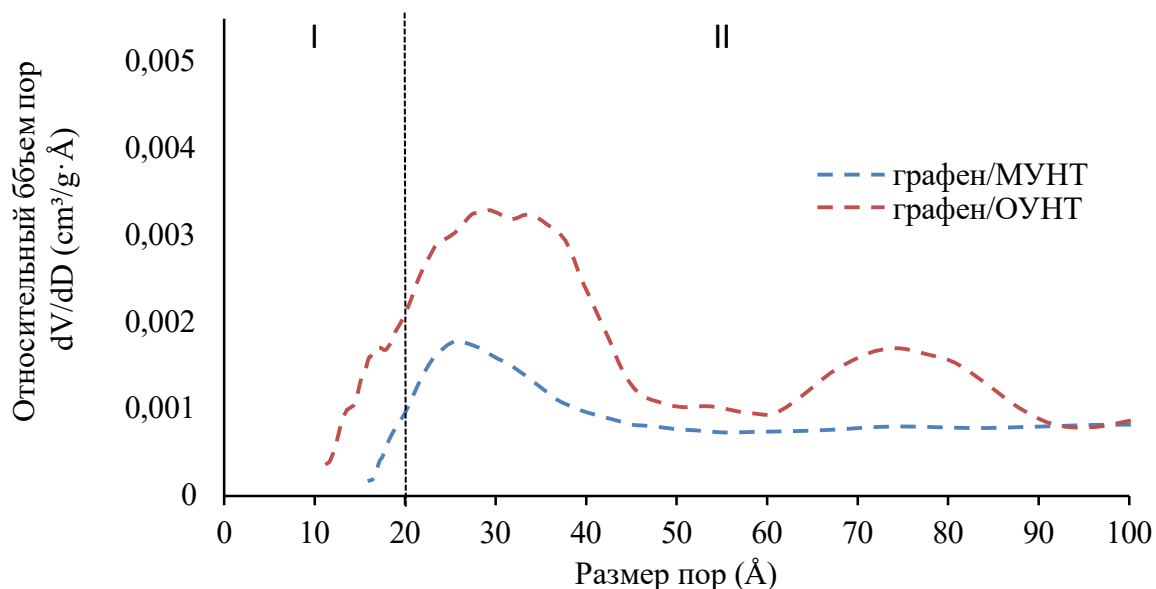


Рисунок 3.7 – Распределение пор по размерам (по изотерме адсорбции) образцов графен/ОУНТ и графен/МУНТ (I – микропоры, II – мезопоры)

ПЭМ-изображения полученных гибридных наноструктур с разным типом УНТ представлены на рисунке 3.8.

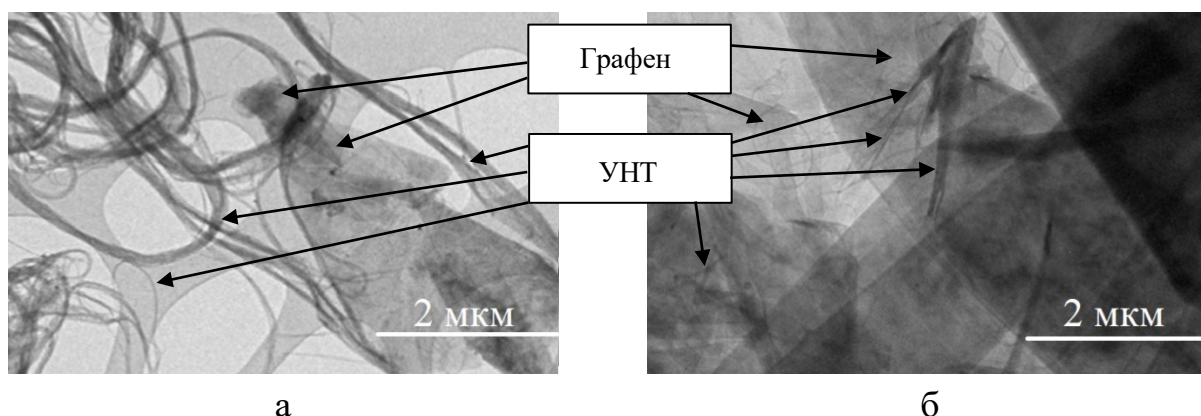


Рисунок 3.8 – ПЭМ-изображения полученного гибридного наполнителя: графен/ОУНТ (а) и графен/МУНТ (б)

На ПЭМ-изображении ОУНТ визуализированы в виде жгутов от 2 до 10 мкм; графен наблюдается в виде скрученных пластин шириной около 2 мкм и длиной около 4 мкм (рисунок 3.8(а)). Микрофотографии полученных гибридных

наноструктур графен/МУНТ свидетельствуют о распределении МУНТ на поверхности графеновых пластин. Расположение МУНТ хаотично в виде отдельных относительно коротких фибрилл, без формирования жгутов (рисунок 3.8(б)).

ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПКМ

4.1 Влияние способа диспергирования углеродных наноструктур на электропроводящие свойства ПКМ

Способ диспергирования углеродных наноструктур, склонных к агрегированию из-за высоких сил Ван-дер-Ваальса, влияет на электропроводящие свойства материала, поэтому при создании нанокомпозитов является этапом, требующим значительного внимания.

Эффективность способа диспергирования наполнителя в ПДМС была оценена с использованием значения удельного объемного электросопротивления ρ_v (рисунок 4.1). Значения ρ_v материалов, полученных различными способами, показали эффективность двухстадийного способа.

Вероятно, сочетание механического воздействия, разрушающего агломераты УНТ, и явление кавитации, характерное для ультразвукового, позволяют расслаивать отдельные пучки УНТ в полимере.

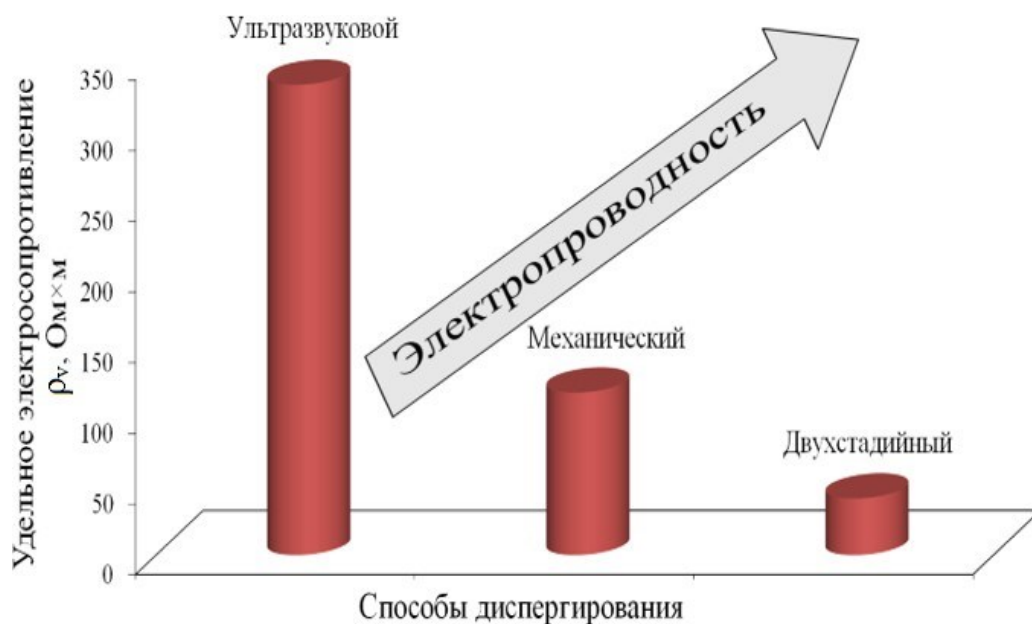


Рисунок 4.1 – Зависимость удельного сопротивления (ρ_v) ПКМ от способа диспергирования

На рисунке 4.1. показано, что диспергирование мастербатча Matrix в количестве 1 масс.% двухстадийным способом привело к созданию ПКМ с удельным сопротивлением ρ_v около 50 Ом·м [119] по сравнению с композитом, полученным одностадийным ультразвуковым способом (330 Ом·м).

Таким образом, для получения более высоких значений электропроводности в технологии создания функционального ПКМ в работе применяли двухстадийную обработку композиции полимер/наполнитель (рисунок 2.4).

4.2 Реологическое исследование полученных композиций ПДМС/углеродные наноструктуры

Технология изготовления полимерного нанокомпозита значительно зависит от реологических свойств композиции полимер/наполнитель. Этот параметр часто определяет метод переработки наноматериала, а также имеет значение для инициирования процесса кавитации, т.к. требует больше энергии в вязких растворителях. Равномерно распределенные наноструктуры и их агломераты могут образовывать перколяционную сеть и препятствовать седиментации. Поэтому вязкость как характеристика материала влияет на определение метода переработки полимерного композита для получения функционального изделия.

Вязкость полученных композиций ПДМС/углеродные наноструктуры существенно зависит от концентрации наполнителя. Для композиций ПДМС/ОУНТ динамическая вязкость ($\mu_{25^\circ\text{C}}$) находится в интервале от 1,51 до 16,00 Па·с, для ПДМС/МУНТ – от 1,30 до 5,29 Па·с (рисунок 4.2). Природа данного явления заключается в том, что наночастицы выступают в роли дополнительных физических узлов в структурной сетке макромолекул ПДМС, что приводит к увеличению вязкости системы полимер/наполнитель. На рисунке 4.2 отмечено значение динамической вязкости ПДМС без углеродного наполнителя, равное 0,8 Па·с.

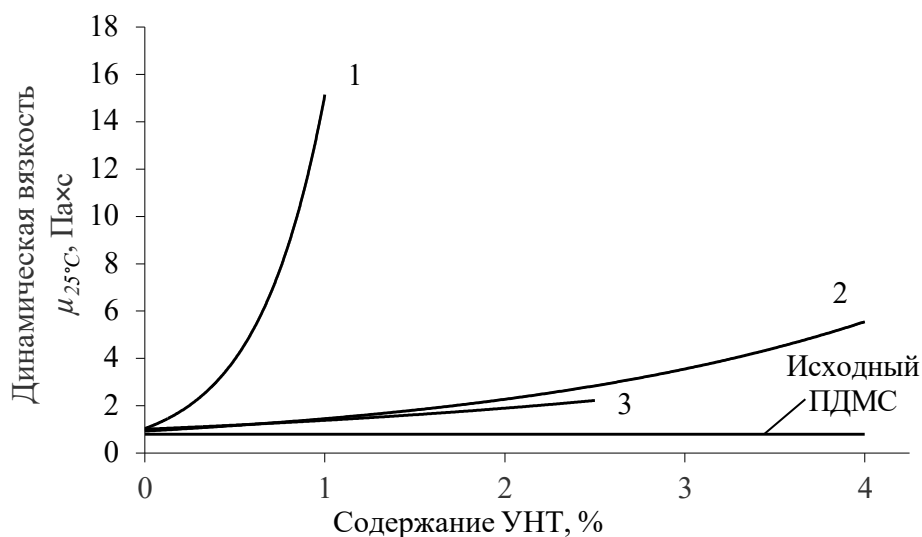


Рисунок 4.2 – Зависимость динамической вязкости $\mu_{25^\circ\text{C}}$ композиции ПДМС/углеродные наноструктуры от содержания:

1 – ОУНТ, 2 – МУНТ, 3 – Matrix

В.И. Иржак в работе [150] отметил, что особенностью применения наночастиц для создания ПКМ является резкое изменение свойств в узком диапазоне концентраций частиц. Аналогичное явление наблюдается в полученной композиции ПДМС/ОУНТ. В публикации Минакова А. В. с соавторами [151] зависимость изменения динамической вязкости от доли наполнителя также нелинейна, что согласуется с полученными данными.

На рисунке 4.2 приведены результаты реологического исследования образцов с ПДМС/Matrix, изготовленных с применением двухстадийного способа диспергирования как наиболее эффективного. Отмечено, что добавление 2,5 масс.% наполнителя приводит к увеличению вязкости до 2 Па·с в сравнении с вязкостью ПДМС без углеродного наполнителя, равной 0,8 Па·с.

При добавлении гибридного наполнителя графен/ОУНТ в ПДМС в количестве 0,3 масс.% выявлено значительное изменение вязкости (около 3,3 Па·с) в сравнении с вязкостью ПДМС без углеродных наноструктур (0,8 Па·с). Изменение динамической вязкости нелинейно при увеличении содержания наполнителя графен/ОУНТ в ПДМС (рисунок 4.3). Вероятно, природа данного явления связана с высоким аспектным соотношением ОУНТ, что приводит к

образованию протяжённой сети УНТ, значительно увеличивающей вязкость.

Очевидно, высокая удельная поверхность ОУНТ вызывает сильное взаимодействие с полимерной матрицей, при этом дополнительное введение графена приводит к формированию более плотной сети углеродных наноструктур в ПДМС. Об этом свидетельствует практически одинаковый уровень вязкости при добавлении 1 масс. % ОУНТ, равный значению вязкости 16 Па·с и 1 масс. % гибридного наполнителя графен/ОУНТ (50:50) - 17,3 Па·с.

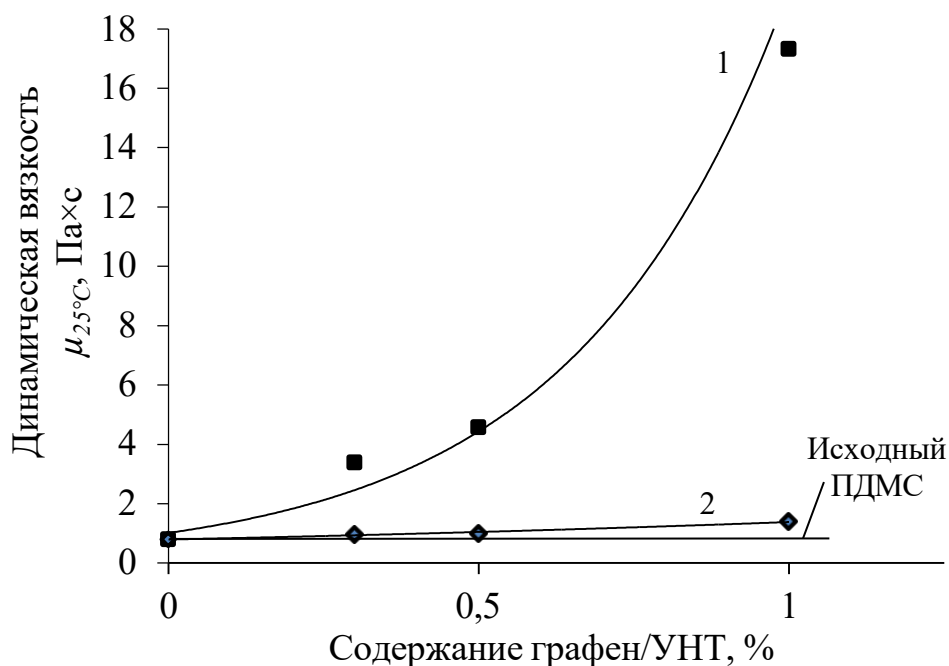


Рисунок 4.3 – Зависимость динамической вязкости ($\mu_{25^\circ\text{C}}$) композиции ПДМС с графен/УНТ от содержания углеродных наноструктур:

1 – графен/ОУНТ, 2 – графен/МУНТ

Вероятно, графен действует как "мостик" между нанотрубками, улучшая их распределение и усиливая сеть углеродных наноструктур, которая ограничивает конформационное движение макромолекул полимера. Кроме того, увеличение вязкости композиции ПДМС с графен/ОУНТ было получено при одинаковой массовой доле углеродных наноструктур, однако при введении наполнителя графен/ОУНТ потребовалось в 2 раза меньше ОУНТ, чем при добавлении исходных нанотрубок.

Установлено, что вязкость полученных композиций с графен/МУНТ зависит от концентрации наполнителя и находится в интервале от 0,96 до 1,4 Па·с

(рисунок 4.3). Меньшая удельная поверхность МУНТ и двумерная структура графена привела к слабому взаимодействию с полимерной матрицей, что обусловлено снижением количества точек контакта между углеродными наноструктурами и полимерными цепями.

Углеродные наноструктуры различного типа оказывают непосредственное влияние на подвижность макромолекул ПДМС (рисунок 4.4).

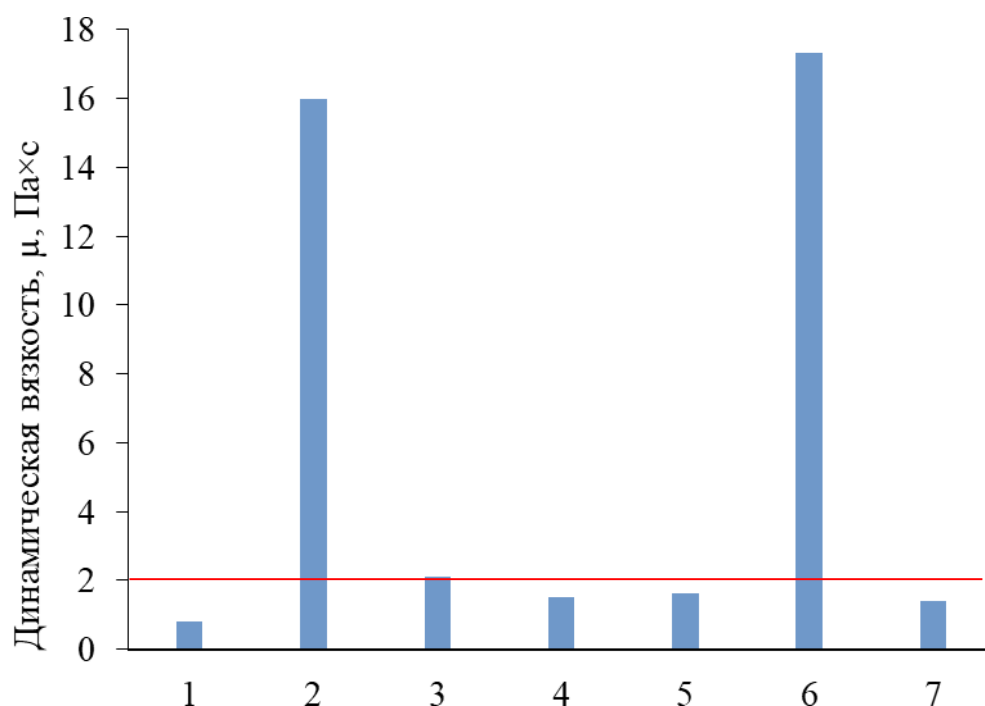


Рисунок 4.4 – Динамическая вязкость ($\mu_{25^{\circ}\text{C}}$) композиции с углеродными наноструктурами различного типа (концентрация 1 масс. %): 1 — ПДМС без углеродного материала; 2 — ОУНТ; 3 — МУНТ; 4 — Matrix; 5 — графен; 6 — графен/ОУНТ; 7 — графен/МУНТ

Природа изменения вязкости заключается в кинетической активности наполнителя по отношению к полимеру [152-153]. При введении наполнителя происходят изменения надмолекулярной структуры полимера, что приводит к затрудненному конформационному движению молекул ПДМС.

Выявлено, что наибольшей активностью, влияющей на подвижность структурных единиц матрицы, обладают углеродные структуры ОУНТ и

графен/ОУНТ, т.к. именно в этих полимерных композитах определено наибольшее значения вязкости (около 16 и 17 Па·с). Очевидно, высокая вязкость обусловлена структурными особенностями ОУНТ. Так, низкая насыпная плотность ОУНТ и графен/ОУНТ ($0,015 \text{ г/см}^3$) приводит к лучшему заполнению свободного объёма полимера и является причиной высокой вязкости системы полимер/наполнитель. Вероятно, это связано с тем, что у ОУНТ значение удельной поверхности самое высокое из рассматриваемых углеродных наноструктур, поэтому площадь контакта между наполнителем и полимерной матрицей наибольшая. Это может усиливать взаимодействие полимера и ОУНТ, повышая вязкость.

Вязкость композиционной системы с графен/МУНТ существенно ниже (около 2 Па·с). Это объясняется большей насыпной плотностью, которая в 5 раз выше и равна $0,081 \text{ г/см}^3$, что приводит к меньшему заполнению свободного объёма ПДМС. Дополнительно стоит отметить меньшую удельную поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$ наполнителя графен/МУНТ ($164 \text{ м}^2/\text{г}$) в сравнении с $S_{\text{ВЕТ}}$ гибридных углеродных наноструктур графен/ОУНТ, равной $196 \text{ м}^2/\text{г}$. В связи с этим меньшая удельная поверхность структуры графен/МУНТ приводит к низкому числу адсорбционных связей с полимером [153] и является причиной невысокой динамической вязкости системы ПДМС с этим наполнителем.

На основании полученных данных необходимо сделать вывод о том, что углеродные структуры ОУНТ и графен/ОУНТ оказывают наибольшее влияние на динамическую вязкость ($\mu_{25^\circ\text{C}}$) ПДМС, равную 16 и 17 Па·с, соответственно. В свою очередь, наименьшее влияние на вязкость системы (около 1,5 Па·с) наблюдается при применении наполнителей Matrix и МУНТ.

Таким образом, полученная вязкость композиции ПДМС с углеродным наполнителем графен/МУНТ расширяет возможности при переработке ПКМ различными методами. Разработанный материал может быть использован для создания ПКМ с армирующими волокнистыми наполнителями, которые позволяют упрочнить материал для функциональных приложений. Отмечается, что матрица с электропроводящими наполнителями: МУНТ, Matrix, графеном,

графен/МУНТ в количестве до 1 масс. % может быть переработана в полимерный композит с армирующим волокнистым наполнителем методами намотки, вакуумного или автоклавного формования, т.к. вязкость полученных образцов составила не более 2 Па·с (выделена красной линией на рисунке 4.5).

Образцы с содержанием наполнителя свыше 2 масс. % вследствие высокой вязкости могут быть получены в основном методом прессования [154]. Однако при необходимости переработки другими методами электропроводящих материалов с содержанием нанонаполнителя выше 2 масс. % в ПДМС рекомендуется снижать вязкость. Этого можно добиться, используя растворители или пластификаторы, которые увеличивают сегментальную подвижность макромолекулярных цепей полимера [155-156].

4.3 Результаты исследования структурно-морфологических особенностей ПКМ

На рисунках 4.5, 4.6 показано распределение электропроводящей добавки в полимерном композите. Для состава ПДМС с МУНТ распределение в целом однородное с небольшими включениями добавки (рисунок 4.5(б)) в отличие от более крупных агломератов ОУНТ, которые визуализируются в полимерной матрице (рисунок 4.5(а)). На микрофотографии композитов с гибридными наноструктурами графен/ОУНТ визуализируются жгуты ОУНТ с графеновыми пластинами (рисунок 4.5(в)). Однако в композите с графен/МУНТ сложно идентифицировать короткие МУНТ, встроенные между графеновыми пластинами, из-за их меньшей длины, и, вероятно, они образуют менее связанную структуру внутри ПКМ (рисунок 4.6(г)).

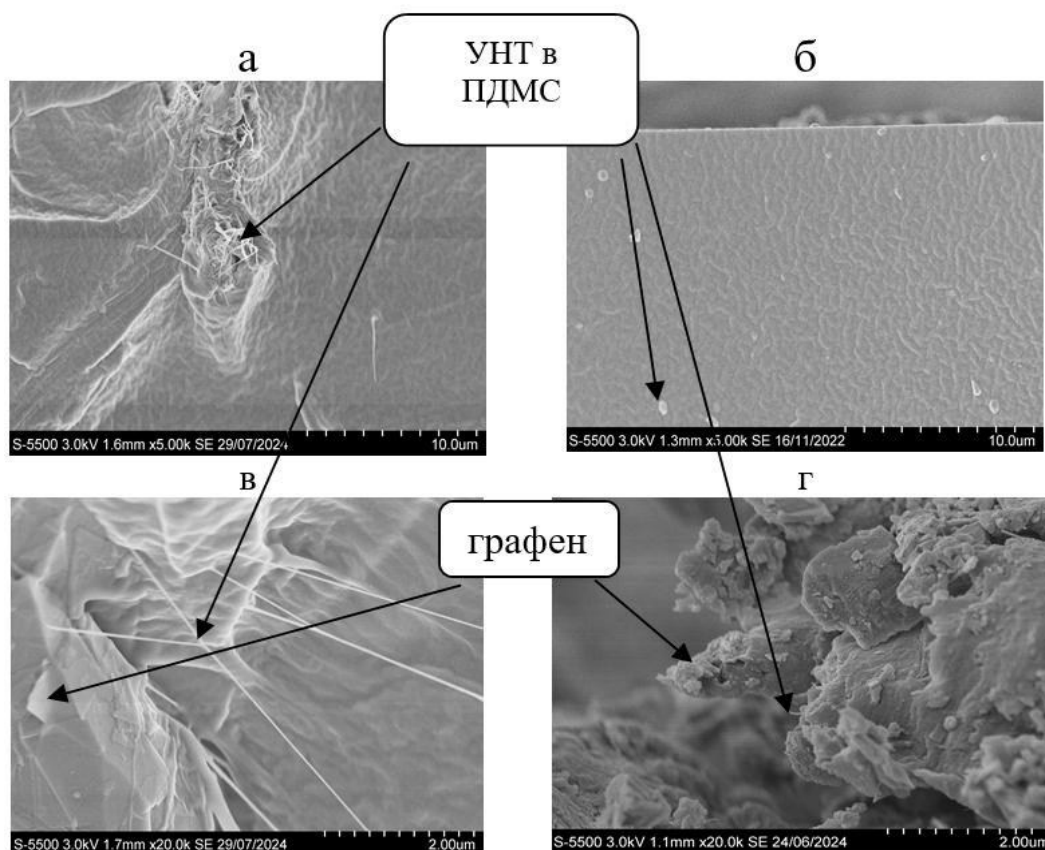


Рисунок 4.5 – СЭМ композитов ПДМС с ОУНТ (а), МУНТ (б), гибридный графен/ОУНТ (в), гибридный с графен/МУНТ (г) а,б – увеличение 5,00к; в,г – увеличение 20,0 к

При создании электропроводящего композита с мастербатчем Matrix (рисунок 4.6) наблюдаются его равномерное распределение и редкие отдельные включения.

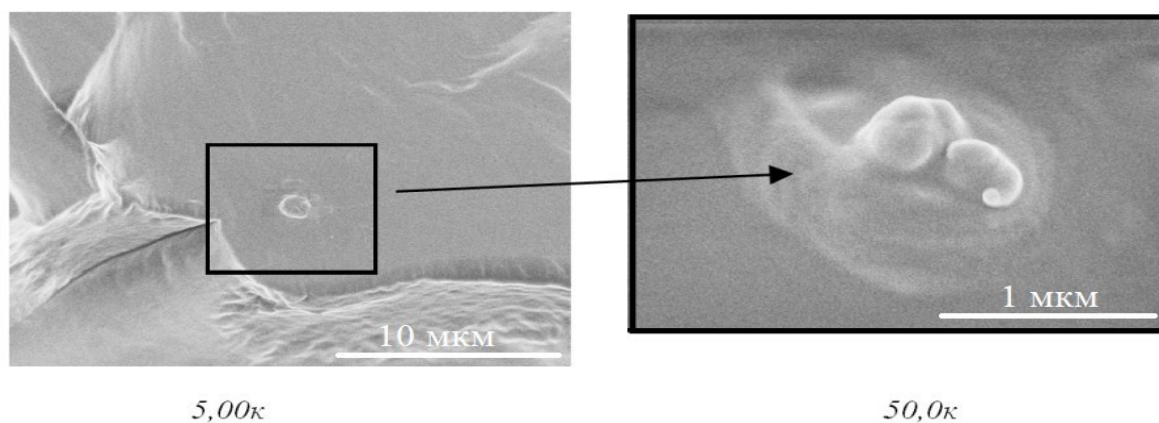


Рисунок 4.6 – СЭМ композитов ПДМС с Matrix а – увеличение 5,00к; б – увеличение 50,00к

Во всех образцах отсутствуют поры в структуре полимерного материала, что указывает на создание монолитного композита.

4.4 Результаты определения упругих деформаций ПКМ

К упругим деформациям материала относятся деформации, при которых материал возвращается в исходное состояние после снятия нагрузки. На рисунке 4.7 приведены данные первого цикла нагружения — разгружения полученных ПКМ и показана область упругих деформаций.

Установлено, что напряжение, при которой ПКМ, модифицированный углеродными наноструктурами, остается в зоне упругих деформаций, составляет около 0,04 МПа. Это подтверждено одинаковым углом наклона прямой при нагружении — разгружении при напряжении около 0,04 МПа (рисунок 4.7) полученных образцов ПКМ. При нагружении наполнитель перераспределяется между макромолекулами ПДМС, что приводит к появлению остаточной деформации.

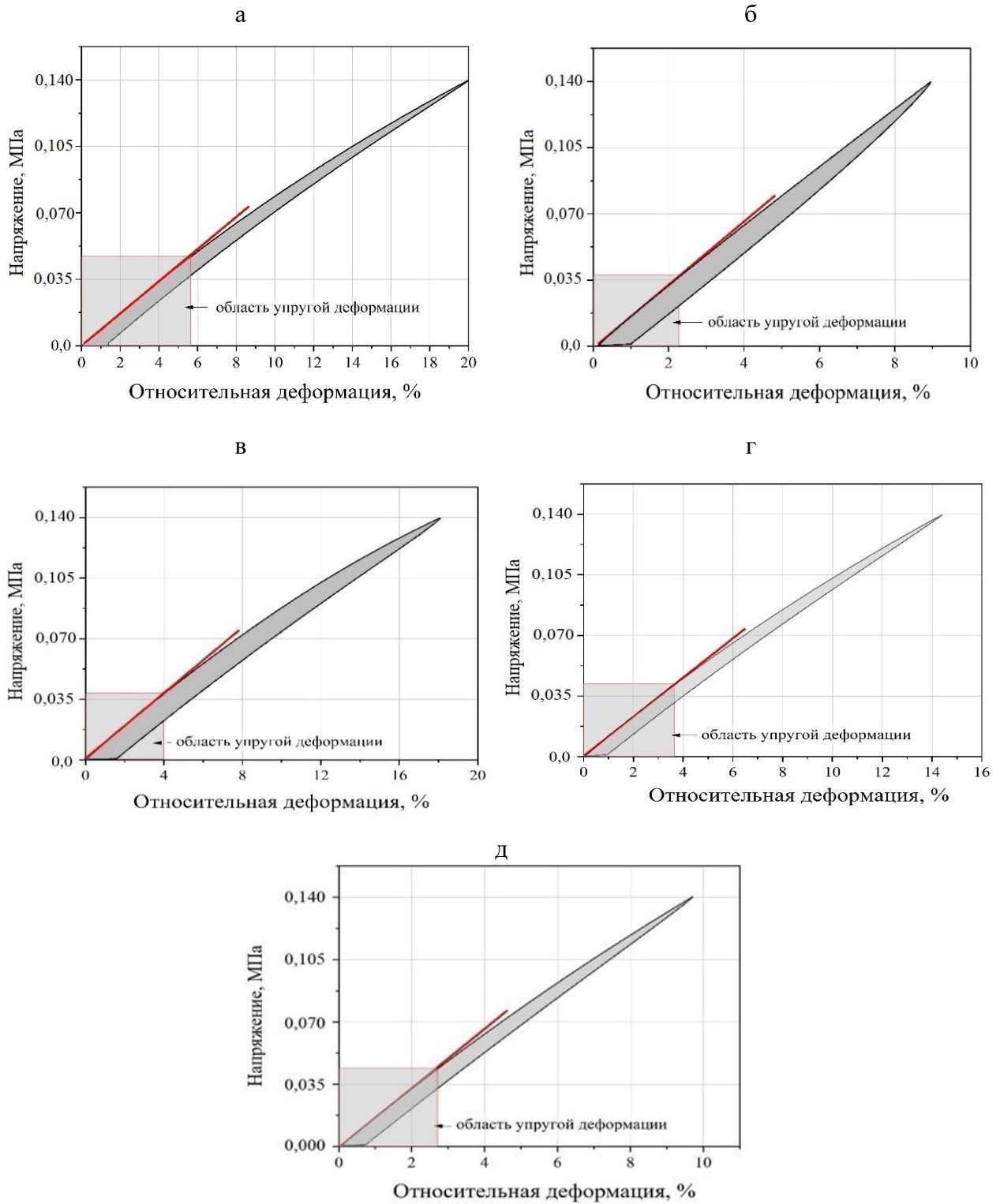


Рисунок 4.7 – Упругие деформации исходного ПДМС (а) и ПДМС с наноматериалами (1 масс.%): ОУНТ (б), МУНТ (в), графеном (г), Matrix (д)

На рисунке 4.7(в) наблюдается бóльшая остаточная деформация образцов ПДМС/МУНТ в сравнении с остальными образцами, что указывает на бóльший свободный объём структуры ПКМ.

4.5 Результаты определения гистерезисных свойств ПКМ

Площадь петли механического гистерезиса характеризует энергию, рассеиваемую в полимере при циклическом нагружении и приводящую к его нагреву. Определены петли гистерезиса ПДМС, модифицированного различными углеродными наноструктурами, на рисунке 4.8.

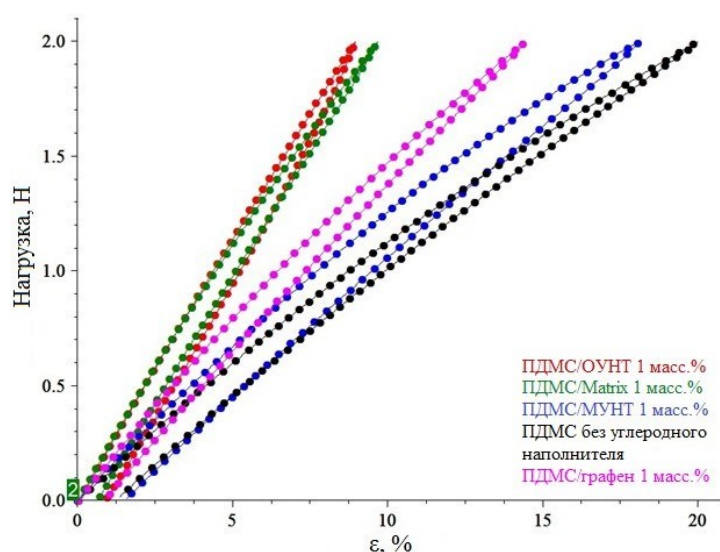


Рисунок 4.8 – Данные петли гистерезиса ПДМС, модифицированного различными углеродными наноструктурами

Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергии рассеивается, тратится на нагрев и активацию химических процессов. Установлено, что образец ПДМС/МУНТ 1 масс. % имеет наибольшую площадь петли гистерезиса, равную 3, в сравнении с образцом ПДМС без углеродного наполнителя. При этом добавление 1 масс. % ОУНТ и Matrix привело к снижению площади гистерезиса до значения 1,46 и 1,10, соответственно. При содержании графена в количестве 1 масс. % определена площадь петли гистерезиса, равная 1,51 (таблица 4.1).

Вероятно, площади петель гистерезиса ПДМС, модифицированного 1 масс. % ОУНТ, графеном и Matrix, ниже, чем у ПДМС без углеродного наполнителя, т.к. ОУНТ, графен, Matrix в количестве 1 масс. % действуют как разбавители, раздвигая макромолекулярные цепи и снижая тем самым их

взаимодействие.

Таблица 4.1 Гистерезисные свойства ПКМ

Образец ПКМ	Площадь петли гистерезиса, отн. ед.
ПДМС без углеродного наполнителя	1,98
ПДМС/МУНТ 1 масс.%	3,00
ПДМС/ОУНТ 1 масс.%	1,46
ПДМС/графен 1 масс.%	1,51
ПДМС/Matrix 1 масс.%	1,10

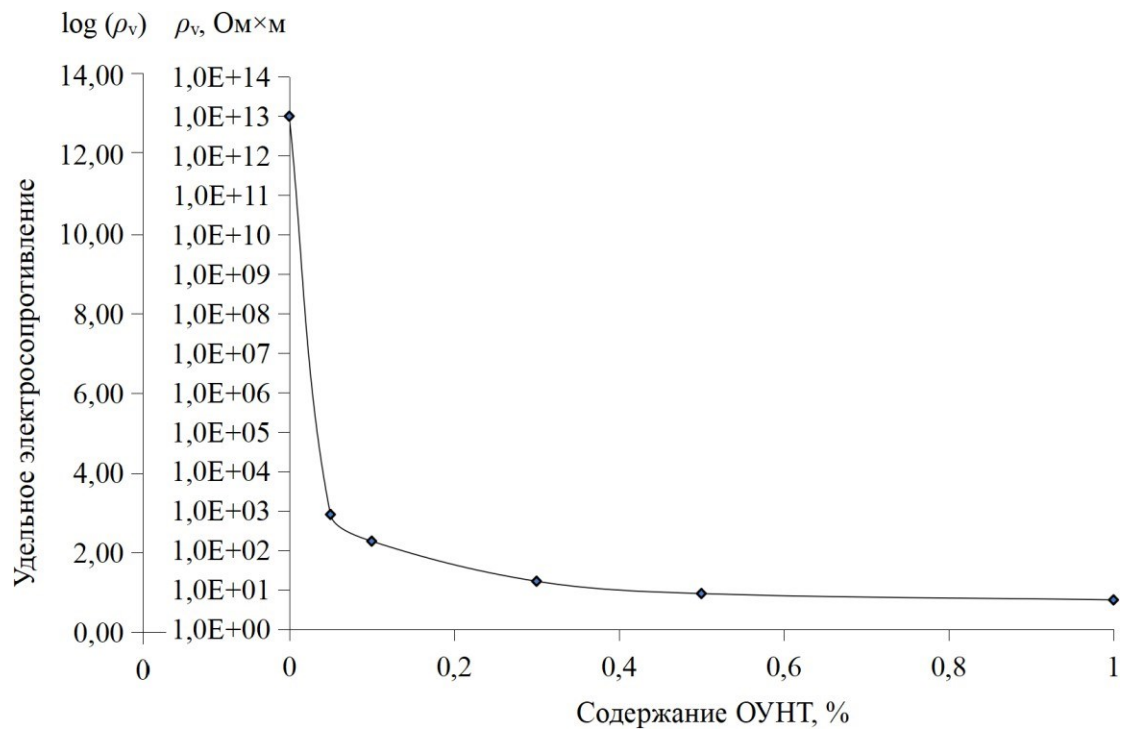
Наибольшее обратимое разрушение происходит у образца ПДМС/МУНТ 1 масс.%, о чём свидетельствует наибольшее значение площади петли гистерезиса, равной 3 отн. ед.

Гибкие цепи ПДМС образуют большое число контактов с частицами наполнителя, однако непрочные адсорбционные связи разрушаются при деформировании, увеличивая тем самым площадь петли гистерезиса [157]. Углеродные наноструктуры графен и ОУНТ одинаково влияют на подвижность макромолекулярных цепей при нагружении, о чём свидетельствует площадь петли гистерезиса. Вероятно, при первом цикле нагружения графен и ОУНТ легко перемещаются между макромолекулами ПДМС. Однако при добавлении МУНТ для создания ПКМ площадь петли гистерезиса больше, что связано с выделением большей энергии для передвижения наполнителя между макромолекулами ПДМС.

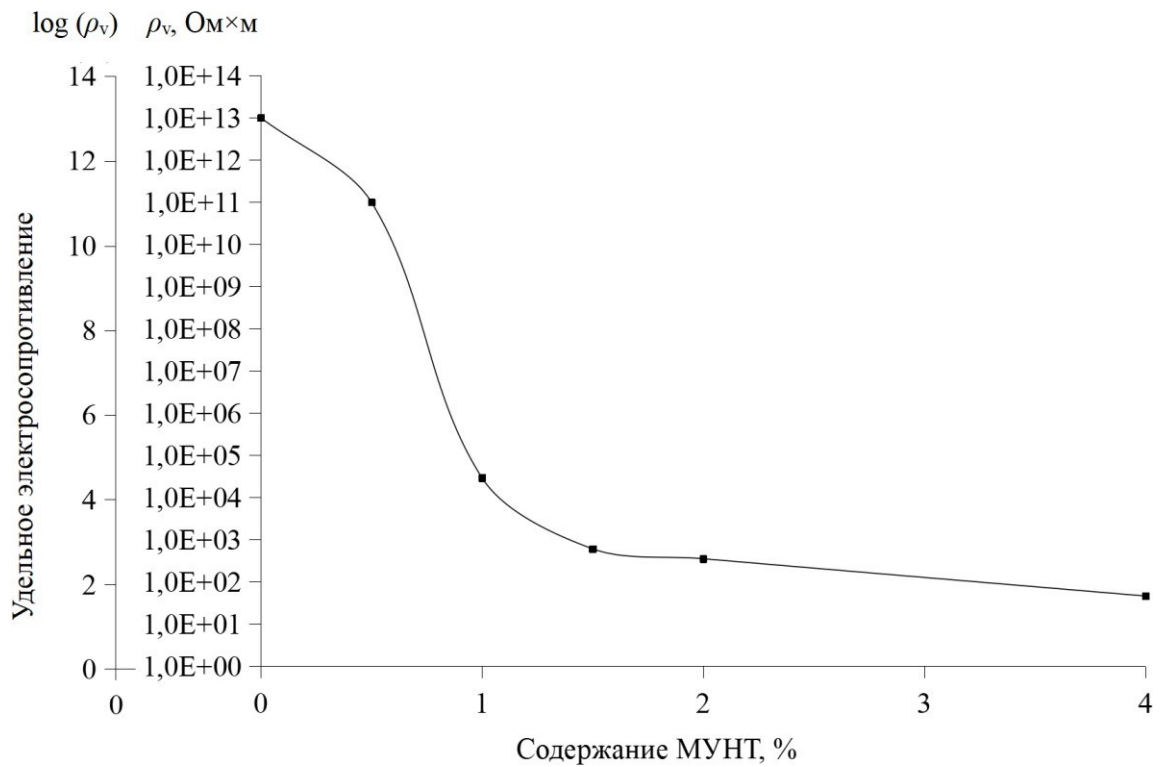
4.6 Влияние содержания углеродных наноструктур различного типа на электропроводящие свойства ПКМ

В результате поэтапных технологических операций был получен гибкий электропроводящий композит на основе ПДМС. Для ПДМС с ОУНТ порог перколяции находится в интервале от 0,05 до 0,3 масс. %, для ПДМС с МУНТ – от 1 до 1,5 масс.%, что подтверждается графическим отображением изменения

электросопротивления ρ_v образцов ПКМ от содержания соответствующих углеродных наноструктур (рисунок 4.9).



а



б

Рисунок 4.9 – Зависимость удельного электросопротивления образцов ПКМ от концентрации наполнителя ОУНТ(а) и МУНТ(б) в ПДМС

Высокое аспектное соотношение ОУНТ оказывает положительное влияние на формирование протяжённой сети УНТ. Поэтому добавление всего 0,05 масс.% ОУНТ приводит к созданию электропроводящего материала со электросопротивлением ρ_v , равным около 800 Ом·м.

В послеперколяционной зоне электропроводящие свойства материала обусловлены контактным сопротивлением УНТ, туннелированием электронов и перколяционными проводящими сетями УНТ. Дополнительно необходимо отметить, что вероятность формирования «перколяционного» кластера из УНТ с длиной 2 и 5 мкм при добавлении 1 масс.% равна 100% [158, с. 97]. В приведенной работе выполнен расчет вероятности формирования перколяционного кластера в зависимости от длины УНТ: от 2 до 5 мкм. Отмечено, что при длине УНТ, равной 2 и 5 мкм, достаточно концентрации 0,4 и 0,2 об.%, соответственно, для 100% вероятности формирования перколяционного кластера. Добавление 1 масс.% ОУНТ и МУНТ эквивалентно 0,7 и 0,47 об.%, соответственно.

На рисунке 4.10 показано снижение электросопротивления ПКМ при добавлении модификатора Matrix.

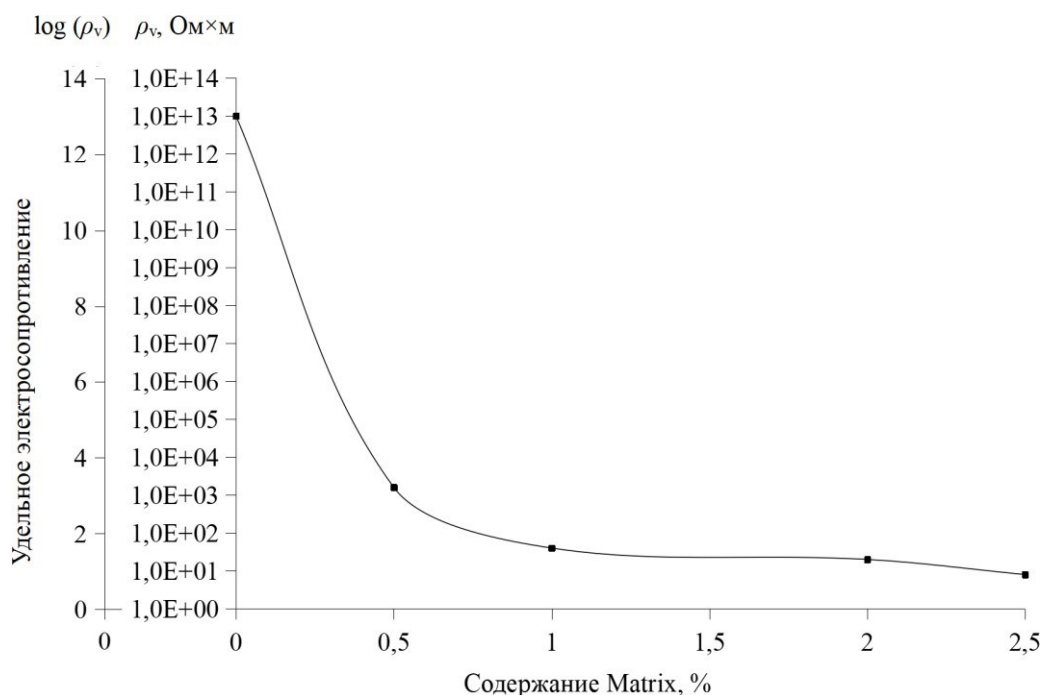


Рисунок 4.10 – Зависимость удельного электросопротивления образцов ПКМ от концентрации наполнителя Matrix в ПДМС

Установлено, что даже небольшое добавление наполнителя Matrix (0,5 %) в ПДМС значительно изменяет электросопротивление исходного полимера-диэлектрика (10^{13} Ом·м) и позволяет получить электропроводящий ПКМ со значением 1600 Ом·м.

Удельное электрическое сопротивление ρ_v полученных гибких электропроводящих полимерных образцов ПКМ представлено в таблице 4.2. При содержании 1 масс. % графена в ПДМС определено высокое электрическое сопротивление ρ_v , равное 10^{11} Ом·м. Добавления графена в количестве 1 масс. % недостаточно для объединения наночастиц в кластеры. При этом перколяционный кластер образован при введении 1 масс. % ОУНТ и Matrix, что подтверждается значениями электрического сопротивления ρ_v , равного 25 и 52 Ом·м, соответственно. Электропроводящими материалами являются образцы ПДМС, модифицированного 1 масс. % наполнителями: ОУНТ, МУНТ, Matrix, графен/ОУНТ и графен/МУНТ. Добавление 1 масс. % графена привело к созданию материала-диэлектрика.

Таблица 4.2 Удельное электрическое сопротивление ρ_v образцов ПКМ с содержанием углеродных наноструктур 1 масс. % в матрице ПДМС. Погрешность 5%.

Наименование	ПДМС исходный	ПДМС + ОУНТ	ПДМС + МУНТ	ПДМС + Matrix	ПДМС + графен	ПДМС + графен+ ОУНТ	ПДМС + графен+ МУНТ
ρ_v , Ом·м	10^{13}	25	$29,3 \cdot 10^3$	52	10^{11}	910	3804

Наиболее эффективными наполнителями для создания электропроводящего ПДМС являются ОУНТ и Matrix. Очевидно, это связано с образованием бо'льшего числа контактов проводящей сети, распределенных по объему диэлектрической матрицы, в сравнении с проводящей сетью, образованной МУНТ, графен/МУНТ и графен/ОУНТ. Вероятно, проводящая сеть, образованная 1 масс.% МУНТ, состоит из наименьшего числа контактов наполнителя. Также это подтверждается

образованием большого числа агломератов при распределении МУНТ в ПДМС (таблица 4.3).

Отдельно необходимо отметить электропроводящие свойства ПДМС, модифицированного гибридными углеродными наноструктурами. При добавлении 1 масс. % наполнителя графен/ОУНТ(50:50) получен ПКМ со значением ρ_v , равным 910 Ом·м; наряду с этим ПДМС/ОУНТ охарактеризован ρ_v , равным 25 Ом·м. Таким образом, логично сделать вывод об эффективности проводящей сети полученных ПКМ: кластеры, созданные графен и ОУНТ, и кластеры ОУНТ приводят к разнице электропроводящих свойств в один порядок. Очевидно, это связано с образованием дополнительных проводящих каналов между ОУНТ при введении графена в матрицу. Более того, использование совместной системы 0,5 масс.% графена и 0,5 масс.% ОУНТ привело к электропроводящей сети, отличной на один порядок от проводящей сети ОУНТ в количестве 1 масс.%.

Применение 1 масс. % наполнителя графен/МУНТ(50:50) для модификации ПДМС привело к значению ρ_v , равного 3804 Ом·м, что свидетельствует об увеличении электропроводящих свойств ПКМ в сравнении с ПДМС, модифицированного только МУНТ в количестве 1 масс. % на уровне $29,3 \cdot 10^3$ Ом·м.

Значение удельного электрического сопротивления определяет принадлежность материала к определенной группе: диэлектрические, антистатические, экранирующие или электропроводящие. На рисунке 4.11 представлена классификация материалов в зависимости от значения удельного электросопротивления. Электропроводящие свойства ПКМ определяют использование этих материалов в областях защиты от электростатического разряда [159], электромагнитного излучения и помех, а также в производстве датчиков различного назначения. Разработанный композит относится к группе электропроводящих материалов (с электросопротивлением ρ_v в диапазоне 10^{-1} - 10^5 Ом·м).

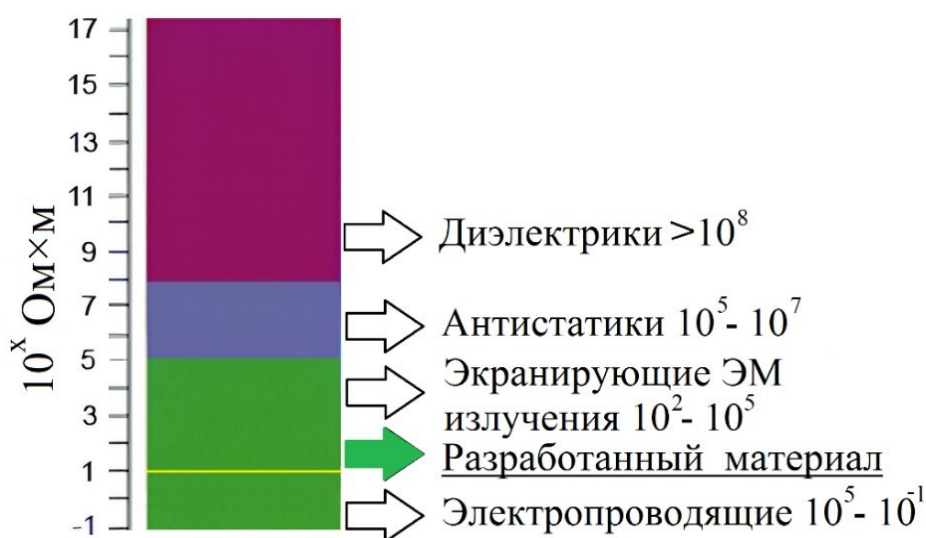


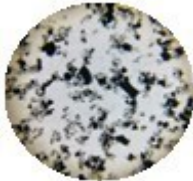
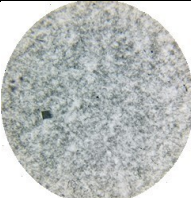
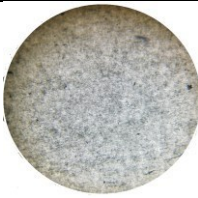
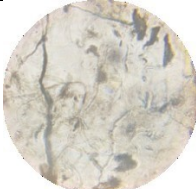
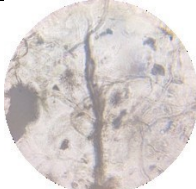
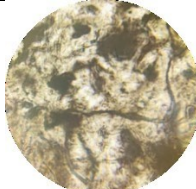
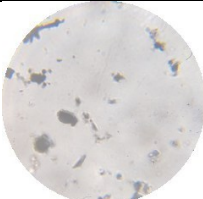
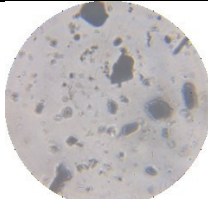
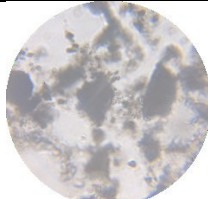
Рисунок 4.11 – Классификация материалов в зависимости от значения удельного электрического сопротивления (ρ_v) ПКМ [160]

4.7 Результаты исследования распределения углеродных наноструктур в ПДМС

Предварительная оценка распределения наноматериалов и определения образования агломератов в ПДМС дана методом оптической микроскопии. На микрофотографиях образцов ПДМС/МУНТ 0,5 масс.% визуализированы более крупные агломераты в сравнении с образцами ПДМС/ОУНТ 0,5 масс.% (таблица 4.3). Очевидно, что неравномерное распределение МУНТ в ПДМС приводит к низким электропроводящим свойствам ПКМ (рисунок 4.9).

Добавление Matrix в количестве 0,5 масс.% приводит к относительной равномерности распределения наполнителя в ПДМС. При этом наибольшее количество агломератов визуализировано в композите с содержанием 1 масс.% Matrix по сравнению с ПДМС с 1,5 и 2 масс.% Matrix. Выявлено, что наполнитель Matrix в количестве 0,5; 1,5; 2 масс.% распределен относительно равномерно, однако добавление Matrix в количестве 1 масс.% приводит к образованию агломератов.

Таблица 4.3 – Оптическая микроскопия образцов ПКМ при увеличении на 100х

Состав образцов	Содержание ОУНТ, масс.%			
	0,05	0,1	0,3	0,5
ПДМС/ОУНТ				
ПДМС/МУНТ	Содержание МУНТ, масс.%			
	0,5	1,5	2	4
				
ПДМС/Matrix	Содержание Matrix, масс.%			
	0,5	1	1,5	2
				
ПДМС/графен/ОУНТ	Содержание графен/ОУНТ, масс.%			
	0,3	0,5	1	
				
ПДМС/графен/МУНТ	Содержание графен/МУНТ, масс.%			
	0,3	0,5	1	
				

Применение гибридного наполнителя графен/ОУНТ в количестве 0,3; 0,5 и 1 масс.% приводит к образованию жгутов из УНТ. В случае создания композитов с гибридным наполнителем графен/МУНТ таких жгутов из УНТ не наблюдается. Вероятно, это объясняется тем, что Ван-дер-Ваальсовы силы в МУНТ слабее, чем в ОУНТ. Причины данного явления заключается в структурных различиях двух типов нанотрубок:

1. МУНТ состоят из нескольких слоев графена, что обуславливает создание жёсткой и объёмной углеродной наноструктуры, которая хуже деформируется, уменьшая площадь контакта между УНТ. В свою очередь, ОУНТ имеют один слой, что делает их гибкими и позволяет соединяться в жгуты, увеличивая площадь контакта.

2. Важным фактором является расстояние между нанотрубками. Большое количество слоев МУНТ (около 10-25) увеличивает диаметр трубки, что приводит к бóльшему среднему расстоянию между соседними УНТ. Поскольку Ван-дер-Ваальсовы силы ослабевают при увеличении расстояния, больший диаметр МУНТ в сравнении с ОУНТ снижает силу притяжения. В свою очередь, меньший диаметр ОУНТ (около 1,6 нм) увеличивает силу притяжения, что усиливает взаимодействие и приводит к образованию жгутов УНТ.

3. Одновременное добавление графена и ОУНТ в ПДМС приводит к увеличению площади контакта углеродных наноструктур вследствие возникновения дополнительных точек контакта между УНТ. Это повышает количество Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, что приводит к слипанию УНТ в жгуты при использовании совместной системы графена/ОУНТ (таблица 4.2).

4. Графен заполняет свободное пространство между ОУНТ, формируя проводящую сеть с более плотной упаковкой. Это сокращает среднее расстояние и уменьшает зазоры между поверхностями углеродных наноструктур, что приводит к возрастанию Ван-дер-Ваальсовых сил.

При добавлении исходных ОУНТ в ПДМС образование локальных зарядов вызывает электростатические отталкивания углеродных наноструктур, что приводит к равномерному распределению без образования жгутов УНТ. Визуализировано, что дополнительное введение графена уменьшает отталкивание ОУНТ и позволяет нанотрубкам сближаться.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПДМС

5.1 Оценка свойств ПКМ при деформации «нагружение-разгружение»

5.1.1 Результаты исследования механических свойств ПКМ

Учитывая, что традиционные тензорезисторы разрушаются при деформации свыше 5%, были определены прочностные свойства разработанных ПКМ (таблица 5.1). Однако ряд образцов (исходный ПДМС и ПДМС/ОУНТ) разрушались при растяжении на 50%, поэтому тензочувствительные свойства (GF) нанокомпозитов оценивались при растяжении до 25% (Рисунок 5.1).

Таблица 5.1 — Механические свойства ПКМ: характеристики напряжения и предела прочности ПКМ с содержанием нанонаполнителей 1 масс.%. в ПДМС

Материал	Напряжение при растяжении на 25%, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа
ПДМС исходный	0,13±0,01	0,16±0,01
ПДМС/ОУНТ 1 масс.%	0,30±0,01	0,36±0,02
ПДМС /Matrix 1 масс.%	0,16±0,01	0,45±0,02
ПДМС/МУНТ 1 масс.%	0,18±0,01	0,38±0,02

Установлено, что добавление всех типов углеродных наноструктур в ПДМС увеличивает предел прочности образцов материала при разрыве. Это можно объяснить армирующим действием анизотропных частиц, что согласуется с данными композитов на основе полипропилена, модифицированного углеродными наноструктурами [161]. Отмечено, что наибольшее значение предела прочности при растяжении достигается у образца ПДМС/Matrix и составляет около 0,45 МПа. В свою очередь, применение ОУНТ и МУНТ привело к практически одинаковому значению предела прочности образцов при разрыве.

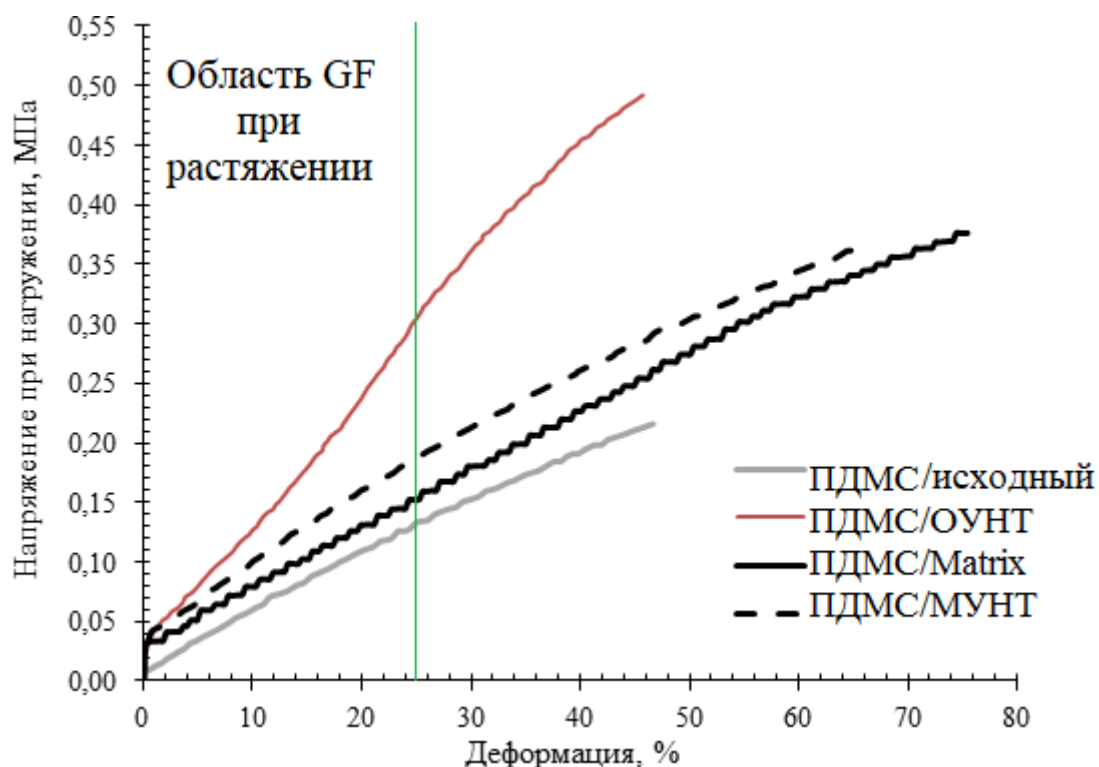


Рисунок 5.1 — Зависимость напряжения при разрыве от удлинения образцов ПКМ при содержании углеродных наноструктур в количестве 1 масс. %

Измеренная деформация при разрыве образца исходного ПДМС составляет 47% по сравнению с 75% для образца ПДМС/Matrix. Деформация менее 25% — это диапазон обратимых деформаций, при котором образец не разрушается. Исходя из полученных результатов, установлено, что образец ПДМС/Matrix показал самую высокую деформацию при разрыве, примерно до 75% на рисунке 5.1.

5.1.2 Результаты исследования тензочувствительных свойств ПКМ

При растяжении электрическое сопротивление ρ_v материала сенсора претерпевает изменение — так называемый тензорезистивный эффект, поэтому такой композит обладает тензочувствительными свойствами. Проводящая сеть углеродных наноструктур в ПДМС, которая изменяется при растяжении, является основным условием возникновения тензочувствительных свойств нанокомпозита.

В работе определено влияние разных типов углеродных наноструктур на

изменение электрического сопротивления нанокompозитов при деформации «нагружение-разгружение» на 25% на протяжении 30 циклов (рисунок 5.2). Отмечено, что образцы имеют довольно стабильные характеристики изменения сопротивления на всем диапазоне циклических деформаций.

Образцы ПКМ были изготовлены с содержанием 1 масс. % Matrix, ОУНТ и МУНТ для получения электропроводящего материала.

При этом темп роста сопротивления при растяжении отличается от темпа падения сопротивления при разгрузке. В образце с ОУНТ (рисунок 5.2а) сопротивление образца не изменяется от цикла к циклу, что связано с большим количеством нанотрубок и их однородным распределением по полимеру, которое обеспечивает множество цепей протекания, иначе говоря, высокое количество микросостояний, обеспечивающих электросопротивление материала.

В образце с МУНТ (рисунок 5.2б) наблюдается падение сопротивления в первые циклы нагружения, и после десятого цикла значения сопротивлений в процессе нагружения/разгрузки оно стабилизируется. На ветке разгрузки в образце появляется дополнительный зубец при падении сопротивления.

Отсутствие гистерезиса на графике зависимости нагружения от относительного удлинения указывает на отсутствие работы свободного объема, что говорит о конгруэнтном перестраивании нанотрубок внутри ПДМС в выбранном диапазоне нагрузок. Разный темп роста и падения сопротивления в обоих образцах указывает на смачивание матрицей нанотрубок. При размыкании цепей протекания углеродные нанотрубки разъединяются, из-за чего сопротивление композита растёт. Это происходит с одним темпом, а при восстановлении цепей протекания углеродным нанотрубкам нужно больше времени, чтобы восстановить цепи протекания. Скорее всего, это связано со смачиванием углеродных нанотрубок матрицей ПДМС. Нанотрубкам нужно продавить слой полимера, чтобы обратно соединиться в цепь протекания. Таким образом, темп падения сопротивления меньше, чем темп его роста.

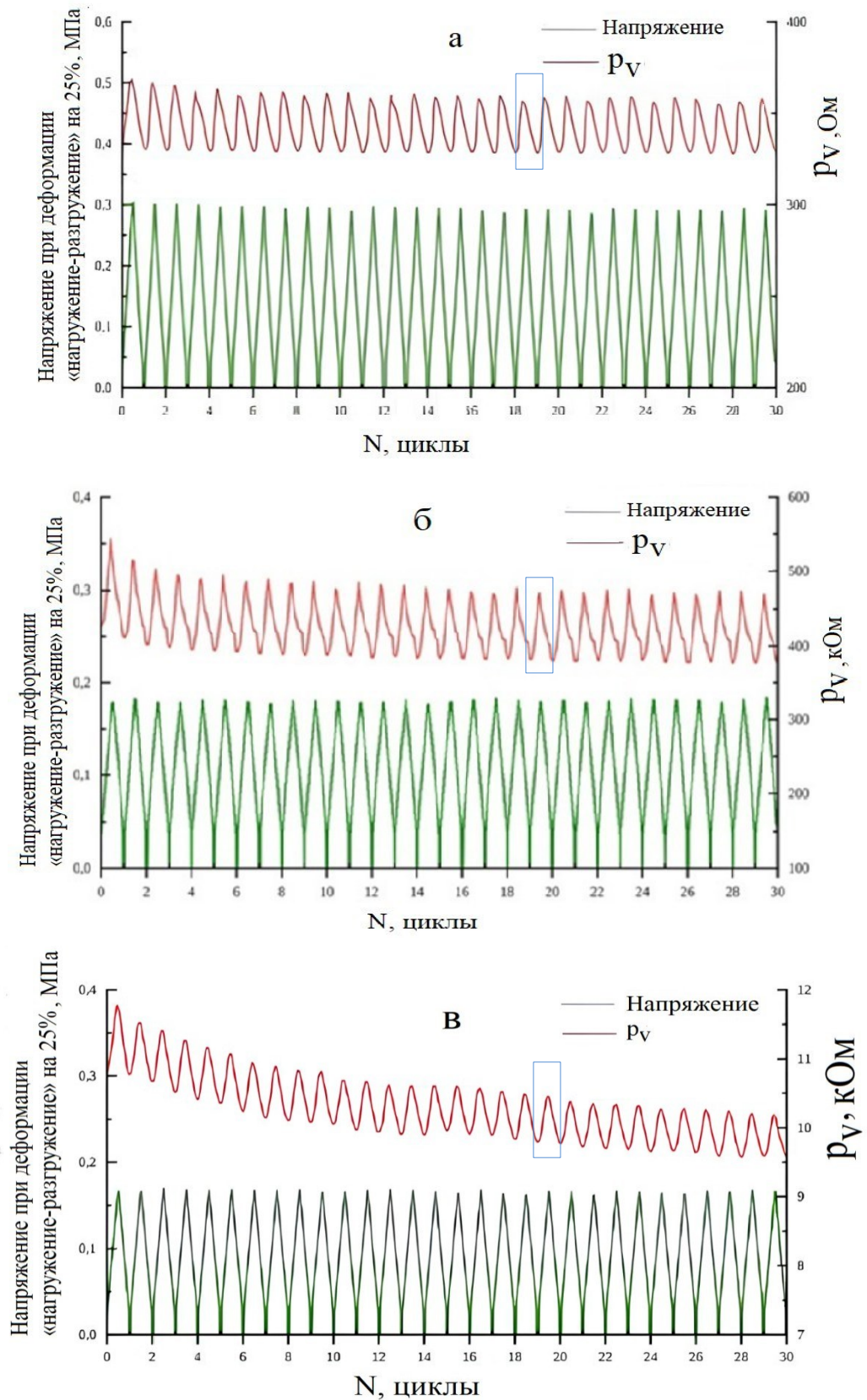


Рисунок 5.2 – Зависимость сопротивления и напряжения при циклической деформации для композитов с содержанием 1 масс.‰: ПДМС/ОУНТ (а), ПДМС/МУНТ (б), ПДМС/Matrix (в)

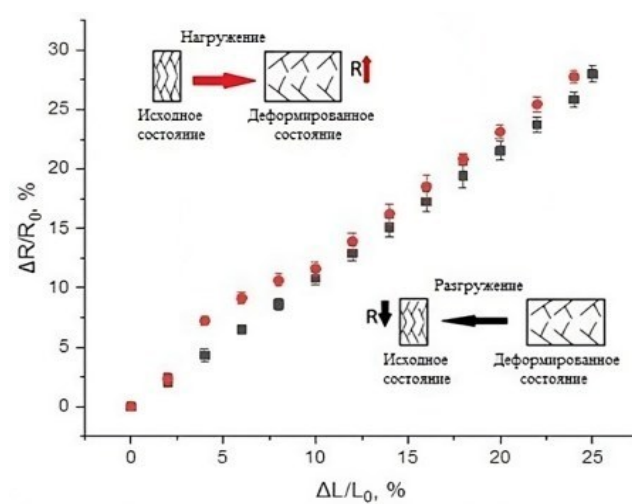
Следует также отметить отсутствие внутреннего трения в этих процессах,

т.к. не наблюдается никакого гистерезиса на кривых нагружения-разгружения (рисунки 5.3, 5.4). Наличие зубца на графике при падении сопротивления указывает на разный характер восстановления цепей протекания, не связанного с появлением внутреннего трения, т.к. оно бы проявилось в виде гистерезиса на кривых нагружения-разгружения. Скорее всего, это связано с установившейся неоднородностью распределения нанотрубок в полимере.

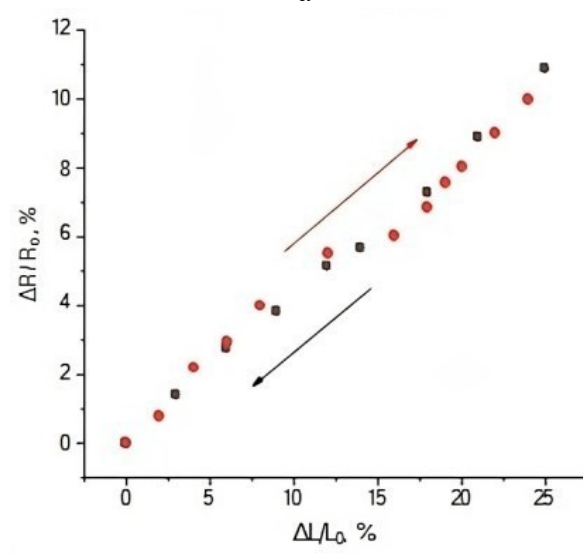
Начиная только с 20 цикла, был получен стабильный отклик на механическую нагрузку композита ПДМС/Matrix 1 масс.% (рисунок 5.2в). В работах [162-163] отмечено, что ПКМ необходимо подвергнуть предварительной деформации для стабилизации тензочувствительных характеристик материала.

Вероятность контакта и образования непрерывной сетки взаимодействия при равном содержании у нанотрубок выше, чем у других углеродных структур, таких как хорошо изученный технический углерод. Для получения устойчивого значения тензочувствительных характеристик композит необходимо подвергнуть предварительным деформациям не менее 10 циклов. Об этом явлении также свидетельствует (рисунок 5.2) характер кривой ρ_v – на начальных циклах идет равномерное снижение значений сопротивления при деформации и начального сопротивления при практически стабильном GF. Такой материал, ввиду стабильности значений GF, может быть полезен в качестве контактного датчика сигнальной цепи различных устройств. В связи с этим на рисунке 5.3 представлена зависимость относительного изменения сопротивления ($\Delta R/R_0$) от относительного удлинения ($\Delta L/L_0$) при растяжении на 25 % композита с содержанием 1 масс. % МУНТ и ОУНТ на примере 20 цикла (он показан прямоугольником на рисунке 5.2).

На рисунках 5.2., 5.3 приведены относительные изменения сопротивления в зависимости от относительного удлинения при растяжении на 25 %. Красным цветом выделено относительное изменение сопротивления, что соответствует состоянию при нагружении; черным цветом – относительное изменение сопротивления, которое соответствует состоянию при разгрузке.



а



б

Рисунок 5.3 – Зависимость $\Delta R/R_0$ от $\Delta L/L_0$ композита с содержанием 1 масс.% МУНТ (а) и ОУНТ (б) при нагружении-разгрузении

Отмечено, что относительное изменение сопротивления увеличивалось до значения 25 у композита с МУНТ. Это связано с тем, что контакты между МУНТ внутри композитов были разорваны во время растяжения в большем количестве, чем у композитов с ОУНТ, которые демонстрировали относительное изменение сопротивления у исходных ОУНТ 1% - 10 единиц, при Matrix 1% - 9 единиц.

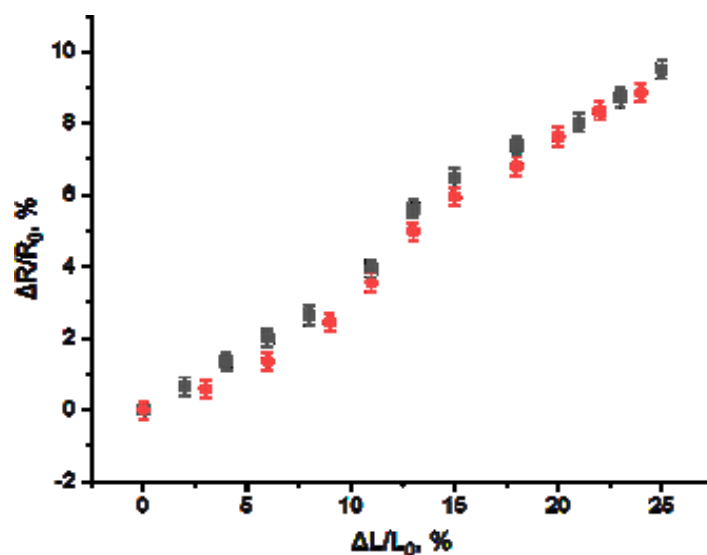


Рисунок 5.4 – Зависимость относительного изменения сопротивления от относительного удлинения при растяжении на 25 % композита ПДМС/Matrix 1 масс. %

Наиболее заметное снижение GF наблюдается у всех без исключения образцов на первых циклах деформации (рисунок 5.5).

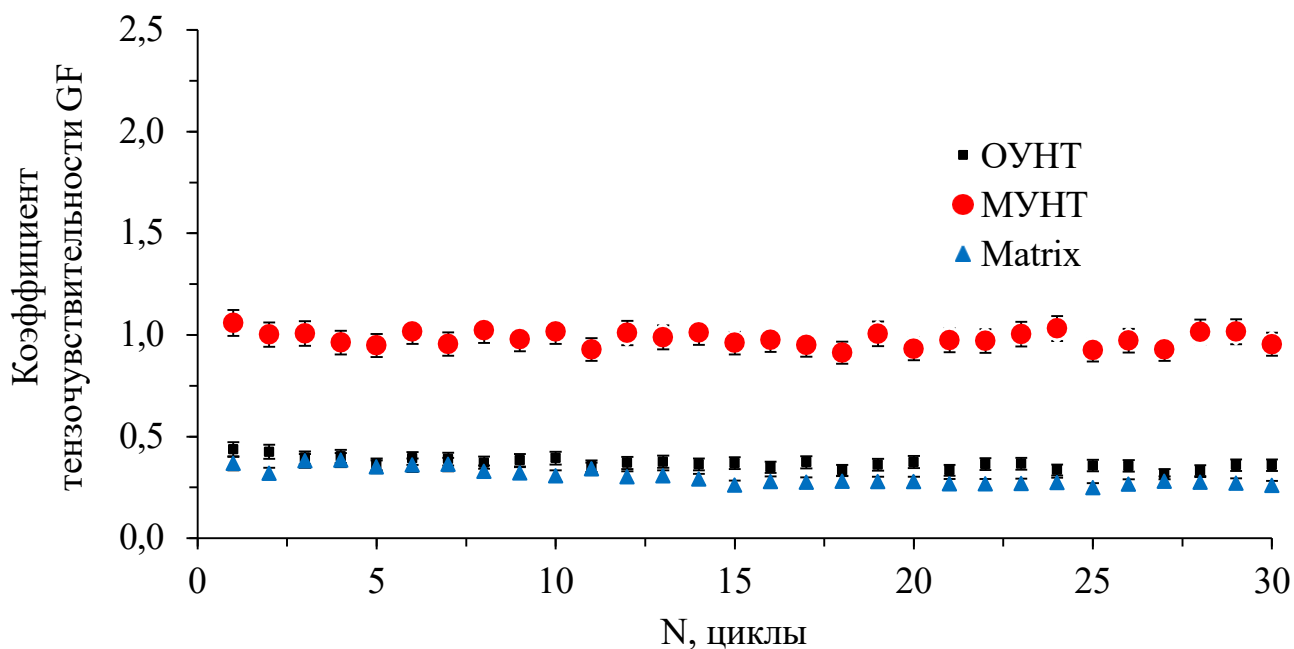


Рисунок 5.5 – Зависимость GF образцов ПКМ с содержанием углеродных наноструктур в количестве 1 масс. % от номера цикла. Погрешность 5%

Вероятно, вначале происходит разрушение агломератов наноматериала,

обеспечивающих повышенные электропроводящие свойства и распределение их остатков в объеме полимерной матрицы.

На рисунке 5.5 показано, что наибольшим значением GF (около 1) из испытанных в данном диапазоне деформаций образцов обладает ПКМ, содержащий в качестве электропроводящей добавки МУНТ. При этом композиты с ОУНТ показывают значение GF значительно ниже: около 0,3. По всей видимости, это можно связать с наиболее равномерным распределением ОУНТ в материале с образованием электропроводящих структур, находящихся на равноудаленном расстоянии друг от друга на всем этапе деформации. Это может объясняться построением разного типа структур ПДМС+МУНТ и ПДМС+ОУНТ согласно моделям дисперсно-наполненных структур Де Жена-Шкловского и И. Д. Симонова-Емельянова из-за разного количества МУНТ и ОУНТ. При равной массовой доле добавки МУНТ имеет очевидно меньшее число нанотрубок, чем ОУНТ. GF для образцов композита с разным типом УНТ (рисунок 5.4) составил около 0,35 и 1 для ОУНТ и МУНТ, соответственно.

Причина увеличения электропроводимости композитов заключается в равномерном распределении УНТ, обладающих большой удельной поверхностью за счёт диссипативных сил, возникающих в процессе нагружения-разгрузки образца.

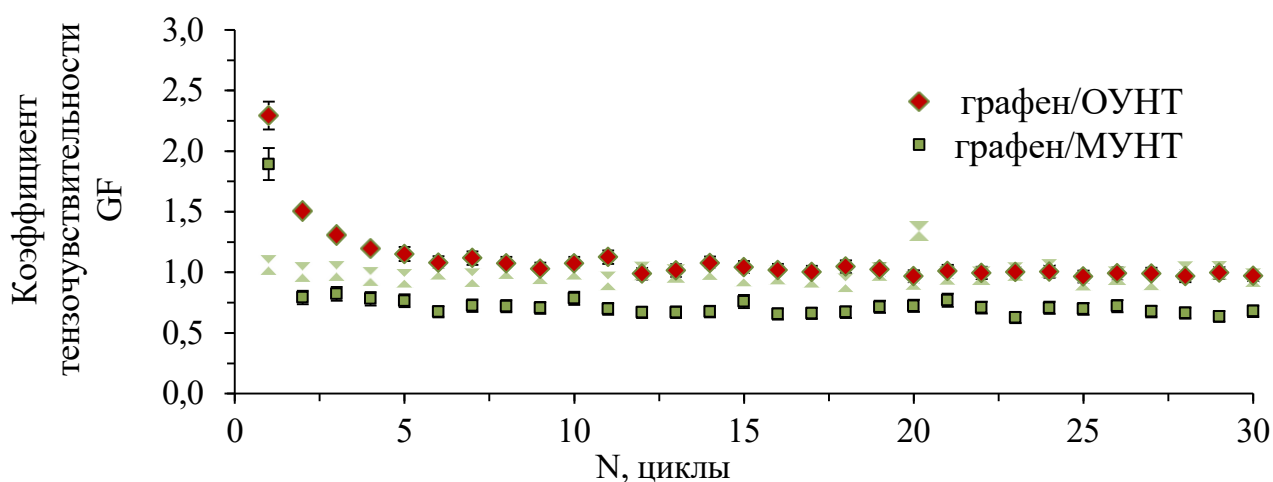


Рисунок 5.6 – Зависимость GF от количества циклов «нагружение-разгрузка» материалов с гибридными углеродными наполнителями.

Погрешность 5%

Таким образом, можно предположить, что в результате перехода системы в неравновесное состояние под воздействием циклической деформации практически не выделяется энергия, что приводит к минимальным гистерезисным потерям, вследствие чего образец может подвергаться гораздо большему числу циклов деформации без потери упругих свойств. Даже при изначально неоднородном распределении наполнителя циклическое воздействие на материал приводит к повышению однородности. Таким образом, диссипативные силы позволяют увеличить однородность распределения добавки углеродных нанотрубок. Наиболее заметное снижение GF наблюдается у всех образцов на первых циклах деформации. Это можно объяснить разрушением агломератов материала на первых циклах деформации, обеспечивающих повышенные электропроводящие свойства и распределение их остатков в объеме полимерной матрицы. Такой материал, ввиду стабильности значений GF, может быть полезен в качестве контактного датчика сигнальной цепи различных устройств.

5.2 Оценка свойств ПКМ в режиме «изгибающие напряжения»

5.2.1 Технология получения волокнистого ПКМ с заданными функциональными характеристиками

В ряде задач промышленности необходим гибкий тензочувствительный материал с увеличенным сроком эксплуатации, что создает потребность в разработке упрочненного композита с использованием волокнистого армирующего материала. При создании качественного композита основной вклад вносит хорошее межфазное взаимодействие между матрицей и волокнистым наполнителем. Для проникновения матрицы в межфиламентное пространство необходимы хорошие смачиваемость и адгезия волокна.

При создании качественного монолитного ПКМ основной вклад вносит хорошее межфазное взаимодействие между волокнистым наполнителем и матрицей. Так, для проникновения матрицы в межфиламентное пространство

необходимы хорошие смачиваемость и адгезия волокна [164-167]. Улучшение этих параметров достигается путем специальной обработки волокнистой поверхности. Использование волокнистого наполнителя с классическими аппретами эпоксидной природы для создания прочного ПКМ на основе ПДМС не представляется возможным из-за отсутствия взаимодействия между функциональными группами такого аппрета и компонентов ПДМС. Исследователи использовали обработку поверхности волокнистого наполнителя с целью увеличения количества поверхностных функциональных групп и улучшения взаимодействия между волокнистым наполнителем и матрицей, с применением методов окисления [165], электрохимического метода [166].

Основной недостаток этих методов заключается в сложности их внедрения в производство для предприятий, не обладающих необходимым оборудованием. В данной работе применен иной способ подготовки волокнистого наполнителя при изготовлении ПКМ на основе кремнийорганических связующих (в частности, ПДМС) для улучшения адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем.

Эффективным способом повышения адгезионной прочности является аппретирование волокнистого наполнителя [167] для увеличения числа полярных групп на его поверхности, способных если не к химическому, то к взаимодействию со связующим за счет межмолекулярных сил притяжения. Для лучшего адгезионного взаимодействия между волокнистым наполнителем и кремнийорганическим связующим необходимо использование силановых аппретов [168-169]. Функционализация поверхности силановыми соединениями чаще всего используется при производстве стекловолокна для получения высокоэффективных композитов, армированных стекловолокном. Учитывая вышеизложенное, решением данной проблемы может стать предварительная обработка углеродных тканей модификатором поверхности, обладающей функциональными группами, которые способны создавать с кремнийорганическими матрицами прочную сшитую структуру.

Для создания прочной сшитой структуры был проведен подбор модификатора поверхности. Модификатор поверхности должен обладать функциональными группами, часть из которых способна вступать в химическое взаимодействие с аппретом волокнистого наполнителя, а другая часть - контактировать с функциональными группами кремнийорганических матриц. Указанным критериям соответствует модификатор - γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС).

АПТЭС является бифункциональным аппретом, применяется для обеспечения прочных связей между неорганическими волокнистыми наполнителями и органическими полимерами. Первичная аминогруппа взаимодействует с термореактивными, термопластичными и эластомерными связующими (ПДМС). Принципиальная схема реакции силанового аппрета на поверхности волокнистого наполнителя (углеродной ткани Аспро А-60) представлена на рисунке 5.6.

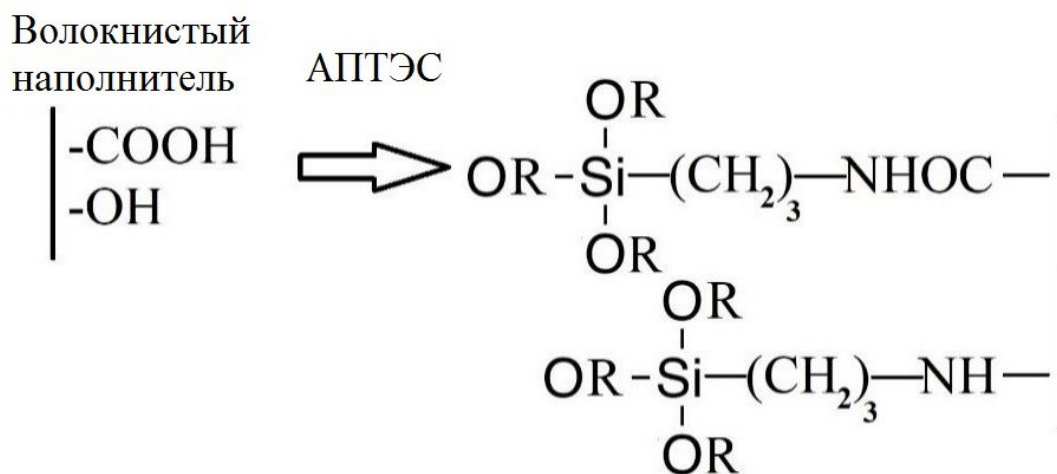


Рисунок 5.6 — Принципиальная схема реакции силанового аппрета на поверхности волокнистого наполнителя (углеродной ткани)

Предварительная обработка волокнистого наполнителя АПТЭС позволяет кремнийорганической матрице создавать химически сшитую структуру с аппретом волокнистого наполнителя (рисунок 5.7). Кремнийсодержащая часть молекулы матрицы обеспечивает прочное связывание с силановым аппретом.

Образование химических связей между аппретом и силиконом позволит создать упрочненный электропроводящий элемент из ПКМ на основе электропроводящей матрицы и волокнистого наполнителя. Улучшение этих параметров было достигнуто путем модификации волокнистой поверхности с применением - γ-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС).

Волокнистый наполнитель

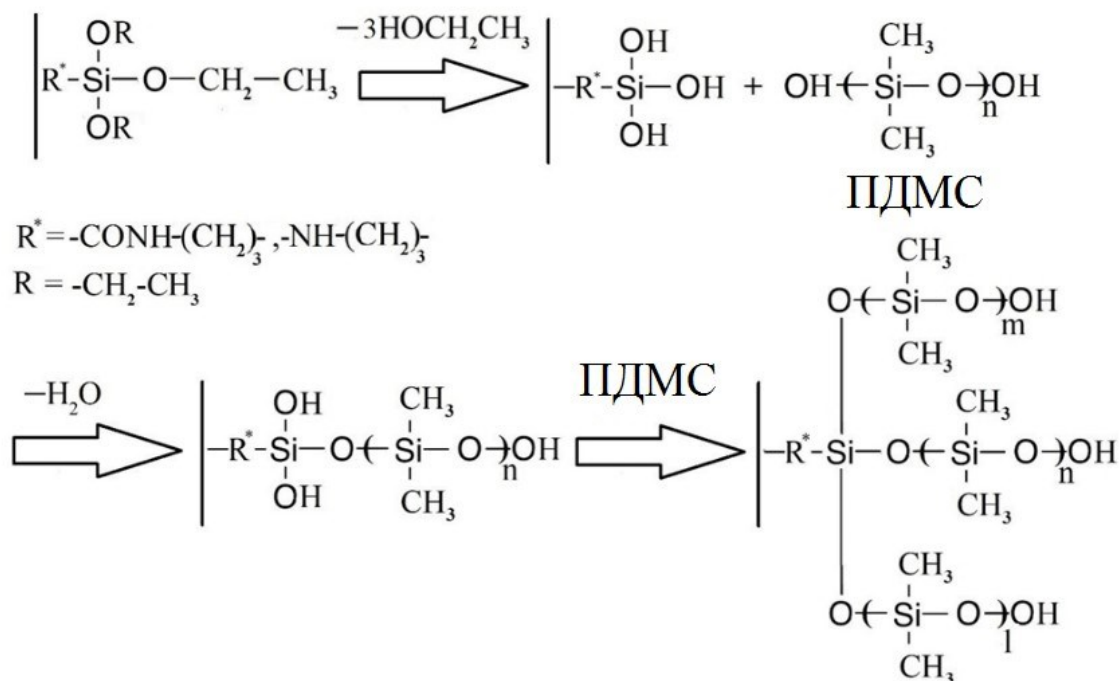


Рисунок 5.7 —Схема реакции между предварительно обработанным волокнистым наполнителем (углеродной ткани Аспро А-60) и ПДМС

По результатам микроскопии видно, что в образце без предварительной обработки поверхности (рисунок 5.8а) наблюдаются пустоты между волокнистым наполнителем и матрицей. После обработки волокнистого наполнителя модификатором (рисунок 5.8б) пустоты отсутствуют, что обеспечивает создание монолитного композиционного материала вследствие повышения смачиваемости и адгезии между волокнистым наполнителем и матрицей.

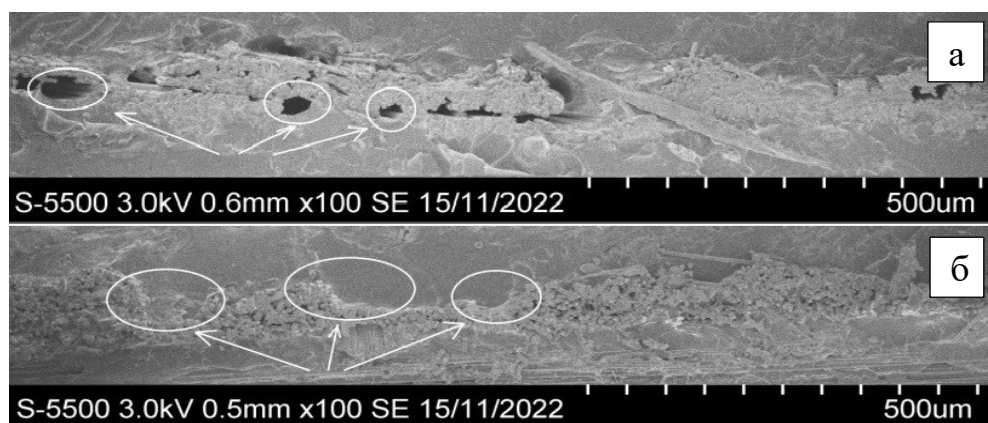


Рисунок 5.8 — СЭМ-изображения арм/ПКМ до (а) и после (б) модификации

На рисунке 5.9 представлена технология получения монолитного ПКМ, состоящая из двух этапов:

1. Предварительная обработка волокнистого наполнителя 10 %-ным раствором АПТЭС;
2. Последовательное механическое и ультразвуковое перемешивание композиции ПДМС/углеродные наноструктуры. Дегазация композиции до пропитки обработанного волокнистого наполнителя. Выдержка заготовок в течение 30 мин при температуре 120° градусов.

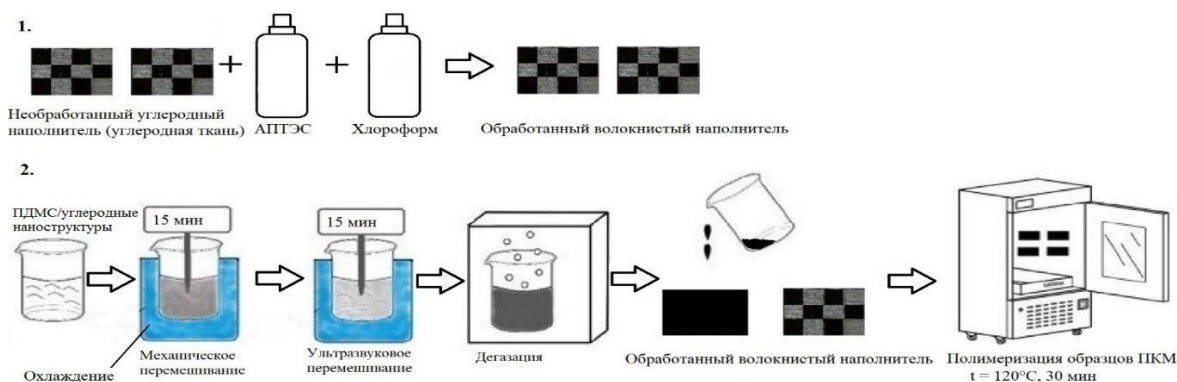


Рисунок 5.9 — Технологическая схема изготовления гибкого тензорезистивного элемента из нанокomпозиционного материала

Установлено, что концентрация раствора АПТЭС, нанесенного на волокнистый наполнитель, оказывает незначительное влияние на значения удельной электропроводности образцов (рисунок 5.10).

Таким образом, обработка поверхности армирующей углеткани позволяет получить упрочненный электропроводящий наноккомпозит без оказания влияния на основную функциональную характеристику. Упрочнение позволит повысить эксплуатационные характеристики электропроводящего материала, однако применение такого материала в качестве тензочувствительного возможно только при небольших упругих деформациях (при удлинении до 5 %).

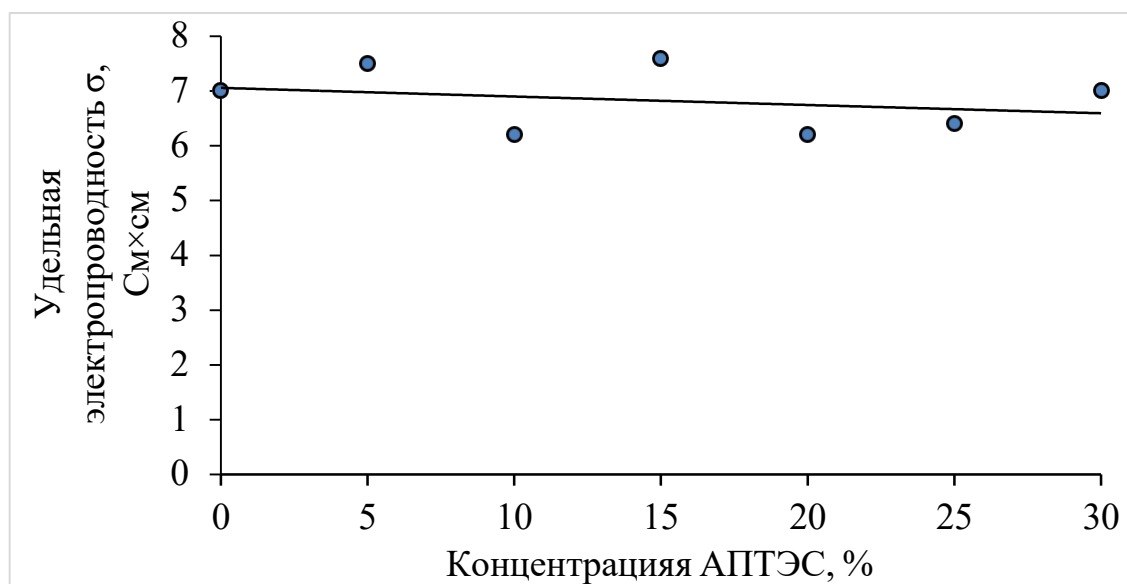


Рисунок 5.10 – Зависимость удельной электропроводности образцов арм/ПКМ от концентрации раствора АПТЭС

Испытания образцов упрочненного композита на тензочувствительность проводили при деформации «изгибающие напряжения», т.к. в данном случае удлинение будет небольшое и целесообразно использовать данный материал для диагностики геометрии положения через проявление тензорезистивного эффекта. Мембраны рефлектора космического аппарата требуют постоянной диагностики состояния конструкции в раскрытом и сложенном положении. Изгибающие напряжения вокруг цилиндрического стержня имитирует сложенное положение мембраны рефлектора, поэтому исследование тензочувствительных свойств упрочненного композита было осуществлено по схеме на рисунке 5.11.

Тензочувствительность образца ПКМ при деформации «изгибающие напряжения» определялась при помощи цилиндрического стержня диаметром 32

мм.

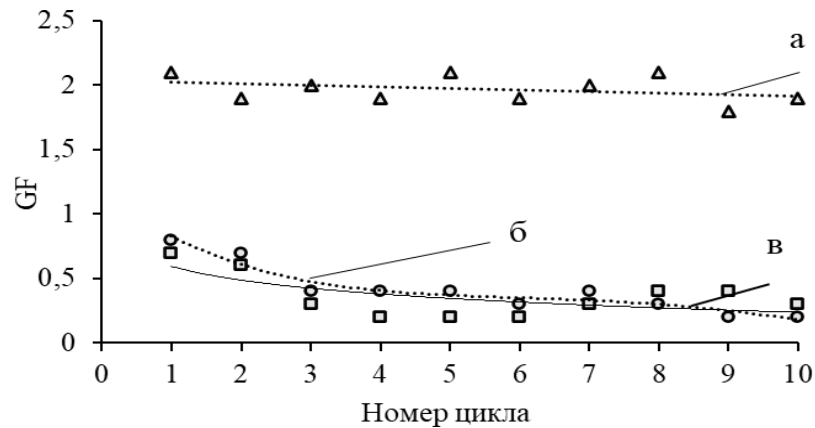


Рисунок 5.11 — Циклическое изменение GF композита при деформации «изгибающие напряжения» на цилиндрическом стержне диаметром 32 мм ПКМ с содержанием Matrix в масс. %: 0,5 (линия а); 1 (линия б); 2 (линия в)

При сгибе (растяжении) субструктура ПКМ становится разреженной, при сжатии — уплотненной, что обуславливает проявление тензочувствительных свойств композита. Тензочувствительные свойства ПКМ напрямую зависят от содержания мастербатча Matrix, который был применен в количестве 0,5; 1, 2 масс.%. Отмечается, что при самой низкой концентрации GF более стабилен на протяжении 10 циклов и его значения выше (около 2), чем у других образцов (Рисунок 5.11). У композитов с более высоким содержанием Matrix (1 и 2 масс. %) тензочувствительность имеет другой характер изменения: на начальных этапах деформации отмечено снижение значений GF, которые после 4 цикла стабилизируются.

Практическая применимость проведенных исследований нашла отражение при разработке программного обеспечения для блоков сенсорной системы, устанавливаемых на плети железнодорожных путей и обеспечивающих мониторинг напряженно-деформированного состояния и передачи данных на сервер. При работе в штатном режиме программа циклически опрашивает тензодатчики и датчики температуры, осуществляет пересчет в усилие, действующее на рельс, сравнивает с допустимыми значениями и передает по сети GSM через протокол GPRS на сервер. При возникновении рисков разрушения ж/д полотна формирует сигнал опасности и

транслирует значение параметров в реальном времени для принятия оперативных действий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан двухстадийный способ диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС. Предложенный способ, заключающийся в их механическом перемешивании в течение 15 мин при скорости вращения диспергатора 8000 об/мин, затем ультразвуковое перемешивание в течение 15 мин на частоте 22,5 кГц, обеспечивает получение композита с высоким значением электропроводности. Установлено, что разработанный способ обеспечивает увеличение электропроводности материала в 7 раз в сравнении с композитом, созданным одностадийным ультразвуковым способом диспергирования углеродных наноструктур в ПДМС.

2. Выявлены закономерности изменения реологических свойств системы «полимер/наполнитель»: добавление одностенных углеродных нанотрубок, обладающих большей удельной поверхностью (462 м²/г) по сравнению с многостенными углеродными нанотрубками (314 м²/г), приводит к высокой динамической вязкости наполненной композиции, сокращая количество технологических способов переработки при получении материала.

3. Выявлены закономерности изменения электропроводящих свойств от концентрации и типа углеродных наноструктур. Определена зона перколяционного перехода образцов композита: для ПДМС с одностенными нанотрубками (ОУНТ) порог перколяции находится в интервале от 0,05 до 0,30 масс. %, для ПДМС с многостенными нанотрубками (МУНТ) – от 1,0 до 1,5 масс.%. При этом использование одностенных углеродных нанотрубок в количестве 0,5 масс.% снижает удельное электросопротивление композита на основе ПДМС на 12 порядков, повышая электропроводящие свойства композита по сравнению с исходным материалом.

4. Выявлены закономерности изменения механических свойств от типа углеродных наноструктур. Показано, что предел прочности при разрыве увеличивается у ПДМС, модифицированного 1 масс.% одностенных нанотрубок –

на 225%; 1 масс.% многостенных нанотрубок – на 238%; 1 масс.% мастербатча на основе одностенных нанотрубок – на 281% в сравнении с исходным материалом.

5. Разработаны оригинальные методики определения коэффициента тензочувствительности композитов на основе ПДМС, позволившие исследовать в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» при больших упругих деформациях до 25% и в режиме изгибающих напряжений. Оригинальность методик и определения коэффициента тензочувствительности нанокомпозитов в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» заключается в специальном зажимном креплении, которые были напечатаны на 3D-принтере из пластика PETG и выступали в качестве диэлектрика. Дополнительно на них установлены контактные площадки из текстолита, покрытого медной фольгой, обеспечивающего возможность припаивания контактов измерительной системы. Оригинальность методики определения коэффициента тензочувствительности нанокомпозитов в режиме изгибающих напряжений заключается в том, что установка позволяет фиксировать образец на цилиндрическом стержне и в момент фиксации измерять электросопротивление. Для определения коэффициента тензочувствительности нанокомпозита предложена новая формула, учитывающая толщину образца и диаметр цилиндрического стержня, вокруг которого осуществлены изгибающие напряжения.

6. Выявлены закономерности изменения тензочувствительных свойств композитов на основе ПДМС от типа углеродных наноструктур. Добавление 1 масс.% углеродных нанотрубок при изготовлении тензочувствительного композита приводит к обеспечению значения коэффициента тензочувствительности в режиме циклической деформации «нагружение-разгружение» около 0,4 и 1,0 для ОУНТ и МУНТ, соответственно. Показано, что в режиме изгибающих напряжений добавление 0,5 масс.% углеродных нанотрубок для получения тензочувствительного композита, модифицированного мастербатчем, обеспечивает значение коэффициента тензочувствительности около 2.

7. Впервые изготовлены элементы на основе разработанных материалов на основе ПДМС, модифицированного углеродными наноструктурами, сенсорной системы мониторинга напряженно-деформированного состояния конструкций рельсовых плетей. Разработанный материал в качестве тензочувствительного элемента цифровой сенсорной системы для мониторинга напряженно-деформированного состояния конструкций прошел промышленные испытания в Красноярском отделении ОАО «РЖД».

8. Установлено, что при оценке деформации конструкций в режиме циклических деформаций «нагружение-разгружение» наиболее эффективно применение тензочувствительного композита на основе ПДМС, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками в количестве 1,0 масс.%, с наибольшим коэффициентом тензочувствительности, равным единице; в режиме изгибающих напряжений композита на основе ПДМС, модифицированного мастербатчем в количестве 0,5 масс.%, обеспечивающим коэффициент тензочувствительности, равный двум.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ρ_v – удельное объемное электрическое сопротивление;

S_{BET} – удельная поверхность;

$\rho_{нас}$ – насыпная плотность;

$\mu_{25^\circ C}$ – динамическая вязкость;

УНТ – углеродные нанотрубки;

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки;

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

ПМ – полимерный материал;

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ПДМС – полидиметилсилоксан;

GF – коэффициент тензочувствительности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 34100.1-2017/ISO/IEC Guide 98-1:2009. Межгосударственный стандарт. Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения (введен в действие Приказом Росстандарта от 12.09.2017 N 1064-ст) – М. : Стандартинформ, 2018. – 30 с.
2. Min, C. The electrical properties and conducting mechanisms of carbon nanotube/polymer nanocomposites: A review / C. Min, X. Shen, Z. Shi et al. // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2010. – Vol. 49. – P. 1172-1181.
3. Kuznetsov, V. A. Electron transport mechanism in composites based on polybenzimidazole matrix with graphite nanoparticles / V. A. Kuznetsov, A. N. Lavrov, B. C. Kholkhoev et al. // Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences). – 2020. – Vol. 55. – P. 57-62.
4. Mitchell, R. R. A technique for spatially-resolved contact resistance-free electrical conductivity measurements of aligned-carbon nanotube/polymer nanocomposites / R. R. Mitchell, N. Yamamoto, H. Cebeci et al. // Composites science and technology. – 2013. – Vol. 74. – P. 205-210.
5. Tersoff J. Contact resistance of carbon nanotubes // Applied Physics Letters. – 1999. – Vol. 74. – P. 2122-2124.
6. Prabhakar, R. Tunneling-limited thermoelectric transport in carbon nanotube networks embedded in poly (dimethylsiloxane) elastomer / R. Prabhakar, M. S. Hossain, W. Zheng et al. // ACS Applied Energy Materials. – 2019. – Vol. 2. – P. 2419-2426.
7. Li, Y. Electrical characterization of flexible CNT/polydimethylsiloxane composite films with finite thickness / Y. Li, A. Song, W. Qiu et al. // Carbon. – 2019. – Vol. 154. – P. 439-447.
8. Wang, L. Explanation of main tunneling mechanism in electrical conductivity of polymer/carbon nanotubes nanocomposites by interphase percolation / L. Wang, W. Peng, M. Sarafbidabad et al. // Polymer Bulletin. – 2019. – Vol. 76. – P. 5717-5731.
9. Hu, N. Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite

strain sensor / N. Hu, Y. Karube, C.Yant et al. // *Acta materialia*. – 2008. – T. 56. – P. 2929-2936.

10. Celzard, A. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler / A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze et al. // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 53. – P. 6209.

11. Shklovskii, B. I. Electronic properties of doped semiconductors / B.I. Shklovskii, A.L. Efros // Springer, N.Y. – 1984. – P. 388.

12. Broadbent, S. R. Percolation processes: I. Crystals and mazes / S. R. Broadbent, J. M. Hammersley // *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. – Cambridge University Press, 1957. – Vol. 53. – P. 629-641.

13. Hammersley, J. M. First-passage percolation // *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*. – 1966. – P. 491-496.

14. Yildiz, O. Microporous vertically aligned CNT nanocomposites with tunable properties for use in flexible heat sinks et al. / O. Yildiz, M. M. Lubna, Ramesh, V. P. et al. // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2022. – Vol. 7.

15. de Rijk, T. M. Unidirectional Electron-Tunnelling Flexible PDMS Strain Sensor with Aligned Carbon Nanotubes / T. M. de Rijk, S. Schewzow, A. Schander et al. // *Sensors*. – 2023. – Vol. 23.

16. Shiyanova K. A. Effect of reduced graphene oxide, multi-walled carbon nanotubes and their mixtures on the electrical conductivity and mechanical properties of a polymer composite with a segregated structure / K. A. Shiyanova, M. V. Gudkov, M. K. Torkunov et al. // *Journal of Composite Materials*. – 2023. – Vol. 57. – P. 111-119.

17. Liu, S. Lightweight high-performance carbon-polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding / S. Liu, S. Qin, Y. Jiang et al. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2021. – Vol. 145. – P. 106376.

18. Niu, Y. F. Improving resistance–strain effects of conductive polymer composites modified by multiscale fillers: Short carbon fiber and carbon nanotube / Y. F. Niu, Y. X. Zhang, J. W. Yao et al. // *Polymer Composites*. – 2024. – Vol. 45. – P. 5839-5852.

19. Su, L. Robust orientation-3D conductive network enabled high-

performance flexible sensor for traffic monitoring: Role of surface functionalization on self-assembled microspheres arrays / L. Su, M. Liang, J. Wang et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 468.

20. Da, Y. Development of carbon nanotubes–graphene–polydimethylsiloxane composite film with excellent electrothermal performance / Y. Da, Y. Wang, H. Dong et al. // *Energies*. – 2023. – Vol. 17. – P. 46.

21. Chowdhury, S. Poly dimethylsiloxane/carbon nanofiber nanocomposites: Fabrication and characterization of electrical and thermal properties / S. Chowdhury, M. Olima, Y. Liu et al. // *International Journal of Smart and Nano Materials*. – 2016. – Vol. 7. – P. 236-247.

22. Min C. The Electrical Properties and Conducting Mechanisms of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites: A Review / C. Min, X. Shen, Z. Shi, L. Chen, Z. Xu et al. // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. — 2010. — Vol. 49, No. 12. — P. 1172–1181.

23. Jung S. Modeling electrical percolation to optimize the electromechanical properties of CNT/polymer composites in highly stretchable fiber strain sensors / S. Jung, H.W. Choi, F.C. Mocanu et al. // *Scientific reports*. — 2019. — Vol. 9(1).

24. Tashkinov M.A. Modeling the Effective Conductive Properties of Polymer Nanocomposites with a Random Arrangement of Graphene Oxide Particles / M.A. Tashkinov, A.D. Dobryднева, V.P. Matveenko et al. // *PNRPU Mechanics Bulletin*. — 2021. — Vol. 2. — P. 167-180.

25. Sun B. A strain-resistant flexible thermistor sensor array based on CNT/MXene hybrid materials for lithium-ion battery and human temperature monitoring / B. Sun, G. Xu, X. Ji et al. // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2024. — Vol. 368. — P. 115059.

26. Jung Y. Highly Sensitive Soft Pressure Sensors for Wearable Applications Based on Composite Films with Curved 3D Carbon Nanotube Structures / Y. Jung, J. Gu, J. Yeo et al. // *Small*. — 2024. — Vol. 20(2). — P. 2303981.

27. Golovakhin V. Conductive polymer-multi-walled carbon nanotube composites for gas sensors and supercapacitors / V. Golovakhin, V.I. Litvinova, A.

Manakhov et al. // *Materials Today Communications*. — 2024. — Vol. 39. — P. 109163.

28. Bulmer J.S. A meta-analysis of conductive and strong carbon nanotube materials / J.S. Bulmer, A. Kaniyoor, J.A. Elliott et al. // *Advanced Materials*. — 2021. — Vol. 33(36). — P. 2008432.

29. Coleman J.N. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite / J.N. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton et al. // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58(12). — P. R7492. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.R7492

30. Grunlan J.C. Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold / J.C. Grunlan, A.R. Mehrabi, M.V. Bannon et al. // *Advanced Materials*. — 2004. — Vol. 16(2). — P. 150-153. DOI: 10.1002/adma.200305409

31. Elaskalany M. Effect of carbon nanotube type and length on the electrical conductivity of carbon nanotube polymer nanocomposites / M. Elaskalany, K. Behdinan // *Materials Research Express*. — 2023. — Vol. 10(10). — P. 105010. DOI: 10.1088/2053-1591/ad0440

32. Kilbride B.E. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films / B.E. Kilbride, J.N. Coleman, J. Fraysse et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 92(7). — P. 4024-4030. DOI: 10.1063/1.1506397

33. Ramasubramaniam R. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications / R. Ramasubramaniam, J. Chen, H.Y. Liu // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83. — P. 2928-2930. DOI: 10.1063/1.1616976

34. Ahmad K. Electrical conductivity and dielectric properties of multi-walled carbon nanotube and alumina composites / K. Ahmad, W. Pan, S.L. Shi // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89. — P. 133122. DOI: 10.1063/1.2357920

35. Stadermann M. Nanoscale study of conduction through carbon nanotube networks / M. Stadermann, S.J. Papadakis, M.R. Falvo et al. // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69(20). — P. 201402. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.201402.

36. Lee Y. Opportunities for Nanomaterials in Stretchable and Free-Form Displays / Y. Lee, W. Guan, E.Y. Hsieh et al. // *Small Science*. — 2024. — Vol. 4(3). — P. 2300143. DOI: 10.1002/smssc.202300143.
37. Li C. Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites / C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91(22). DOI: 10.1063/1.2819690.
38. Moghaddam H.K. Application of carbon nanotubes (CNT) on the computer science and electrical engineering: A review / H.K. Moghaddam, M.R. Maraki, A. Rajaei // *International Journal of Reconfigurable and Embedded Systems*. — 2020. — Vol. 9(1). — P. 61. DOI: 10.11591/ijres.v9.i1.pp61-82.
39. Buldum A. Contact resistance between carbon nanotubes / A. Buldum, J.P. Lu // *Physical Review B*. — 2001. — Vol. 63(16). — P. 161403. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.161403.
40. Li C. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: a review / C. Li, E.T. Thostenson, T.W. Chou // *Composites Science and Technology*. — 2008. — Vol. 68(6). — P. 1227-1249. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.01.
41. Mechrez G. Highly-tunable polymer/carbon nanotubes systems: Preserving dispersion architecture in solid composites via rapid microfiltration / G. Mechrez, R.Y. Suckeveriene, E. Zelikman et al. // *ACS Macro Letters*. — 2012. — Vol. 1(7). — P. 848-852. DOI: 10.1021/mz300145a.
42. Chen M. Highly conductive and stretchable polymer composites based on graphene/MWCNT network / M. Chen, T. Tao, L. Zhang et al. // *Chemical Communications*. — 2013. — Vol. 49(16). — P. 1612-1614. DOI: 10.1039/C2CC38290C.
43. Loh K.J. Tailoring piezoresistive sensitivity of multilayer carbon nanotube composite strain sensors / K.J. Loh, J.P. Lynch, B.S. Shim et al. // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. — 2008. — Vol. 19(7). — P. 747-764. DOI: 10.1177/1045389X07079872.
44. Loh K.J. Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube-polyelectrolyte

thin films for strain and corrosion sensing / K.J. Loh, J. Kim, J.P. Lynch et al. // *Smart Materials and Structures*. — 2007. — Vol. 16(2). — P. 429. DOI: 10.1088/0964-1726/16/2/022.

45. Pham G.T. Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing / G.T. Pham, Y.B. Park, Z. Liang et al. // *Composites Part B: Engineering*. — 2008. — Vol. 39(1). — P. 209-216. DOI: 10.1016/j.compositesb.2007.02.024.

46. Wichmann M.H. Direction sensitive bending sensors based on multi-wall carbon nanotube/epoxy nanocomposites / M.H. Wichmann, S.T. Buschhorn, L. Böger et al. // *Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 19(47). — P. 475503.

47. Lebedev O. V. Strengthened electrically conductive composite materials based on ultra-high-molecular-weight polyethylene reactor powder and nanosized carbon fillers / O. V. Lebedev, A. N. Ozerin, A. S. Kechek'yan et al. // *Nanotechnologies in Russia*. — 2015. — Vol. 10. — P. 42-52. DOI: 10.1134/S1995078015010115.

48. Lebedev O. V. A study of oriented conductive composites with segregated network structure obtained via solid-state processing of UHMWPE reactor powder and carbon nanofillers / O. V. Lebedev, A. N. Ozerin, A. S. Kechek'yan et al. // *Polymer Composites*. — 2019. — Vol. 40(S1). — P. E146-E155.

49. Слепченков М. М. Электронные и электропроводящие свойства графен-нанотрубных гибридных пленок / М. М. Слепченков, П. В. Барков, О. Е. Глухова // *Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами: Сборник*. — 2023. — С. 76.

50. Shalygina T. A. The synergistic effect of a hybrid filler based on graphene nanoplates and multiwalled nanotubes for increasing the thermal conductivity of an epoxy composite / T. A. Shalygina, A. V. Melezhik, A. G. Tkachev et al. // *Technical Physics Letters*. — 2021. — P. 1-4.

51. Kumar V. Silicone rubber composites reinforced by carbon nanofillers and their hybrids for various applications: A review / V. Kumar, M. N. Alam, A.

Manikkavel et al. // *Polymers*. — 2021. — Vol. 13(14). — P. 2322.

52. Chapaksov N. A. Electrical conductivity of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene modified with a mixture of graphene nanoplates and iodized carbon nanotubes / N. A. Chapaksov, T. P. Dyachkova, R. A. Stolyarov et al. // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. — 2022. — Vol. 7(4). — P. 246-255. DOI: 10.17277/jamt.2022.04.pp.246-255.

53. Barshutina M. N. Silicone composites with CNT/graphene hybrid fillers: A review / M. N. Barshutina, V. S. Volkov, A. V. Arsenin et al. // *Materials*. — 2021. — Vol. 14(9). — P. 2418.

54. Haghgoo M. Augmented electrical conductivity of hybrid graphene nanoplatelets carbon nanotubes polymer nanocomposites by the electro-magnetic field induced subbands / M. Haghgoo, R. Ansari, M. K. Hassanzadeh-Aghdam // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2025. — Vol. 34. — P. 2909-2918.

55. Zare Y. A multistep methodology for calculation of the tensile modulus in polymer/carbon nanotube nanocomposites above the percolation threshold based on the modified rule of mixtures / Y. Zare, K. Y. Rhee // *RSC Advances*. — 2018. — Vol. 8. — P. 30986-30993.

56. Kahane S. Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers / S. Kahane, J. Naik // *Handbook of Nanofillers*. — Springer, 2023. — P. 1-21.

57. Badakhsh A. Improvement of thermal, electrical and mechanical properties of composites using a synergistic network of length controlled-CNTs and graphene nanoplatelets / A. Badakhsh, Y. M. Lee, K. Y. Rhee et al. // *Composites Part B: Engineering*. — 2019. — Vol. 175. — P. 107075.

58. Meng Q. Damage monitoring of aircraft structural components based on large-area flexible graphene strain sensors / Q. Meng, J. Zhao, Z. Zhou et al. // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2024. — Vol. 369. — P. 115092. DOI: 10.1016/j.sna.2024.115092

59. Chen G. Wireless Sensor Placement Optimization for Bridge Health Monitoring: A Critical Review / G. Chen, W. Shi, L. Yu et al. // *Buildings*. — 2024. —

Vol. 14(3). — P. 856. DOI: 10.3390/buildings14030856

60. Costa J. C. Flexible sensors—from materials to applications / J. C. Costa, F. Spina, P. Lugoda et al. // *Technologies*. — 2019. — Vol. 7(2). — P. 35. DOI: 10.3390/technologies7020035

61. Sokolov Ya. A. Obtaining a piezoelectric coating with target properties for monitoring the state of polymer composite materials / Ya. A. Sokolov, I. O. Knyazeva, S. Yu. Voronina et al. // *Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki*. — 2023. — Vol. 5(180). — P. 352-356. DOI: 10.25633/ETN.2023.05.22

62. Nag A. 3D printed mould-based graphite/PDMS sensor for low-force applications / A. Nag, S. Feng, S. C. Mukhopadhyay et al. // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2018. — Vol. 280. — P. 525-534. DOI: 10.1016/j.sna.2018.08.028

63. Nag A. A transparent strain sensor based on PDMS-embedded conductive fabric for wearable sensing applications / A. Nag, R. B. Simorangkir, E. Valentin et al. // *IEEE Access*. — 2018. — Vol. 6. — P. 71020-71027. DOI: 10.1109/ACCESS.2018.2881463

64. Chen J. Polydimethylsiloxane (PDMS)-based flexible resistive strain sensors for wearable applications / J. Chen, J. Zheng, Q. Gao et al. // *Applied Sciences*. — 2018. — Vol. 8(3). — P. 345. DOI: 10.3390/app8030345

65. Yaqoob U. Highly flexible room temperature NO₂ sensor based on MWCNTs-WO₃ nanoparticles hybrid on a PET substrate / U. Yaqoob, D. T. Phan, A. I. Uddin et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2015. — Vol. 221. — P. 760-768. DOI: 10.1016/j.snb.2015.06.137

66. Li S. The room temperature gas sensor based on Polyaniline@flower-like WO₃ nanocomposites and flexible PET substrate for NH₃ detection / S. Li, P. Lin, L. Zhao et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2018. — Vol. 259. — P. 505-513. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126970

67. Nag A. Tactile sensing from laser-ablated metallized PET films / A. Nag, S. C. Mukhopadhyay, J. Kosel // *IEEE Sensors Journal*. — 2016. — Vol. 17(1). — P. 7-13

68. Lamanna L. Flexible and transparent aluminum-nitride-based surface-

acoustic-wave device on polymeric polyethylene naphthalate / L. Lamanna, F. Rizzi, F. Guido et al. // *Advanced Electronic Materials*. — 2019. — Vol. 5(6). — P. 1900095. DOI: 10.1002/aelm.201900095

69. Kim S. Design and implementation of electrostatic micro-actuators in ultrasonic frequency on a flexible substrate, PEN (polyethylene naphthalate) / S. Kim, X. Zhang, R. Daugherty et al. // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2013. — Vol. 195. — P. 198-205. DOI: 10.1016/j.sna.2012.10.010

70. Serrano I. G. Flexible transparent graphene laminates via direct lamination of graphene onto polyethylene naphthalate substrates / I. G. Serrano, J. Panda, T. Edvinsson et al. // *Nanoscale Advances*. — 2020. — Vol. 2(8). — P. 3156-3163. DOI: 10.1039/D0NA00420K

71. Nag A. Sensing system for salinity testing using laser-induced graphene sensors / A. Nag, S. C. Mukhopadhyay, J. Kosel // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2017. — Vol. 264. — P. 107-116. DOI: 10.1016/j.sna.2017.08.008

72. Han T. Gold/polyimide-based resistive strain sensors / T. Han, A. Nag, N. Afsarimanesh et al. // *Electronics*. — 2019. — Vol. 8(5). — P. 565. DOI: 10.3390/electronics8050565

73. Bobinger M. R. Flexible and robust laser-induced graphene heaters photothermally scribed on bare polyimide substrates / M. R. Bobinger, F. J. Romero, A. Salinas-Castillo et al. // *Carbon*. — 2019. — Vol. 144. — P. 116-126. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.12.010

74. Hussein M. A. Ultrasonic-assisted fabrication of polyvinyl chloride/mixed graphene-carbon nanotube nanocomposites as a selective Ag⁺ ionic sensor / M. A. Hussein, M. M. Alam, A. M. Asiri et al. // *Journal of Composite Materials*. — 2019. — Vol. 53(16). — P. 2271-2284. DOI: 10.1177/0021998318825293

75. Zhang X. Optical fiber based soft curvature sensor with polyvinyl chloride reinforced silicone rubber substrate / X. Zhang, Y. Song, F. Meng et al. // *Optik*. — 2019. — Vol. 178. — P. 567-574. DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.09.128

76. Zhong L. B. Facile on-site aqueous pollutant monitoring using a flexible, ultralight, and robust surface-enhanced Raman spectroscopy substrate: interface self-

assembly of Au@Ag nanocubes on a polyvinyl chloride template / L. B. Zhong, Q. Liu, P. Wu et al. // *Environmental Science & Technology*. — 2018. — Vol. 52(10). — P. 5812-5820. DOI: 10.1021/acs.est.7b04327

77. Bali C. Fully inkjet-printed flexible temperature sensors based on carbon and PEDOT:PSS / C. Bali, A. Brandlmaier, A. Ganster et al. // *Materials Today: Proceedings*. — 2016. — Vol. 3(3). — P. 739-745. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.02.005

78. Seekaew Y. Low-cost and flexible printed graphene-PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection / Y. Seekaew, S. Lokavee, D. Phokharatkul et al. // *Organic Electronics*. — 2014. — Vol. 15(11). — P. 2971-2981. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.08.044

79. Wang Z. Facile preparation of highly water-stable and flexible PEDOT:PSS organic/inorganic composite materials and their application in electrochemical sensors / Z. Wang, J. Xu, Y. Yao et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. — 2014. — Vol. 196. — P. 357-369. DOI: 10.1016/j.snb.2014.02.035

80. Ryu S. Extremely elastic wearable carbon nanotube fiber strain sensor for monitoring of human motion / S. Ryu, P. Lee, J. B. Chou et al. // *ACS Nano*. — 2015. — Vol. 9(6). — P. 5929-5936. DOI: 10.1021/acs.nano.5b00599

81. Lin J. X. Micro/nanoarrays and their applications in flexible sensors: A review / J. X. Lin, H. W. Hu, J. Luo et al. // *Materials Today Nano*. — 2022. — Vol. 19. — P. 100224. DOI: 10.1016/j.mtnano.2022.100224

82. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // *Nature*. — 1993. — Vol. 363(6430). — P. 603-605

83. Galimberti M. Facile functionalization of sp² carbon allotropes with a biobased Janus molecule / M. Galimberti et al. // *Rubber Chemistry and Technology*. — 2017. — Vol. 90(2). — P. 285-307

84. Гец А. В. Проводимость одностенных углеродных нанотрубок / А. В. Гец, В. П. Крайнов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2016. — Т. 150(6). — С. 1246-1251

85. Prusty R. K. CNT/polymer interface in polymeric composites and its sensitivity study at different environments / R. K. Prusty, D. K. Rathore, B. C. Ray //

Advances in Colloid and Interface Science. — 2017. — Vol. 240. — P. 77-106

86. Москалюк О. А. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями / О. А. Москалюк, А. Н. Алешин, Е. С. Цобкалло и др. // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54(10). — С. 1993-1998

87. Кондрашов, С. В. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками : специальность 05.16.09 «Материаловедение (по отраслям)» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Кондрашов Станислав Владимирович ; Всерос. науч.-исслед. ин-т авиацион. материалов. — Москва, 2019. — 309 с. — Текст: непосредственный.

88. Kondrashov S. V. The use of noncovalently modified carbon nanotubes for preparation of hybrid polymeric composite materials with electrically conductive and lightning resistant properties / S. V. Kondrashov, M. A. Soldatov, A. G. Gunyaeva et al. // Journal of Applied Polymer Science. — 2018. — Vol. 135. — P. 46108.

89. Mohd Nurazzi N. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview / N. Mohd Nurazzi, M. M. Asyraf, A. Khalina et al. // Polymers. — 2021. — Vol. 13. — P. 1047.

90. Lee, Y. Highly stretchable and sensitive strain sensors based on single-walled carbon nanotube-coated nylon textile / Y. Lee, J. Kim, H. Hwang // Korean Journal of Chemical Engineering. — 2019, — Vol. 36. — P. 800-806. DOI: 10.1007/s11814-019-0246-6.

91. Huang, J. Vibration monitoring based on flexible multi-walled carbon nanotube/polydimethylsiloxane film sensor and the application on motion signal acquisition / J. Huang, X. Yang, J. Liu // Nanotechnology. — 2020. — Vol. 31.

92. Xiao, T. 3D printing of flexible strain sensor array based on UV-curable multiwalled carbon nanotube/elastomer composite / T. Xiao, C. Qian, R. Yin // Advanced Materials Technologies. — 2021. — Vol. 6(1). DOI: 10.1002/admt.202000745.

93. Mwafy, E. A. Multi walled carbon nanotube decorated cadmium oxide nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid media / E. A. Mwafy, A. M. Mostafa // Optics & Laser Technology. — 2019. — Vol. 111. — P. 249-254. DOI:10.1016/j.optlastec.2018.09.055.

94. Oliveira, T. M. New generation of electrochemical sensors based on multi-walled carbon nanotubes / T. M. Oliveira, S. Morais // *Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1925. DOI: <https://doi.org/10.3390/app8101925>.
95. Majzlíková, P., Sedláček J., Prášek J., Pekárek J., Svatoš V., Bannov A. G., Ondřej J., Petr S., Marek E., Lenka Z. et al. Sensing properties of multiwalled carbon nanotubes grown in MW plasma torch: Electronic and electrochemical behavior, Gas sensing, Field emission, IR absorption / Majzlíková, P., Sedláček J., J. Prášek // *Sensors*. – 2015. – Vol. 15, no. 2. – P. 2644–2661. – DOI: 10.3390/s150202644.
96. Jin, Z. H.; Liu, Y. L.; Chen, J. J.; Cai, S. L.; Xu, J. Q.; & Huang, W. H. (2017). Conductive polymer-coated carbon nanotubes to construct stretchable and transparent electrochemical sensors. *Analytical chemistry*, 89(3), P. 2032-2038. DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04616.
97. Nie, B.; Li, X.; Shao, J.; Li, X.; Tian, H.; Wang, D.; Zhang, Q.; Lu, B. (2017). Flexible and transparent strain sensors with embedded multiwalled carbon nanotubes meshes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(46), P. 40681-40689. DOI: 10.1021/acsami.7b12987.
98. Zhu, L.; Zhou, X.; Liu, Y.; & Fu, Q. (2019). Highly sensitive, ultrastretchable strain sensors prepared by pumping hybrid fillers of carbon nanotubes/cellulose nanocrystal into electrospun polyurethane membranes. *ACS applied materials & interfaces*, 11(13), P. 12968-12977. DOI: 10.1021/acsami.9b00136.
99. Wang, Y.; Jia, Y.; Zhou, Y.; Wang, Y.; Zheng, G.; Dai, K.; Liu, C.; Shen, C. (2018). Ultra-stretchable, sensitive and durable strain sensors based on polydopamine encapsulated carbon nanotubes/elastic bands. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(30), P. 8160-8170.
100. Park, J.; You, I.; Shin, S.; & Jeong, U. (2015). Material approaches to stretchable strain sensors. *ChemPhysChem*, 16(6), P. 1155-1163. DOI: 10.1002/cphc.201402810.
101. Yang, S.; & Lu, N. (2013). Gauge factor and stretchability of silicon-on-polymer strain gauges. *Sensors*, 13(7), P. 8577-8594. DOI: 10.3390/s130708577.
102. Yin, G.; Hu, N.; Karube, Y.; Liu, Y.; Li, Y.; & Fukunaga, H. (2011). A

carbon nanotube/polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity. *Journal of composite materials*, 45(12), P. 1315-1323. DOI: 10.1177/0021998310393296.

103. Sun, X.; Qin, Z.; Ye, L.; Zhang, H.; Yu, Q.; Wu, X.; Li J.; Yao, F. (2020). Carbon nanotubes reinforced hydrogel as flexible strain sensor with high stretchability and mechanically toughness. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122832. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122832.

104. He, Y.; Wu, D.; Zhou, M.; Zheng, Y.; Wang, T.; Lu, C.; Zhang, L.; Liu, H.; Liu, C. (2021). Wearable strain sensors based on a porous polydimethylsiloxane hybrid with carbon nanotubes and graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(13), P. 15572-15583. DOI: 10.1021/acsami.0c22823.

105. Кузнецов, В. А. Электронные транспортные и тензорезистивные свойства композитов с углеродными наноструктурированными материалами и халькогенидов переходных металлов : специальность 05.27.01 "Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кузнецов Виталий Анатольевич, 2019. – 124 с.

106. Ketikis P. Preparation and characterization of carbon nanotube/polydimethylsiloxane nanocomposites with enhanced O₂ impermeability, dielectric and EMI shielding properties / Syrmos, A., Klonos, P. A., Pilatos, G., Giannakopoulou, T., Kyritsis, A. et al. // *Journal of Composite Materials*. – 2025. – P. 00219983251321061.

107. Diekmann A., Omelan M. C. V., Giese U. Influence of carbon nanotube-pretreatment on the properties of polydimethylsiloxane/carbon nanotube-nanocomposites // *Polymers*. – 2021. – T. 13. – №. 9. – P. 1355.

108. Ha J. H., Lee S. E., Park S. H. Effect of dispersion by three-roll milling on electrical properties and filler length of carbon nanotube composites // *Materials*. – 2019. – T. 12. – №. 23. – P. 3823.

109. Hur O., Kang B. H., Park S. H. Optimization of electrical and mechanical properties of a single-walled carbon nanotube composite using a three-roll milling

method //Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Т. 309. – Р. 128354.

110. Патент № 2654959 С2 Российская Федерация, МПК C01В 32/174, В82В 1/00, В82В 3/00. Суперконцентрат углеродных нанотрубок и способ его получения : № 2016116139 : заявл. 25.04.2016 : опубл. 23.05.2018 / М. Р. Предтеченский, Е. С. Ильин, Д. С. Чебочаков ; заявитель МСД Текнолоджис С.а.р.л..

111. Bannov, A. G. Effect of the preparation methods on electrical properties of epoxy resin/carbon nanofiber composites / A. G. Bannov, N. F. Uvarov, S. M. Shilovskaya, G. G. Kuvshinov // Nanotechnologies in Russia. – 2012, V. 7(3–4). – Р. 169–177.

112. Chanklin W., Laowongkotr J., Chibante L. P. F. Electrical property validation of percolation modeling in different polymer structures of carbon-based nanocomposites //Materials Today Communications. – 2018. – Т. 17. – Р. 153-160.

113. Баннов А. Г. Структурные изменения в углеродных нановолокнах, вызванные воздействием высокоэнергетического измельчения / А. Г. Баннов, К. Д. Дюкова, В. В. Шинкарев, А. В. Ухина, Г. Г. Кувшинов // Материаловедение. – 2014. – № 5. – С. 34–41.

114. Bannov A. G. Structural changes in carbon nanofibers induced by ball milling / A.G. Bannov, N. F. Uvarov, A. V. Ukhina, I. S. Chukanov, K. D. Dyukova, G. G. Kuvshinov // Carbon. – 2012, V. 50(3). P.1090–1098.

115. Баннов А. Г. Синтез и модификация нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Баннов Александр Георгиевич, 2022. – 378 с.

116. Комаров Ф. Ф., Парфимович И. Д., Ткачев А. Г., Щегольков А. В., Мильчанин О. В., Бондарев В. Влияние методов формирования полимерных композитных материалов с углеродными нанотрубками на механизмы электропроводности // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – №. 3. – С. 475-483.

117. Sesis A.; Hodnett M.; Memoli G.; Wain A.J.; Jurewicz I.; Dalton A.B.;

Carey J.D.; Hinds G. Influence of Acoustic Cavitation on the Controlled Ultrasonic Dispersion of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 2013, 117, P. 15141–15150. DOI: 10.1021/jp410041y.

118. Arrigo R., Teresi R., Gambarotti C., Parisi F., Lazzara et al. Sonication-induced modification of carbon nanotubes: Effect on the rheological and thermo-oxidative behaviour of polymer-based nanocomposites // *Materials*. – 2018. – Т. 11. – №. 3. – P. 383.

119. Семенуха О. В. Влияние технологических параметров на свойства электропроводящих материалов / О. В. Семенуха, С. Ю. Воронина, И. А. Воронин // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. – 2024. – № 6. С. 45–50. DOI: 10.46418/0021-3489_2024_70_06_08.

120. Компания «БМП Технолоджи» // Официальный дистрибьютор производителя Wacker Silicones: сайт. – 2021. – URL: <https://electronic.bmptech.ru/products/zalivochnye-silikonovye-kompaundy/elastosil-rt-604> (дата обращения: 24.09.2021). – Текст : электронный.

121. Graphene nanotubes // Производитель исходных ОУНТ: сайт. – 2022. – URL: <https://tuball.com/carbon-nanotube-products/tuball> (дата обращения: 20.03.2022). – Текст : электронный.

122. Matrix 601 : Производитель мастербатча Matrix на основе ОУНТ: сайт. – 2022. – URL: <https://tuball.com/carbon-nanotube-products/601> (дата обращения: 10.04.2022). – Текст : электронный.

123. Технические условия ТУ 2166-001-02069289-2007 // Материал углеродный наноструктурный "Таунит": сайт. – 2023. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/415960713> (дата обращения: 23.01.2023). – Текст : электронный.

124. Углеродная ткань Аспро // Характеристики углеродной ткани: сайт. – 2023. – URL: http://www.asprotec.ru/pub/Aspro_fabric_data_sheet.pdf (дата обращения: 03.12.2022). – Текст : электронный.

125. Патент № 2810692 С1 Российская Федерация, МПК G01L 1/22. Тензочувствительный силиконовый сенсор и способ его крепления : №

2022130205 : заявл. 21.11.2022: опубл. 28.12.2023 / М. М. Симунин, С. Ю. Воронина, О. В. Семенуха; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева".

126. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 10 с.

127. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications Academic press, 2013. – С. 646.

128. ГОСТ 25699.14-93 Ингредиенты резиновой смеси. Углерод технический (гранулированный). Определение насыпной плотности. – М. : Стандартиформ, 2007. – 7 с.

129. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – М. : Стандартиформ, 2007. – 7 с.

130. ГОСТ 20214-74 Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 11 с.

131. ГОСТ ИЕС 61340-2-3-2023. Межгосударственный стандарт. Электростатика. Методы определения сопротивления и удельного сопротивления твердых материалов, используемых для предотвращения накопления электростатического заряда (введен в действие Приказом Росстандарта от 10.05.2023 N 298-ст). – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 24 с.

132. ГОСТ Р 57066-2016 Композиты полимерные. Метод определения прочности при сдвиге клеевого соединения внахлест. – М.: Стандартиформ, 2016. – 14 с.

133. ISO, ISO 527-1: 2012 – Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles, ISO/TC 61/SC 2 Mechanical behavior, 201.

134. ГОСТ 31974-2012 Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня. – М.: Стандартиформ, 2014. – 14 с.

135. Минеев, А. Е. Изучение полимерных композитов на основе полиуретанового связующего и углеродных нанотрубок функционализированных

метилдиэтаноламинном и триэтаноламинном / А. Е. Минеев, С. А. Рябов // Актуальные вопросы и перспективы развития математических и естественных наук : сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. Омск, 11 мая 2017 года. Выпуск IV. – Омск: Инновационный центр развития образования и науки, 2017. – С. 23-25.

136. Гуняев, Г. М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами / Г. М. Гуняев, Е. Н. Каблов, В. М. Алексагин // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54 – № 1. – С. 5-11.

137. Меркулова, Ю. И. Влияние диспергированных в связующем углеродных нанотрубок на свойства эпоксинаноккомпозита / Ю. И. Меркулова, С. В. Кондрашов, Т. П. Дьячкова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 11. – С. 1635-1642.

138. Иржак, Т. Ф. Эпоксидные нанокомпозиты / Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2017. – Т. 59. – № 6. – С. 485-522. DOI: 10.7868/S2308112017060049.

139. Углеродные наноматериалы серии "Таунит": производство и применение / А. Г. Ткачев [и др.]. - (Химическая технология). - Текст : непосредственный // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2013. - Т. 56, вып. 4. - С. 55-59 : 4 рис., 1 табл. - Библиогр.: с. 58-59 (11 назв.). - ISSN 0579-2991.

140. Гатауллин А. Р. Адсорбционное взаимодействие оксиэтилированных изононилфенолов с наноструктурами графена в процессах получения дисперсий / А. Р. Гатауллин, С. А. Богданова, М. Ф. Шайхутдинова, Ю. Г. Галяметдинов // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 9. – С. 78-82.

141. Миронов Ю. М. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследований полимерных композиционных материалов //Машиностроение и компьютерные технологии. – 2012. – №. 07. – С. 4.

142. Biswas S. et al. Does the type of polymer and carbon nanotube structure control the electromagnetic shielding in melt-mixed polymer nanocomposites //Journal of Composites Science. – 2020. – Т. 4. – №. 1. – С. 9.

143. Дьячкова Т. П. Окисление многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты / Т. П. Дьячкова, Ю. А. Хан, Н. Орлова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2016. – Т. 22. – №. 2. – С. 323-333.

144. Зиятдинов А. М. Спектроскопия комбинационного рассеяния наноразмерных сотовидных углеродных структур // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2020. – №. 6 (214). – С. 27-40. DOI: 10.37102/08697698.2020.214.6.003.

145. Шалыгина Т. А., Мележик А. В., Ткачев А. Г., Воронина С. Ю., Ворончихин В. Д., Власов А. Ю. Синергический эффект гибридного наполнителя на основе графеновых нанопластин и многостенных нанотрубок для повышения теплопроводности эпоксидного композита // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47. – №. 7. – С. 3-6.

146. A. Badakhsh, Y.-M. Lee, K.Y. Rhee, C.W. Park, K.-H. An, B.-J. Kim, Improvement of thermal, electrical and mechanical properties of composites using a synergistic network of length controlled-CNTs and graphene nanoplatelets. Composites Part B: Engineering, 175, 107075. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107075.

147. Nič M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., McNaught, A. IUPAC compendium of chemical terminology // IUPAC, Research Triangle Park, NC. – 2009. – Т. 10. – P. 977-978. DOI: 10.1351/goldbook

148. Патент № 2567628 С1 Российская Федерация, МПК D01F 9/127, B82B 1/00, B82B 3/00. Углеродное нановолокно и способ получения многостенных углеродных нанотрубок: № 2014112083/05 : заявл. 28.03.2014: опубл. 10.11.2015 / М. Р. Предтеченский; заявитель МСД Текнолоджис частная компания с ограниченной ответственностью.

149. Предтеченский М. Р. Плазмотрон с жидкометаллическими электродами / М. Р. Предтеченский, О. М. Тухто // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40 – № 2. – С. 149-154.

150. Иржак В. И. Порог перколяции в полимерных нанокомпозитах // Коллоидный журнал. – 2021. – Т. 83. – №. 1. – С. 51-56.

151. Минаков А. В. и др. Реологические свойства коллоидных суспензий наноприбрилл оксида алюминия // Журнал «Молекулярные жидкости». — 2022. — Т. 367. — С. 120385.

152. Влияние химического состава на реакционную способность дисперсных наполнителей, используемых в композиционных материалах / М.А. Мельниченко, Л.В. Чупрова, Э.Р. Муллина [и др.] // Успехи современного естествознания. — 2015. — № 11-1. — С. 70-73. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=35673> (дата обращения: 24.02.2024). — Текст : электронный.

153. Рюткянен Е. А., Сиротинкин Н. В., Успенская М. В. Влияние модификации поверхности наполнителя на свойства латексных пленок // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2012. — №. 6 (82). — С. 106-110.

154. Михайлин Ю. А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике / Ю. А. Михайлин. — Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2013. — 720 с.

155. Li, M.-X.; Mo, H.-L.; Lee, S.-K.; Ren, Y.; Zhang, W.; Choi, S.-W. Rapid Impregnating Resins for Fiber-Reinforced Composites Used in the Automobile Industry. *Polymers* 2023, 15, P. 4192. DOI: 10.3390/polym15204192.

156. Москалюк О. А., Самсонов, А. М., Семенова, И. В., Смирнова, В. Е., Юдин В. Е. Механические свойства полимерных композитов с наночастицами диоксида кремния // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87. — №. 2. — С. 266-270.

157. Кучерский А.М. Упругие и релаксационные свойства резин при малых деформациях: автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.17.12 / Кучерский Александр Михайлович; НИИ эластомерных материалов и изделий. — Москва, 1995. — 43 с.

158. Еремин Ю. С. Перколяционные эффекты в полимерных мембранах с внедренными углеродными нанотрубками : автореферат дис. кандидата физико-математических наук : 01.04.07 / Еремин Юрий Сергеевич; [Место защиты:

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»]. — Москва, 2020. 135 с.

159. ГОСТ 12.4.124-83. Государственный стандарт Союза ССР. Система стандартов безопасности труда. Средства защиты от статического электричества. Общие технические требования (утв. Постановлением Госстандарта СССР от 27.01.1983 N 428) – М.: Издательство стандартов, 1983.

160. Влияние комбинированной добавки (скользящая + антистатик) на технические параметры пленки, полученной раздувом рукава из полиэтилена высокого давления // Поликонта URL: https://www.polikonta.com/index.php?mod=look_items_more&id_item=173&id_cat_press=36&cat_part=1 (дата обращения: 02.02.2025).

161. Механические и электропроводящие свойства полипропиленовых волокон, наполненных углеродными нанотрубками с функционализированной поверхностью / О. А. Москалюк, Е. С. Цобкалло, В. Е. Юдин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 6. – С. 977-982.

162. Варфоломеев А. Е. Тензочувствительные свойства полимерных нанокомпозитов на основе островковых пленок / А. Е. Варфоломеев // Российские нанотехнологии. – 2024. – Т. 19. – № 1. – С. 30-36. – DOI 10.56304/S1992722323600241.

163. Kim W. J. et al. Piezoresistive Effect of Conductive and Non-Conductive Fillers in Bi-Layer Hybrid CNT Composites under Extreme Strain // Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 18. – С. 6335.

164. Богданова Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов // М.: МГУ имени М. В. Ломоносова. – 2010.

165. Liu J. Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution / J. Liu, Y. Tian, Y. Chen et al. // Applied Surface Science. — 2010. — Vol. 256(21). — P. 6199-6204.

166. Губанов А. А. Электрохимическая обработка углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) в системе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с целью

повышения прочности композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы / А. А. Губанов, Ю. В. Коршак // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2014. — Т. 22(4). — С. 27-31.

167. Воронина С. Ю. Определение поверхностных свойств углеволокна в процессе контактного взаимодействия с полимерными связующими / С. Ю. Воронина, А. Ю. Власов, В. Д. Ворончихин и др. // Журнал прикладной химии. — 2018. — Т. 91(8). — С. 1148-1153.

168. Zhang T. Study on the interfacial properties of the dual-activity silicone resin/carbon fibers composites / T. Zhang, J. Yang, B. Jiang et al. // Composites Science and Technology. — 2018. — Vol. 165. — P. 347-354.

169. Liu L. Improving interfacial properties of hierarchical reinforcement carbon fibers modified by graphene oxide with different bonding types / L. Liu, F. Yan, M. Li et al. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. — 2018. — Vol. 107. — P. 616-625.

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Председателя Президиума НТС,
Генеральный конструктор
АО «Информационные спутниковые
системы» имени академика М.Ф.
Решетнёва», кандидат технических
наук, доцент



Кузовников А.В.

« 28 » ноября 2024 г.

АКТ

об использовании результатов научно-исследовательских работ
в деятельности АО «РЕШЕТНЁВ»

Настоящим актом подтверждается, что в ходе реализации комплексного проекта «Организация импортозамещающего производства крупногабаритных трансформируемых рефлекторов наземных и космических антенн из интеллектуальных полимерных композиционных материалов на основе безавтоклавных технологий», выполняемого в рамках соглашения о предоставлении использования субсидии от 01 декабря 2015 года № 02. G25.31.0147, использованы результаты научно-исследовательских работ Семенухи О.В., Ворониной С.Ю.

Практические результаты, приведенные в работах Семенухи О.В., Ворониной С.Ю. касающиеся вопросов технологии разработки гибких полимерных нанокomпозиционных материалов, использованы при создании крупногабаритных трансформируемых рефлекторов наземных и космических антенн.

Начальник цеха 039
корпусных узлов космических аппаратов

Яковченко А.Г.

Приложение Б



**ФИЛИАЛ ОАО «РЖД»
КРАСНОЯРСКАЯ
ЖЕЛЕЗНАЯ ДОРОГА**

ул. Горького, 6,
г. Красноярск, 660021,
Тел.: (391) 259-44-40, факс: (391) 259-48-48,
E-mail: krrw@krrw.rzd.ru, www.kras.rzd.ru

Исполнительному директору
Краевого государственного
автономного учреждения
«Красноярский краевой фонд
поддержки научной и научно-
технической деятельности»

И.А.Пантелеевой

30.11.2023 г. № исх-13538/Крас

На № _____ от _____

Заключение о результатах работы

Уважаемая Ирина Анатольевна!

В соответствии с договором от 29 июня 2023 г. № 322 о предоставлении гранта Сибирским государственным университетом науки и технологий имени академика М.Ф.Решетнева осуществлена работа по проекту «Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов» (далее – система).

Красноярской дирекцией инфраструктуры, ответственной за контроль выполнения работ и приемку результатов, совместно с Красноярским центром инновационного развития рассмотрены отчетные документы, по результатам которых сформированы следующие выводы:

1. Представленный научный отчет по проекту соответствует выбранной тематике конкурса: «Разработка устройства для мониторинга состояния рельсовых плетей».

2. Задачи проекта, которые заключаются в разработке прототипа цифровой сенсорной системы, выполняющей мониторинг предотказного состояния рельсовых плетей на основе математических моделей напряженно-деформированного состояния в режиме реального времени с функцией периодической калибровки, а также проведении испытаний опытного образца на участке бесстыкового пути 4110 км ПК 1-2 по I-му главному пути перегона Злобино - Базаиха Красноярской дистанции пути, выполнены.

3. Сибирским государственным университетом науки и технологий имени академика М.Ф.Решетнева в ходе реализации проекта разработана усовершенствованная система контроля предотказного состояния рельсовых

Продолжение на следующем листе

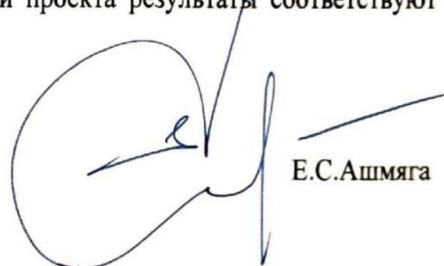
плетей. Основными компонентами системы являются два термодатчика и датчик из наномодифицированного материала, что позволяет повысить точность мониторинга с учетом быстрых изменений напряженного состояния плетей при помощи калибровочной сенсорной системы. Система осуществляет мониторинг рельсовых плетей с учетом их эксплуатационных характеристик и реагирует на изменения напряженного состояния, что позволяет обеспечить безопасность движения поездов.

Предложенное техническое решение может быть применено на бесстыковом пути Красноярской железной дороги.

4. Достигнуты показатели качества проекта – инициированы научные публикации, а также получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023682354 «Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов».

5. Полученные в ходе реализации проекта результаты соответствуют заявке, поданной в рамках конкурса.


Исполняющий обязанности начальника


Е.С.Ашмяга

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
 УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
 «СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И
 ТЕХНОЛОГИЙ ИМЕНИ АКАДЕМИКА М.Ф. РЕШЕТНЕВА»

Индекс УДК 625.14
 Рег. № 123072000030-2

СОГЛАСОВАНО
 Начальник Красноярской дирекции
 инфраструктуры



УТВЕРЖДАЮ
 Зам. проректора по исследованиям и
 разработкам СибГУ им. М.Ф. Решетнева



П.Г. Колесников
 2023 г.

ОТЧЕТ
 О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

РАЗРАБОТКА ЦИФРОВОЙ СЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА
 ПРЕДОТКАЗНОГО СОСТОЯНИЯ РЕЛЬСОВЫХ ПЛЕТЕЙ С
 ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ
 КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

по теме:

Разработка устройства для мониторинга состояния рельсовых плетей

(итоговый)

Конкурс научно-технических и инновационных проектов, направленных на развитие сферы
 железнодорожного транспорта на территории Красноярского края

Договор о предоставлении гранта (целевого финансирования) № 322 от 29.06.2023 г.

Руководитель НИР, ведущий научный
 сотрудник НЛ ИМС, к.х.н.

(подпись, дата)

С.Ю. Воронина

Красноярск 2023

Приложение В

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Для предъявления по месту требования

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Сибирский государственный
университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»
(СибГУ им. М.Ф. Решетнева)

проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31
г. Красноярск, 660037
тел.: +7 (391) 264-00-14 факс: +7 (391) 264-47-09
<http://www.sibsau.ru> e-mail: info@sibsau.ru
ОКПО 02069734, ОГРН 1022402056038
ИНН/КПП 2462003320/246201001

28.03.2025 №822-42

СПРАВКА

Настоящим подтверждаем, что Семенуха Оксана Викторовна в 2023 году являлась исполнителем проекта по теме: «Разработка цифровой сенсорной системы для мониторинга предотказного состояния рельсовых плетей с использованием наномодифицированных композиционных материалов» по договору от 29.06.2023 №322 в рамках конкурса научно-технических и инновационных проектов, направленных на развитие сферы железнодорожного транспорта на территории Красноярского края по заказу Красноярского краевого фонда науки и ОАО «РЖД».

Директор ЦТТ



М.В. Сапов

Исполнитель:
Специалист 2 категории ОКСП
Веретнова К. А., 291-90-26

Приложение Г

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Для предъявления по месту требования

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования**«Сибирский государственный
университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева»
(СибГУ им. М.Ф. Решетнева)**проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31
г. Красноярск, 660037
тел.: +7 (391) 264-00-14 факс: +7 (391) 264-47-09
<http://www.sibsau.ru> e-mail: info@sibsau.ru
ОКПО 02069734, ОГРН 1022402056038
ИНН/КПП 2462003320/24620100104.06.2025 № 822-61**СПРАВКА**

Настоящим подтверждаем, что Семенуха Оксана Викторовна в настоящее время является исполнителем по проекту № FEFE-2024-0027 «Исследование закономерностей химико-биотехнологического синтеза биоразлагаемых полимеров и разработка комплексной технологии получения конструкционных композитных материалов с контролируемыми сроками биodeградации для промышленного применения» по заказу Министерства науки и высшего образования РФ;

Директор ЦТТ



М.В. Сапов

Исполнитель:
Специалист 2 категории ОКСП
Веретнова К. А., 291-90-26