Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Зуев Ярослав Игоревич

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕРА С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2025

Работа выполнена в лаборатории сверхкритических флюидных технологий в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный руководитель:	кандидат химических наук **Ольга Олеговна Паренаго**
Официальные оппоненты:	**Цыганков Павел Юрьевич** Кандидат технических наук, доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. **Сульман Михаил Геннадьевич** доктор химических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Защита состоится «04» декабря 2025 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 02.6.013.95 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан «28» октября 2025 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук И. В. Зиновьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На сегодняшний день химия наноразмерных материалов является одной из наиболее динамично развивающихся областей науки. Свойства многих веществ в нанодисперсном состоянии значительно отличаются от свойств их макроскопических форм. Это открывает новые горизонты для создания материалов с уникальными характеристиками, сочетая в себе свойства, которые невозможно достичь в обычных материалах. Одним из таких классов материалов являются композиты полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ). В последние десятилетия такие композиты вызывают повышенный интерес. Это связано с тем, что введение УНТ в матрицу полимера позволяет существенно улучшить механические свойства материала, а также придать ему ряд новых свойств, например, электрическую проводимость, поглощение электромагнитного излучения и др.

Уникальные свойства таких композитных материалов открывают большие возможности для широкого круга применений. Так, например, благодаря линейной зависимости электрического сопротивления от обратимых механических деформаций, композиты полимеров с УНТ могут использоваться в качестве датчиков деформации. Благодаря нелинейным оптическим свойствам УНТ они могут найти применение в лазерном оборудовании. Композиты полимер-УНТ являются перспективными в сфере создания суперконденсаторов для аэрокосмической отрасли, где критичны гибкость, легкость, коррозионная стойкость, а также могут обеспечить высокую скорость процессов зарядки и разрядки конденсатора. Кроме того, существует много примеров их успешного использования для регистрации низких концентраций летучих органических веществ.

Для получения композитов с электропроводящими свойствами с сохранением механических свойств полимера необходимо обеспечить равномерное распределение УНТ в матрице при минимальном их содержании.

Однако, на пути создания композитов полимеров с УНТ существует ряд ограничений, которые не позволяют полностью использовать потенциал этих материалов. Основной проблемой является агломерация УНТ во время проведения процесса создания композита, что приводит к существенному ухудшению механических свойств конечного материала из-за появления большого количества дефектов, связанных с неравномерностью распределения нанотрубок в объеме материала. Используемые методы обработки УНТ не позволяют избежать алгломерации и гарантировать равномерное распределение УНТ по всему объёму материала. В представленной работе предложены альтернативные решения. Основным подходом является применение сверхкритических флюидных (СКФ) технологий. СКФ технологии позволяют получать

однородные частицы по морфологии и размеру, которые зависят от режима проведения процесса. Вещества в СКФ состоянии обладают промежуточными свойствами между жидкостью и газом: более низкой вязкостью по сравнению с жидкостью, высоким коэффициентом диффузии. В СКФ состоянии отсутствует граница раздела фаз между жидкостью и газом, в связи с чем, из-за отсутствия капиллярного эффекта, флюид способен проникать в поры материала полимера практически любой размерности. Варьирование параметров процесса с учетом свойств флюида обеспечивает эффективную деагломерацию одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и их равномерное распределение в матрице материала.

Цель и задачи

Целью работы является разработка физико-химических основ процесса получения композитного материала на основе полимера полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок с электропроводящими свойствами и с сохранением механических свойств полимера с использованием сверхкритических флюидов.

Для достижения поставленной цели, отвечающей формуле «состав-структура- свойства», решали следующие задачи:

— Деагломерация ОУНТ методом быстрого расширения сверхкритических суспензий (Rapid Expansion of Supercritical Suspensions - RESS) и исследование влияния технологических параметров (давление, температура, тип флюида) на эффективность диспергирования нанотрубок в процессе RESS.

— Исследование влияния природы различных флюидов и параметров процесса на степень деагломерации методом RESS.

— Разработка способа получения композитов с ОУНТ методом сверхкритического антисольвентного осаждения (Supercritical AnstiSolvent - SAS).

— Исследование влияния условий проведения процесса осаждения методом SAS на свойства получаемого композита и формирование порошков на их основе.

— Исследование полученных композитов физико-химическими методами.

В рамках перспективных направлений:

— Создание методики получения электропроводящих композитов с сохранением эластичных свойств полимера с ОУНТ.

Научная новизна

1. Впервые разработаны физико-химические основы процессов получения композиционных материалов на основе полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок с помощью совместного использования SAS и RESS обработок.

2. Установлены зависимости эффективности диспергирования ОУНТ от параметров процесса RESS.

3. Впервые установлено, что степень деагломерации можно изменять за счет количества последовательных обработок методом RESS.

4. Установлены зависимости между параметрами SAS процесса и свойствами получаемого композита. Методом импедансной и терагерцовой спектроскопии установлено, что увеличение концентрации нанотрубок с равномерным распределением их в полимере с помощью СКФ приводит не только к увеличению электропроводящих свойств композита, но и к увеличению свойств экранирования электромагнитного излучения.

5. Определен ряд физико-химических свойств ОУНТ и полученных композитов. Показано, что с помощью СКФ процессов можно получать композиты с электропроводящими свойствами и значительно снизить порог перколяции по сравнению с композитами, полученными другими способами, а также придавать экранирующие свойства композиту по отношению к электромагнитному излучению, не ухудшая его механических характеристик в сравнении с исходным полимером.

Положения выносимые на защиту

Физико-химические основы процессов получения электропроводящих и поглощающих электромагнитное излучение композитов на основе термостойкого полиуретана с ОУНТ с помощью СКФ.

Способы диспергирования ОУНТ методом RESS. Экспериментальные данные по зависимости степени деагломерации от условий обработки нанотрубок: деагломерация ОУНТ с помощью сверхкритического диоксида углерода и сверхкритического азота. Подтверждение неразрушающей RESS-деагломерации УНТ с использованием метода комбинационного рассеяния (КР), рентгенфазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Способ диспергирования одностенных углеродных нанотрубок в матрице полимера методом SAS. Экспериментальные данные по получению электропроводящих и поглощающих электромагнитное излучение композитов. Данные СЭМ, импедансной спектроскопии, деформационно-механических характеристик, терагерцовой спектроскопии, КР спектроскопии.

Теоретическая значимость

Результаты диссертационной работы расширили научные знания в области получения композитных материалов с углеродными наноструктурами для получения электропроводящих полимеров.

Практическая значимость работы

Результаты диссертационной работы представляют собой новый подход к созданию композиционных материалов на основе полимера с добавлением углеродных нанотрубок. Выявление оптимальных параметров процессов открывает перспективы для разработки электропроводящих материалов, которые могут найти применение в различных электронных устройствах, таких как электросхемы и конденсаторы.

Процессы деагломерации нанотрубок и диспергирования их в матрицу полимера могут стать основой для технологии получения изоляторов и экранов от электромагнитного излучения. Практическая реализация результатов диссертационной работы может быть использована для получения покрытия от электромагнитного излучения (ЭМИ), а также для проектирования пилотных установок для получения композитов на основе полимеров с углеродными нанотрубками с помощью процесса RESS и SAS.

Методология и методы исследования

Методологическими основами работы являются экспериментальные исследования в области физической химии, сверхкритических флюидных технологий и коллоидной химии.

Основные физико-химические методы исследования, которые использовались для изучения полученного композита и УНТ: СЭМ, атомно-силовая микроскопия, КР спектроскопия, РФА, терагерцовая спектроскопия, спектроскопия импеданса, испытания на растяжение.

Личный вклад соискателя

Диссертантом разработаны процессы и методики обработки нанотрубок, получения композитов с УНТ, проведена экспериментальная работа по получению и исследованию обработанных УНТ и полученных композитов, обработаны и обобщены полученные результаты и литературные данные, подготовлены публикации, на основе результатов диссертации. Полученные результаты представлены на российских и международных конференциях. Сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов физико-химического анализа, высокой воспроизводимостью и статистической оценкой погрешности экспериментальных данных, соответствием теоретических и экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и материалах конференций.

Апробация работы

Основные результаты исследований представлены на конференциях: XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых (Архангельск, 2020); X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020); Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина. (Архангельск, 2022); XV Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Иваново, 2024).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 работ, из них 5 статей в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий (РИНЦ, Scopus, Web of Science) и входящих в перечень изданий ВАК РФ, 4 тезиса в сборниках докладов научных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация содержит 125 страниц машинописного текста, 29 рисунков и 5 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 194 ссылки.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, в пунктах: 1. Фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах. Разработка физико-химических основ химико-технологических процессов. 9. Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе, с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит аналитический обзор публикаций о традиционных методах диспергирования, об используемых методах получения композитов с углеродными нанотрубками и наноструктурами, а также о сверхкритических флюидных технологиях и СКФ методах получения композитных материалов.

Рассмотрены основы наиболее применяемых методов диспергирования углеродных нанотрубок в различных растворах с целью получения стабильных суспензий. Можно выделить несколько подходов: ультразвуковая обработка и использование поверхностно-активных веществ с функцианализацией нанотрубок или их совместное использование.

Рассмотрены методы получения композитов с углеродными нанотрубками. Среди них можно выделить несколько основных: обработка УНТ и полимера в растворе, смешение УНТ и полимера в расплаве, и полимеризация in situ. Часто применяют процессы химической модификации нанотрубок, реализуемые с помощью реакции присоединения цепи полимера и УНТ или путём полимеризации мономера, инициированной на поверхности УНТ. Дополнительно рассмотрены метод твердофазного смешения и латексная технология получения композитов.

В аналитическом обзоре рассмотрены сверхкритические флюидные технологии, в частности методы RESS и SAS. Детально описаны метод RESS и его применение при получении нанообъектов, а также метод SAS и его применения для получения мелкодисперсных материалов и композитов.

В выводах к этой главе обоснован выбор исследуемых объектов, сформулированы подходы к получению композитных материалов на основе полимера с УНТ и поставлены задачи для их решения, включая методы обработки углеродных нанотрубок.

Во второй главе описаны используемые реагенты и материалы, экспериментальные методики диспергирования ОУНТ методом RESS и получения композитов с полимером методом SAS, и методы исследований структурных, поверхностных и физико-химических свойств исходных и обработанных трубок, а также полученных композитов.

В качестве исходных материалов для создания композита использовали одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) двух производводителей: одностенные ОУНТ TUBALL производство компании OCSiAl (Россиия, Новосибирск) и ОУНТ HIPco производство компании NoPo Nanotechnologies HIPco (Бангалор, Карнатака, Индия), термически устойчивый полиуретан

(ТПУ) марки Ravathane R130A70 производства компании Ravago (Турция) без дополнительной очистки. Для растворения полимеров использовали диметисульфоксид (ДМСО), 99,5% производства «Химмед», Россия; N-метилпирролидон (НМП), 99,5% производства «Химмед», Россия.

Для диспергирования ОУНТ исходные трубки обрабатывали с помощью метода RESS (рисунок 1). Установка для диспергирования углеродных нанотрубок оснащена камерой суспензирования с нагревательной рубашкой 5 для суспензирования трубок объёмом 25 $см^3$, к которой подключен насос высокого давления 2, камерой диспергирования 3 объемом 500 $см^3$ с распылительным соплом, в которой происходит распыление углеродных нанотрубок. В камеру суспензирования 5 нагнетали CO_2 (ГОСТ 8085–50, ОАО Линде Газ Рус) с помощью насоса высокого давления 2, температуру поддерживали с помощью электрической нагревательной рубашки. Суспензию выдерживали 30 минут для достижения равновесия, после производили резкий сброс суспензии в камеру диспергирования 3, в которой находилась воздушная среда при атмосферном давлении.

Проводили также диспергирование ОУНТ из азота (ГОСТ 9293–74, ОАО Линде Газ Рус). Азот подавали в камеру суспензирования путем прямого соединения камеры с баллоном 4, поэтому давление регулировали перекрыванием крана, разделяющего систему, а максимальное давление было равно равновесному давлению в баллоне.

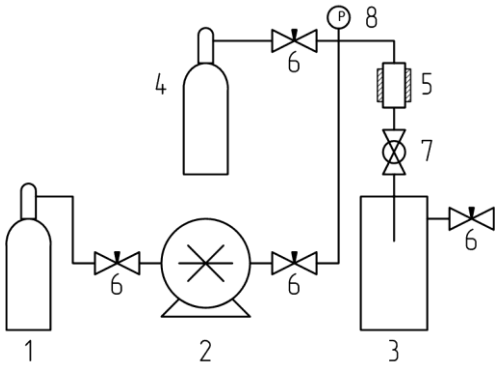


Рисунок. 1. Схема установки для проведения процесса RESS: 1 - баллон CO_2; 2 - насос высокого давления; 3 – камера диспергирования с атмосферным давлением; 4 - баллон N_2; 5 - камера суспензирования с нагревательной рубашкой и термопарой; 6 – кран игольчатый; 7 – кран шаровой; 8 – манометр.

При получении композита полимера с углеродными нанотрубками предварительно готовили раствор ТПУ в различных органических растворителях с добавлением нанотрубок и проводили осаждение композита методом SAS (рисунок 2). Установка для осаждения методом SAS оснащена насосом высокого давления 4, который позволяет нагнетать CO_2 со скоростью 50

г/мин в систему с термостатируемым реактором объёмом 500 мл. Насос для подачи микронизуемого вещества 7 подает суспензию УНТ в растворе полимера с заданной скоростью в осадительный сосуд 8 с CO_2 через распылительную форсунку 12, где происходит смешение диоксида углерода с раствором. Диоксид углерода смешивается с раствором, происходит падение растворяющей способности растворителя и выпадение композита, который осаждается на корзине 10 и на фильтре 11 реактора в виде порошка или губки в зависимости от условия процесса и природы растворителя, а смесь CO_2 - растворитель проходит через фильтр в циклонный сепаратор 14, где происходит разделение остаточного растворителя и CO_2. Остатки растворителя удаляются через сливной кран 16, а CO_2 отводится через регулятор давления 17 .

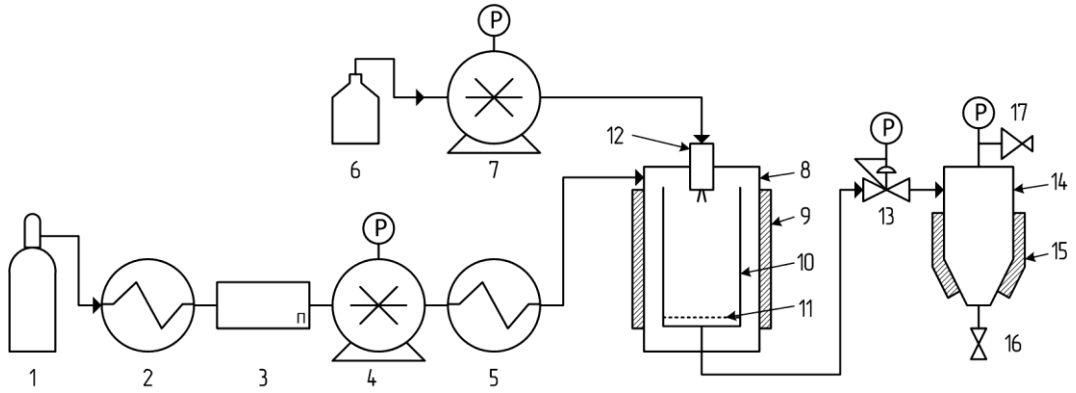


Рисунок. 2. Схема установки для проведения сверхкритического антисольвентного осаждения: 1- источник CO_2; 2- охлаждающий теплообменник; 3- расходомер Кориолиса; 4- насос CO_2; 5 – нагреватель CO_2; 6 – раствор микронизуемого вещества; 7 – насос для подачи микронизуемого вещества; 8 – осадительный сосуд высокого давления; 9 – нагревательная рубашка с термопарой; 10 – корзина; 11 – фильтр; 12 – распылительная форсунка; 13 – автоматический регулятор давления; 14 – циклонный сепаратор; 16 - сливной кран; 17 – ручной регулятор давления

Для изучения свойств полученных композитов и обработанных ОУНТ использовали методы: сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия импеданса, терагерцовая спектроскопия.

В третьей главе описаны эксперименты по влиянию технологических параметров (давление, температура, тип флюида) на деагломерацию нанотрубок в процессе RESS с учетом характеристик нанотрубок. Описаны эксперименты с последовательной многократной RESS обработкой ОУНТ. После первичного цикла обработки нанотрубок вновь загружались в камеру суспензирования для повторной обработки. Проведено исследование влияние количества циклов

обработки УНТ метод RESS и использование флюидов различной природы на диспергируемость нанотрубок. Определены режимы, обеспечивающие эффективную деагломерацию нанотрубок.

В работе проведено систематическое изучение влияния различных факторов (тип трубок, тип СК флюида, термодинамические параметры процесса: давление и температура) на диспергируемость нанотрубок. Показано, что характеристики ОУНТ (такие как длина, хиральность, диаметр, наличие дефектов и т.д.) могут варьироваться в широких пределах, и существенно влиять на эффективность диспергирования процесса RESS и на эффективность деагломерации ОУНТ.

Обработку методом RESS выполняли по следующей схеме: навеску углеродных нанотрубок 150 мг помещали в камеру суспензирования, затем нагнетали давление 50-300 бар и выдерживали в сверхкритическом флюиде (CO_2 или N_2) в течение 30 мин. Температуру в сосуде поддерживали в разных опытах в диапазоне 40-100 °С. Открытием крана распыляли суспензию ОУНТ в сверхкритическом флюиде в приёмный сосуд с воздухом атмосферного давления. После обработки извлекали из приемного сосуда деагломерированые ОУНТ. После измеряли объем полученного образцы.

Для оценки эффективности обработки нанотрубок использовали кратность увеличение удельного объема - отношение объёма к массе ОУНТ.

На рисунке 3 представлены значения кратности увеличения удельного объёма ОУНТ в зависимости от использованного флюида и условий процесса RESS по сравнению с исходными ОУНТ. Установлено, что эффективность диспергирования при использовании азота выше, чем CO_2 при одинаковых параметрах.

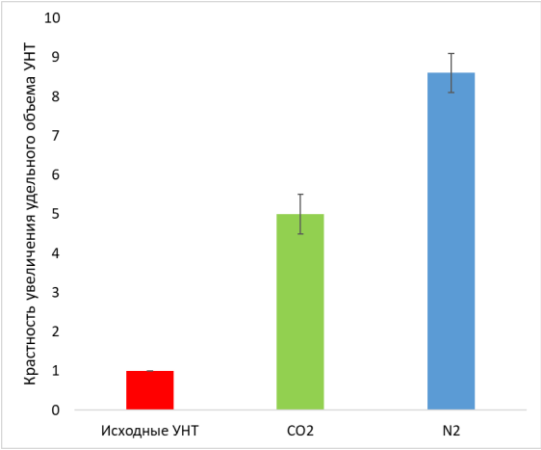
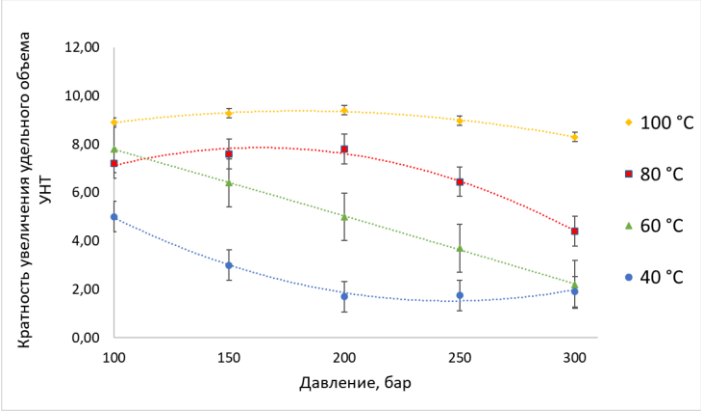
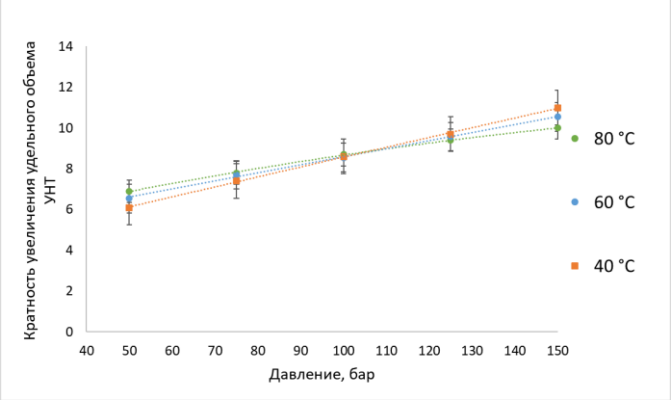


Рисунок 3. Увеличение удельного объема ОУНТ после RESS-обработки (100 бар, 40 °С) с использованием CO_2 и N_2.

На рисунке 4 Представлены зависимости увеличения удельного объема нанотрубок (типа OCSiAl) от условий проведения процесса RESS.



А



Б

Рисунок 4. Кратность увеличения объёма ОУНТ типа OCSiAl после RESS-обработки с использованием CO_2 (А) и N_2 (Б) в зависимости от температуры и давления процесса RESS.

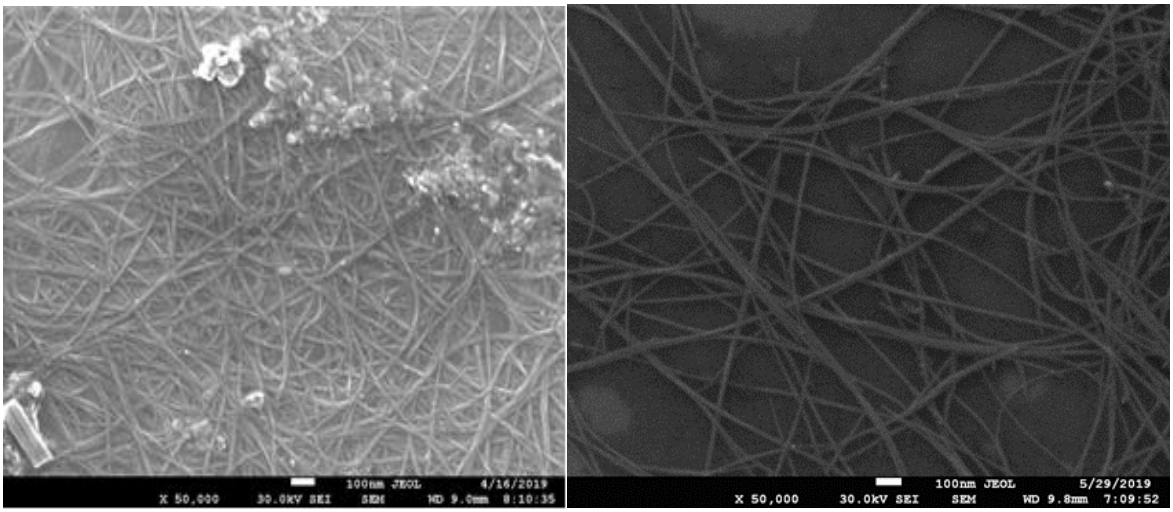
Установлено, что эффективность диспергирования меняется в широком диапазоне значений в зависимости от условий проведения процесса RESS.

Наблюдается различие в характере влияния параметров состояния флюида на кратность увеличение удельного объема для двух флюидов.

Использование азота в качестве флюида приводит к большему росту удельного объёма ОУНТ, по сравнению с СК CO_2. Для образцов, полученных обработкой сверхкритическим флюидом азота, температура не оказывает существенного влияния на степень увеличения объёма. При этом рост давления приводит к росту кратности увеличения объёма и для 40 °C, и для 80 °C. Для CO_2 зависимости эффективности диспергирования от температуры и давления при RESS-обработке существенно отличаются от аналогичных образцов, полученных в N_2. Рост давления в случае CO_2, наоборот, уменьшает кратность увеличения объёма, а рост температуры при постоянном давлении – увеличивает.

Результаты увеличения объема ОУНТ, коррелируют с результатами СЭМ и других методов. СЭМ метод позволяет качественно определить, что плотность нанотрубок уменьшается.

На СЭМ снимках (рисунок 5) видно, что расстояния между трубками увеличились.

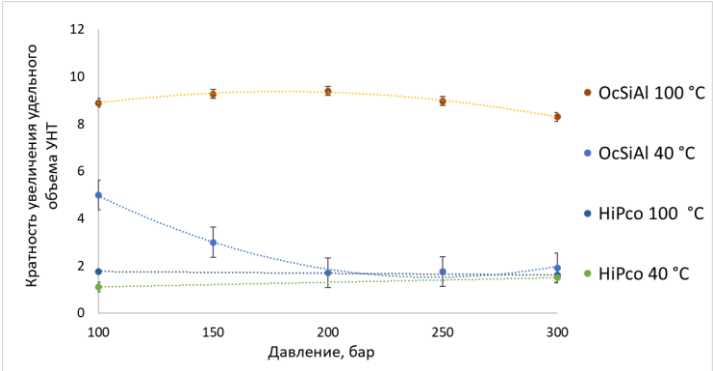


A B

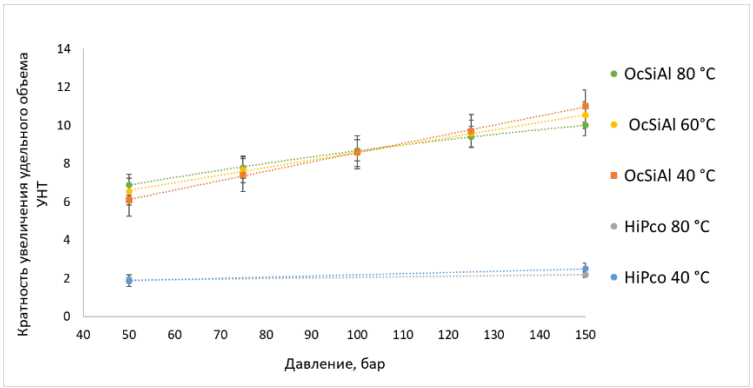
Рисунок 5. СЭМ фотографии ОУНТ до (А) и после (Б) RESS-обработки CO_2.

Из данных СЭМ следует, что обработка нанотрубок методом RESS приводит к значительному снижению степени агломерации ОУНТ. Эффективность диспергирования ОУНТ связана с тем, что флюид проникает в зазоры между нанотрубками, а после резкого сброса давления флюид переходит в газовое состояние, резко увеличивается в объеме и раздвигает/отрывает трубки друг от друга за счет расклинивающего эффекта. Исследование методом АСМ подтверждают эти наблюдения. Исследование методом ПЭМ не показало структурных изменений в индивидуальных нанотрубках до и после обработки методом RESS.

Аналогичные эксперименты были проведены с ОУНТ (типа HIPco). Получены графики зависимости удельного увеличения ОУНТ от условий проведения процесса RESS, приведены в сравнении с нанотрубками типа OCSiAl (рисунок 6).



A



Б

Рисунок 6. Сравнение кратности увеличения объёма ОУНТ типа OCSiAl и HiPco после RESS-обработки с использованием CO_2 (А) и N_2 (Б) в зависимости от температуры и давления процесса.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что увеличение объема ОУНТ (HiPco) после RESS обработки не является уникальным и повторяет закономерности, полученные для ОУНТ (OCSiAl). Все тенденции влияния параметров процесса RESS для ОУНТ HiPco повторяют для OCSiAl. Таким образом, тенденции влияния параметров схожи для разных флюидов, а абсолютные значения отличаются.

Эти данные могут свидетельствовать об аналогичных механизмах RESS обработки в случае ОУНТ различного способа получения.

Проведено исследование КР-спектроскопией ОУНТ до RESS-обработки и после обработки. В качестве примера приведены спектры КР суспензий порошков ОУНТ до и после RESS на рисунке 7. Для детального анализа полученных спектров провели аппроксимацию «дышащих» мод (RBM - radial breathing mode) двумя функциями Гаусса, результаты представлены в таблице 1. Две наблюдаемые полосы при ~161 и ~177 $см^{-1}$ отвечают радиальным дышащим модам УНТ. Низкочастотный вклад RBM относится к индивидуальным углеродным нанотрубкам, высокочастотный вклад – к агрегированным нанотрубкам. Частоты RBM в агломератах нанотрубок смещаются в высокочастотную область, так что соотношение частот в агломератах к их значениям в индивидуальных трубках составляет ~1,1, что наблюдается для всех образцов табл. 2.

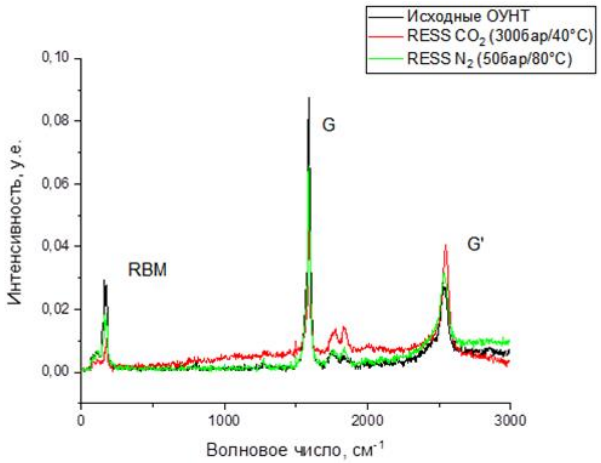


Рисунок 7. КР спектр ОУНТ «OCSiAl» до обработки и после обработки методом RESS.

Таблица 1. Данные аппроксимации RBM моды

	Условия диспергирования	ν_{max1}, $см^{-1}$	ν_{max2} $см^{-1}$	ν_{max2}/ν_{max1}	N_i, %	N_a, %
Исх УНТ	-	161,7	177,0	1,09	49±1	51±1
RESS	СК-CO_2 (300бар/40°C)	160,6	176,2	1,10	18±1	82±1
	СК-CO_2 (200бар/100°C)	160,5	176,9	1,10	55±1	45±1
	СК-N_2 (150бар40°C)	160,8	176,6	1,10	61±1	39±1
	СК-N_2 (50бар/40°C)	162,2	176,4	1,09	51±1	49±1

ν_{maxi} – положение максимумов вкладов после аппроксимации RBM моды, $см^{-1}$. N_i - распределение изолированных трубок, Na –распределение агломератов УНТ, %.

По соотношению интегральных интенсивностей этих пиков I(ν=161 $см^{-1}$)/ I(ν=177 $см^{-1}$) можно качественно оценить степень деагломерации трубок и содержание индивидуальных трубок.

Можно приблизительно оценить распределение изолированных трубок и их агломератов, так степень диспергирования ОУНТ в результате RESS-обработки СК-CO_2 при 300 бар и 40 °C составляет 18%, а при обработке низкоплотным флюидом СК-CO_2, то есть при более высокой температуре 100ºС и давлении 200 бар, составляет 55±1%. Наибольшее количество индивидуальных нанотрубок получается при обработке методом RESS из СК- N_2 при 150 бар и 40°C и составляет 61±1%.

Из КР спектров видно, что обработанные нанотрубки преимущественно являются одностенными, поскольку присутствует мода RBM и отсутствует полоса D (~1250-1360 см$^{-1}$), которая отвечает за колебания краевых атомов и растет с увеличением количества стенок и дефектов. Определен диаметр нанотрубок (1), который равен 1,41±0,03 нм, а значение хиральности – (11,10), что соответствует полупроводниковому типу проводимости.

$$w_{RBM} = \frac{\alpha}{d}, \quad (1)$$

где w_{RBM}- положение низкочастотного вклада моды RBM, см$^{-1}$; α= 232 ± 10 см$^{-1}$ нм – это эмпирический фактор; *d* – диаметр ОУНТ, нм.

После однократной обработки были проведены эксперименты с последовательной многократной RESS обработкой ОУНТ. На рисунке 8 представлены графики зависимости кратности увеличения удельного объема УНТ после RESS для азота и CO_2 при различном числе последовательных обработок методом RESS. Условия для проведения экспериментов были выбраны на основе лучших и худших результатов диспергирования из азота и диоксида углерода, которые были рассмотрены ранее (таблица 1). После RESS-обработки УНТ происходит существенное увеличение их объема.

Для образцов, полученных обработкой с помощью азота, температура не оказывает существенного влияния на степень увеличения объема. При этом повышение давления приводит к росту кратности увеличения объема вне зависимости от температуры. Для CO_2 зависимости эффективности диспергирования от температуры и давления существенно отличаются от аналогичных образцов, полученных в N_2.

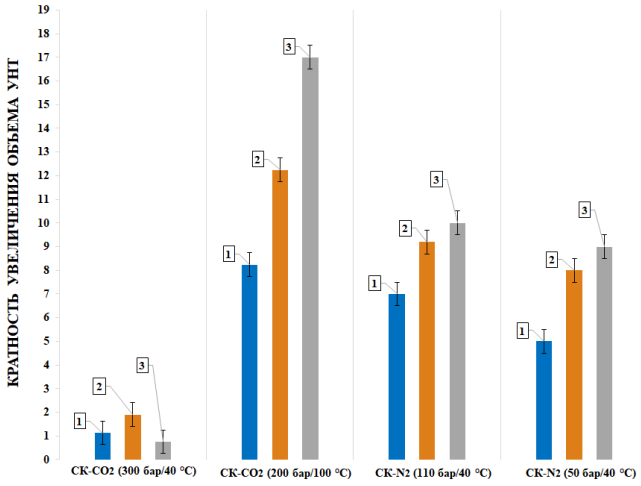


Рисунок 8. Зависимости кратности увеличения удельного объема УНТ после RESS от условий обработки (1,2,3 сверху столбцов – кратность обработки методом RESS)

Вторичная и последующая обработки методом RESS приводят к дополнительному увеличению объёма УНТ по сравнению с однократной обработкой в большинстве случаев.

Максимальный эффект от вторичной обработки - дополнительное увеличение объёма УНТ в 1.7 раз - наблюдается при использовании в качестве флюида CO_2 при 300 бар и 40 °C. Трёхкратная обработка также приводит к дополнительной эффективности диспергирования во всех случаях, кроме CO_2 300 бар, 40 °C. При этом трёхкратная обработка методом RESS с использованием CO_2 при 200 бар и 100 °C приводит к увеличению объёма на 40 % по сравнению с двукратной. Такая разница связана с возможностью возникновения конденсированной фазы в случае высокой плотности CO_2.

В результате проведенных экспериментов показано, что оценка степени деагломерации по данным КР-спектроскопии коррелирует с данными измерения удельного объёма УНТ. Наибольшая степень деагломерации характерна для УНТ, обработанных методом RESS 2 или 3 раза с использованием азота либо CO_2 при 200 бар и 100°C.

Четвертая глава посвящена влиянию технологических параметров процесса SAS на получение композитов полиуретана с ОУНТ и формированию порошков на их основе.

В работе были выявлены факторы, влияющие на эффективность процесса осаждения.

Одним из важных факторов, который влияет на успешность процесса осаждения, является выбор растворителя. Полимер должен хорошо растворяться в растворителе, а растворитель в свою очередь должен хорошо растворяться в СК CO_2. Кроме того, суспензия ОУНТ в растворителе должна быть устойчивой. В ходе работы был проведен скрининг растворителей и для дальнейшей работы были выбраны два -диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (НМП). В обоих растворяется ТПУ и их растворимость в СК-CO_2 удовлетворяет условиям процесса.

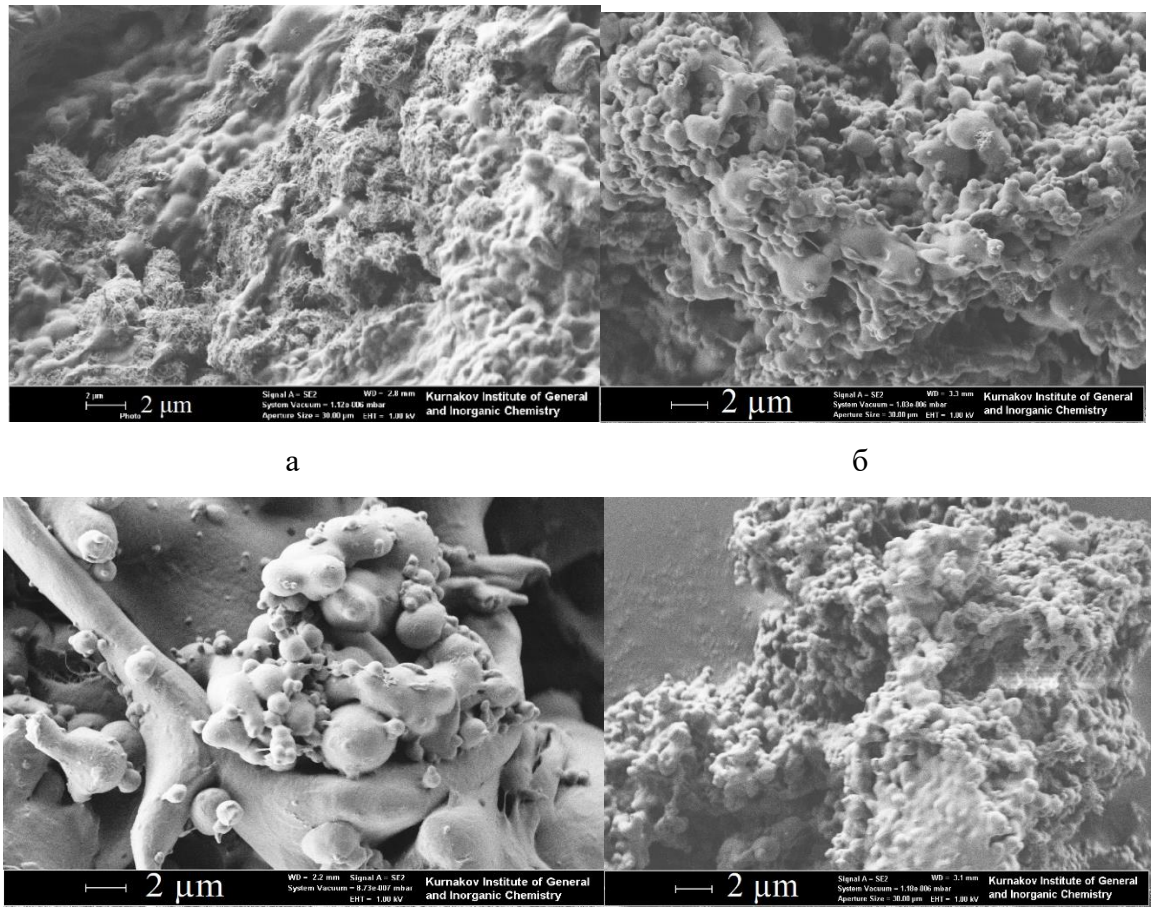
Были установлены условия температуры и давления (150 бар и 40 °C), при которых выбранные растворители и CO_2 полностью смешиваются, что и определило их выбор для проведения процесса SAS.

Диаметр распылительного сопла также влияет на эффективность проведения процесса. Были использованы сопла 100 мкм, 150 и 200 мкм. Сопла диаметром меньше 200 мкм блокируются осаждающимся композитом при распылении и процесс останавливается.

Скорость подачи суспензии сильно влияет на эффективность процесса осаждения. Проведены эксперименты в интервале скоростей потока от 0,5 до 2,5 мл/мин при скорости потока СК CO_2 – 50 г/мин. Увеличение скорости подачи распыляемой суспензии до 2мл/мин приводит к резкому снижению выхода (23%) из-за высокой доли растворителя в смеси с СК CO_2. Это приводит к большей доле уноса растворенного полимера за осадительный фильтр и осаждению

полимера за фильтром. В результате исследования было установлено, что скорость потока суспензии 1 мл/мин приводит к максимальному выходу продукта, что и было выбрано в качестве рабочего параметра.

Морфология получаемых композитов зависит от концентрации полимера в исходном растворе (рисунок 9). Исследование методом СЭМ показало, что при низком содержании полимера в растворе (10 г/л) УНТ не полностью покрыты полимером, тогда как более высокие концентрации (25 г/л) обеспечивают более однородную структуру композита. Кроме того, композит осаждается в виде более крупных частиц при использовании ДМСО, по сравнению с осаждением из раствора НМП.



а б

в г

Рисунок 9. СЭМ фотографии образцов композита ТПУ – ОУНТ, полученных методом SAS при осаждении раствора с концентрацией ТПУ в ДМСО 10 г/л (а), 25 г/л (б), 46 г/л (в) и в НМП с концентрацией 50 г/л (г), концентрация ОУНТ – 1 мас. %.

Таким образом, подбор параметров процесса SAS происходил, чтобы, во-первых, избежать проблем осаждения полимера в распылительном сопле и не допустить засорение фильтра на дне осадительного сосуда, и во-вторых, максимизировать выход получаемого продукта.

В главе пять рассмотрены свойства композитов, полученных методом SAS и гидрокоагуляцией в качестве сравнения.

Получены 4 серии композитов ТПУ/ОУНТ с различной весовой концентрацией (от 0% до 1% масс.):

- композиты с RESS-обработанными ОУНТ, получаемые методом SAS (далее используется шифр «SAS-RESS»);

- композиты с исходными ОУНТ, получаемые методом SAS (далее используется шифр «SAS-pristine»);

- композиты с RESS-обработанными ОУНТ, получаемые методом коагуляционного осаждения в воде (далее используется шифр «CP-RESS» (CP: coagulation precipitation));

- композиты с исходными ОУНТ, получаемые методом коагуляционного осаждения в воде (далее используется шифр «CP-pristine»).

Проведено исследование полученных композитов КР-спектроскопией. Подтверждено, что ОУНТ присутствуют в композите. RBM моды определены, тангенциальные моды в композитах смещены в сторону коротких длин волн по сравнению с исходными УНТ, что связано с ван-дер-вальсовыми взаимодействиями между нанотрубками и полиуретаном в композитах.

Проведено измерение проводимости композитов методом импедансной спектроскопией. Обнаружено, что для композитов с низким содержанием ОУНТ (для SAS-RESS менее 0,05%, остальных менее 0,1%) наблюдается частотно-зависимый характер на всем диапазоне исследуемых частот с характерным ослаблением зависимости в области низких значений. Это объясняется превалированием емкостного вклада импеданса над активным сопротивлением и определяется поляризационными эффектами на границе фаз ОУНТ-ТПУ, так как ТПУ является диэлектриком, а ОУНТ ведут себя как наноразмерные конденсаторы в непроводящей матрице полимера. Для всех образцов наблюдается схожая зависимость, что соответствует единому механизму проводимости.

Был установлен порог перколяции в ТПУ/ОУНТ композитах, на рисунке 10 приведены зависимости проводимости постоянного тока от концентрации ОУНТ. Проводимость композитов, синтезированных в рамках серии SAS-RESS, оказалась на несколько порядков выше (в среднем интервале концентраций), чем у других композитов.

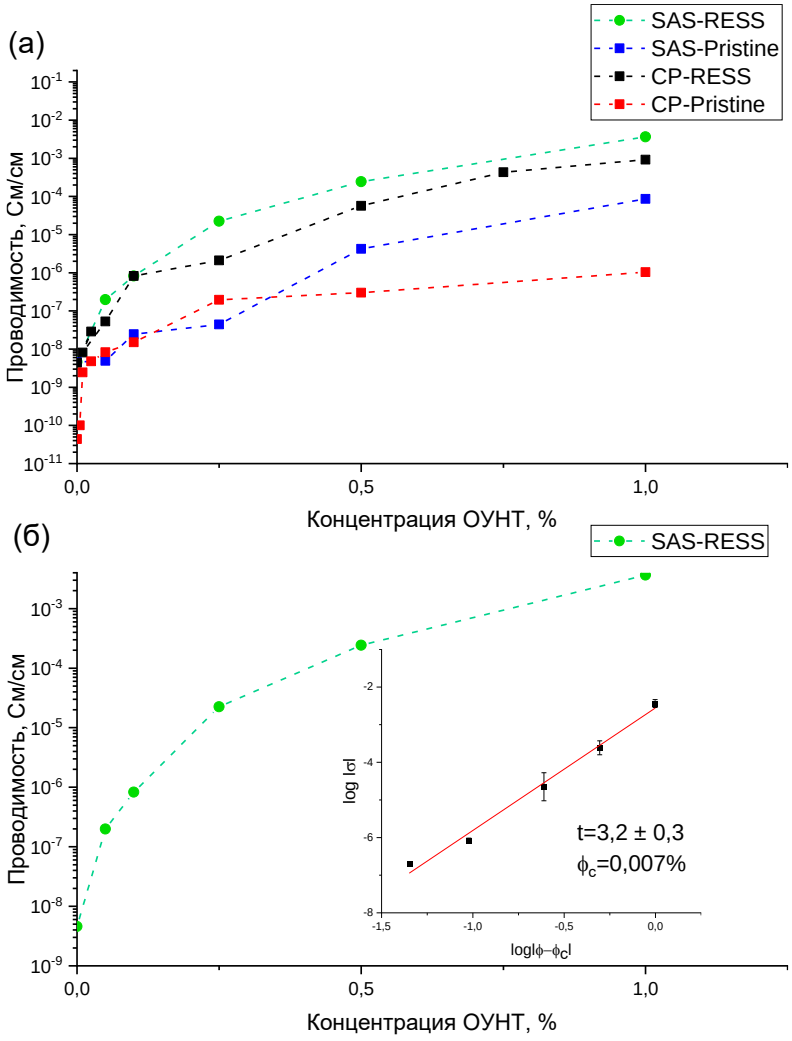


Рисунок 10. (а) Зависимости проводимости постоянного тока от концентрации ОУНТ в композите; (б) Зависимость проводимости постоянного тока от концентрации ОУНТ в композите в серии SAS-RESS; врезка: та же зависимость, построенная в логарифмических координатах с аппроксимацией зависимости функцией первого порядка.

Для определения порога перколяции данные были представлены в логарифмических координатах, поскольку, согласно классической теории перколяции, проводимость имеет степенную зависимость от концентрации: $\sigma \sim (\varphi - \varphi_C)^t$. Наименьшую погрешность имеют параметры $\varphi_C = 0{,}007\%$; $t = 3{,}2$. Показатель степенной зависимости, равный 3,2 коррелирует с литературными данными для «полимер/ОУНТ» композита и указывает на формирование проводящих путей в композите из трехмерной сети ОУНТ, поскольку величина наклона t прямой линии считается показателем размерности проводящей сети нанонаполнителей, которая составляет 2,0 для трехмерных сетей. Порог перколяции в ТПУ/ОУНТ композитах серии CP-RESS находится на значении около 0,01%. Композиты, полученные методом коагуляционного

осаждения в воде с RESS-обработанными ОУНТ (t=2,01), показывают более высокую однородность распределения нанотрубок в матрице полимера, чем метод CP-pristine (t=1,16).

Таким образом, использование метода быстрого расширения сверхкритических суспензий приводит к значительному улучшению свойств проводимости композитов ТПУ/ОУНТ, что вызвано эффективным распределением ОУНТ в матрице полимера.

Для исследования механических свойств композитов полиуретана с ОУНТ получены «лопатки» горячим прессованием. Установлено, что добавление УНТ в ТПУ приводит к увеличение модуля Юнга. Эластичность композитов незначительно уменьшается с увеличением содержания УНТ, но предел прочности и коэффициент Пуассона сохраняется на том же уровне, как у исходного полимера. Полученные композиты сохраняют механические свойства примерно на том же уровне, что и исходный полимер. На рисунке 11 прослеживаются два режима: упругое поведение в области низких напряжений и пластическая деформация в области высоких.

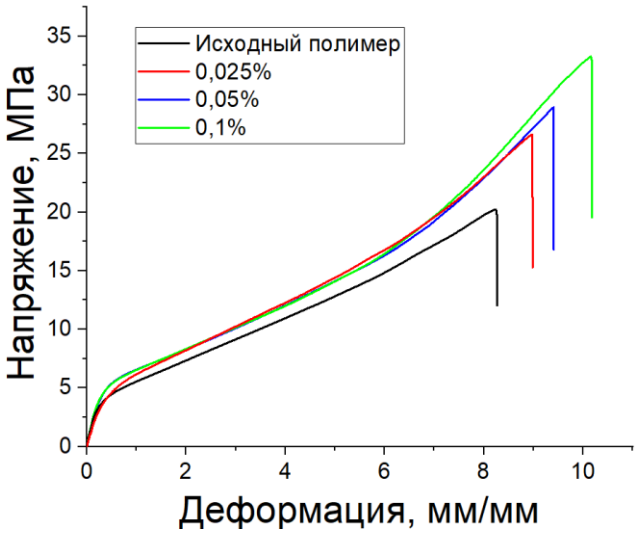


Рисунок 11. Кривая зависимости напряжения от деформации для композитов серии SAS-RESS.

Для оценки экранирующих свойств композита было проведено исследование с использованием терагерцовой (ТГц) спектроскопии. Эффективность экранирования (ЭЭ) измеряется по формуле (2):

$$ЭЭ = -10 \log T = 10A \qquad (2)$$

где Т – пропускание, А- оптическая плотность

Обнаружено, что эффективность экранирования растет с содержанием УНТ и прикладываемой частотой. Рост эффективности экранирования наблюдается примерно от 1ТГц (рисунок 11).

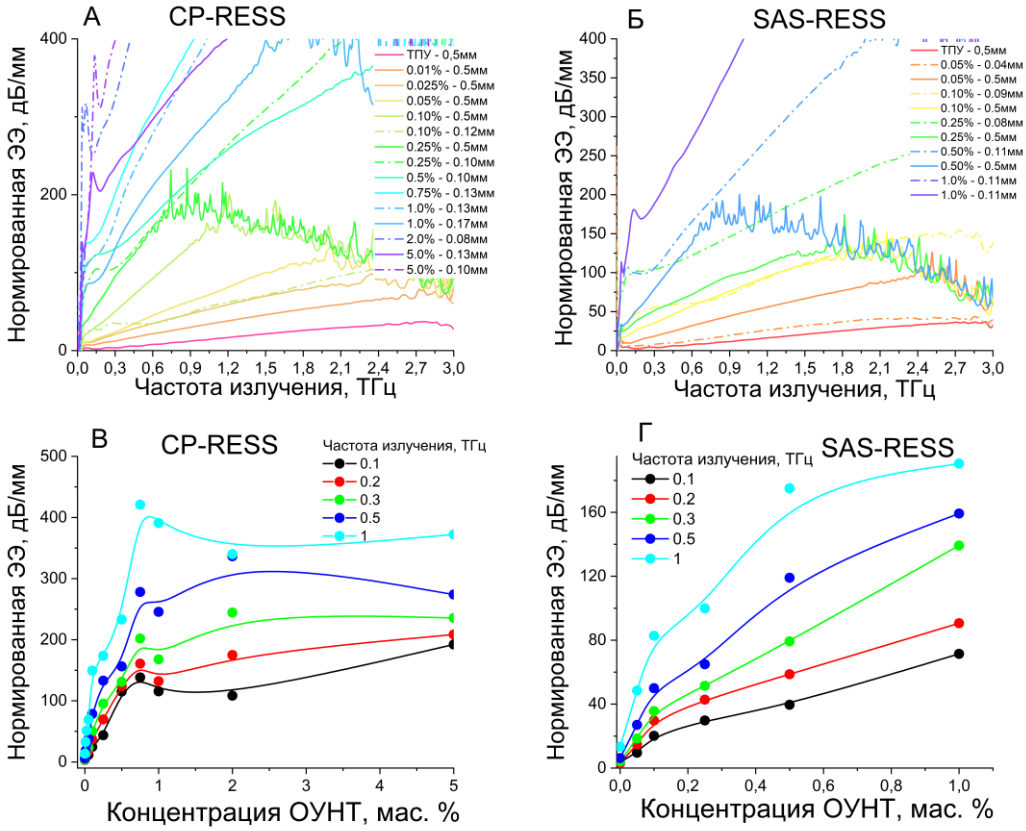


Рисунок 12. Зависимости эффективности экранирования от концентрации УНТ в составе композитов, полученных методом SAS и CP.

Установлено, что уже при содержании УНТ (0.01–0.05 мас. %) в матрице ТПУ наблюдаются поглощения ЭМИ. Для низких концентраций УНТ наблюдается перегиб и падение эффективности экранирования с увеличением частоты, что связано с уменьшением вклада поглощения. Для более высоких концентраций УНТ перегиб смещён в область более высоких частот.

Таким образом, варьируя концентрацию содержания УНТ в полимере и параметры получения композита можно получать не только электропроводящий композит с механическими свойствами полимера, но также усилить ЭМИ экранирующие свойства композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны физико-химические основы процессов получения композиционных материалов на основе полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок. Для достижения равномерного распределения нанотрубок по объему композита использованы последовательно две сверхкритические флюидные технологии: RESS и SAS.

2. Получены зависимости условий диспергирования методом RESS и свойствами полученных ОУНТ. Показано, что по абсолютным значениям расширения диспергирование более эффективно из среды СК -N_2 при 150 бар и 40 °C, чем из СК-CO_2 при 200 бар и 100 °C.

3. Методом КР-спектроскопии установлено, что последовательные циклы обработки методом RESS позволяют эффективно улучшить степень деагломерации УНТ.

4. Предложены СКФ процессы, которые позволяют получать композиты с электропроводящими свойствами. По сравнению с композитами, полученными другими методами, порог перколяции в них значительно снижается. Кроме того, эти композиты обладают экранирующими свойствами, при этом сохраняя механические свойства исходного полимера.

5. Установлено, что увеличение концентрации нанотрубок в полимере с равномерным их распределением, благодаря использованию СКФ процессов, усиливает не только электропроводящие свойств композита, но и свойства экранирования электромагнитного излучения.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. **Зуев Я. И.** Получение композитов полиуретан-углеродные нанотрубки методом суспензионного сверхкритического антисольвентного осаждения / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, О. О. Паренаго // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 27–34.
2. Воробей А. М. Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок методом быстрого расширения сверхкритических суспензий / А. М. Воробей, **Я. И. Зуев**, А. А. Дышин, О. О. Паренаго, М. Г. Киселёв // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 80–91.
3. Novikov I. V. Multifunctional elastic nanocomposites with extremely low concentrations of single walled carbon nanotubes / I. V. Novikov, **Ya. I. Zuev** [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14, № 16. – P. 18866–18876.
4. Butt H. A. Binder-free, pre-consolidated single-walled carbon nanotubes for manufacturing thermoset nanocomposites / H. A. Butt, **Ya. I. Zuev** [et al.] // Carbon. – 2023. – Vol. 202. – P. 450–463.
5. Воробей А. М. Диспергирование углеродных нанотрубок методом многократного быстрого расширения сверхкритических суспензий / А. М. Воробей, Я. П. Рубцов, **Я. И. Зуев**, О. О. Паренаго // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2024. – Т. 19, № 2. – С. 16–26.
6. **Зуев Я. И.** Создание полимерных композитов с углеродными нанотрубками методами сверхкритического антисольвентного осаждения и быстрого расширения сверхкритических суспензий / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, К. Б. Устинович, О. О. Паренаго, В. В. Лунин //

Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых. – Архангельск, 2020. – С. 56–58.

7. **Зуев Я. И.** Создание полимерных композитов с углеродными нанотрубками с помощью сверхкритических флюидных технологий / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, К. Б. Устинович, О. О. Паренаго, В. В. Лунин // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов конференции. – Москва, 2020. – С. 45.

8. **Зуев Я. И.** Диспергирование углеродных трубок методом RESS / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, Я. П. Рубцов, О. О. Паренаго // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина. – 2022. – С. 55–57.

9. **Зуев Я. И.** Многократное диспергирование углеродных нанотрубок методом RESS / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, Я. П. Рубцов, О. О. Паренаго // XV Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»: сборник тезисов докладов. – Иваново, 2024. – С. 32–33.

Зуев Ярослав Игоревич

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕРА С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Подписано в печать 28.10.2025
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная.
Объём: усл. печ. л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ № 5298
Типография «Постер-М»
192296 Москва, ул. Молодежная, 3
www.poster-m.su