

УДК 504.06+549.9

Переселенцева Л.Н., Вишнякова Е.Л., Вишняков Л.Р., Олейник Г.С.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Украина, Киев

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

### Анотація

*Надані результати досліджень із синтезу вуглецевих оніонів при карбонізації гідратцелюлозних волокон. Отримані оніони мають низькі значення електричного опору і можуть конкурувати з вуглецевими нанотрубками як нанододатки, що надають полімерним композитам електропровідні властивості.*

### Abstract

*The results of studies on the carbon onions synthesis during the hydrate cellulose fibers carbonization are of interest in the present paper. The synthesized onions have low electrical resistance and could compete with carbon nanotubes as electroconductive nanoadditives for polymer composites.*

Создание наноструктурных материалов является одним из перспективных направлений материаловедения. В последнее десятилетие широко развиваются исследования, целью которых является получение композитов, наполненных углеродными наночастицами — нанотрубками, нановолокнами, фуллеренами, ультратонкими графитовыми пленками. Еще одной формой наноструктурного углерода, которая может быть потенциальным наполнителем для различных матриц являются онियोны, которые могут быть использованы для создания нанокомпозитов с высокими механическими и электропроводящими свойствами. Онियोны относятся к упорядоченному углероду с решеткой графитоподобного  $sp^2$  углерода. Они представляют собой шаровидные образования с диаметром от нескольких до десятков нанометров [1]. Известно, что онियोны, также как и углеродные нановолокна, являются структурной составляющей высокопрочных высокомодульных волокон на основе карбида кремния "Nicalon" [2] и вносят свой вклад в высокие прочностные свойства этих волокон. В настоящее время интерес к этим структурам возобновился в связи поиском альтернативных наполнителей для композитов, появились также работы по исследованию электрических свойств оніонів и возможных их применений в нанотехнологиях [3, 4]. В частности, в работе [3]

установлено, что оніоны, полученные графитизацией алмаза, обладают электропроводящими свойствами, приближающимися к графитизированной саже, а в работе [4] показана возможность использования полимерных композитов, наполненных оніонами, в качестве наноконденсаторов.

В настоящей работе представлены результаты исследований фуллереноподобных наноструктур углерода в форме оніонов, полученных при карбонизации гидратцеллюлозных волокон.

В экспериментах применялись гидратцеллюлозные волокна, предварительно пропитанные растворами силиката натрия и ацетата никеля. Пиролиз этих волокон осуществлялся при температурах до 800–900°C. Результаты исследования механизмов пиролиза гидратцеллюлозных волокон, пропитанных растворами силиката натрия и ацетата никеля имеют сходные особенности. Эти особенности состоят в образовании интермедиатов при температурах 200–300°C в результате химического взаимодействия пиролизата и продуктов термического разложения солей. Эти интермедиаты при дальнейшем повышении температуры пиролиза разлагаются с выделением свободного углерода в форме оніонов. Основные физико-химические закономерности этого процесса изложены в работе авторов [5]. Процесс упорядочения углерода происходит по мере повышения температуры карбонизации, начиная с температуры 1000–1100°C. Для карбонизованных волокон гидратцеллюлозы, пропитанных раствором силиката никеля, интенсивность дифракционных пиков (рис. 1) упорядоченного графита достигает

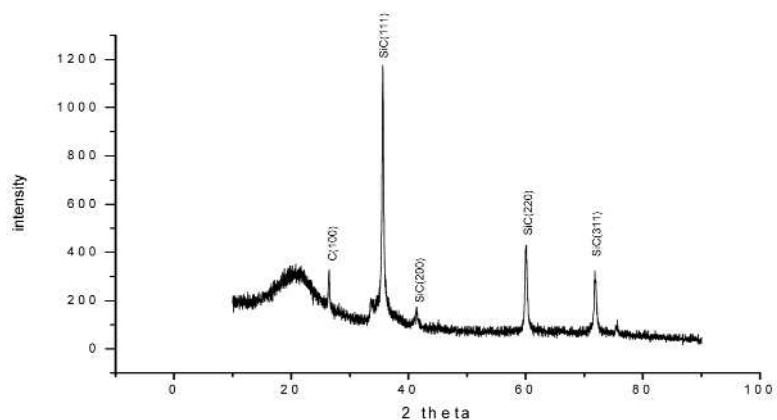


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма волокна SiOC, отожженного при температуре 1500°C



максимума при температуре 1500°C. Для карбонизованных волокон гидратцеллюлозы, импрегнированных солью никеля, упорядочение углерода наблюдается в широком диапазоне температур — 1000–2000°C, что следует из анализа дифрактограмм и микроэлектроннограмм.

На примере исследованных карбонизованных волокон гидратцеллюлозы, импрегнированных силикатом никеля, показаны структуры (рис. 2, 3) и микроэлектроннограммы промежуточного соединения (SiOC) и образовавшихся в результате термического разложения онионов. Аналогичные структуры наблюдаются также и в случае синтеза онионов при карбонизации гидратцеллюлозных волокон, пропитанных раствором соли никеля. Как видно, образовавшиеся онионы имеют вид колец с наружным диаметром 200–300 нм и толщиной 30–40 нм. Вид электроннограммы свидетельствует об образовании упорядоченного углерода с решеткой графита.

Для определения возможности использования синтезированных онионов в качестве электропроводящей добавки для полимерных композитов были проведены измерения электрических свойств методом пресс-формы по четырех-электродной схеме. Удельное электрическое сопротивление спрессованных пористых углеродных образцов определялось по формуле:

$$\rho_{\text{обр}} = R_{\text{обр}} \cdot S/l,$$

где  $R_{\text{обр}}$  — сопротивление брикета,  $S$  — площадь брикета,  $l$  — расстояние между потенциальными электродами. Оценка удельного сопротивления  $\rho$  непосредственно самого углеродного материала определяли, используя формулу

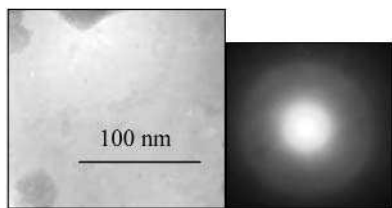


Рис. 2. Электронная структура и МЭГ фазы SiOC, синтезированной и отожженной при 800–1100°C

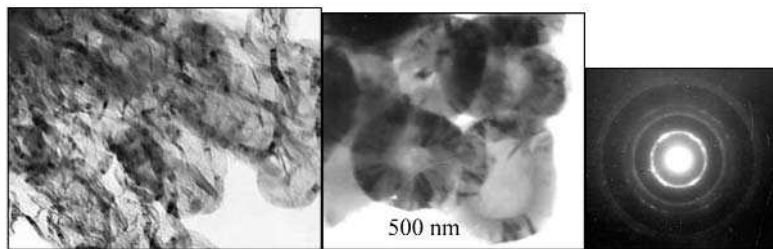


Рис. 3. Типичная электронная структура и МЭГ онионов, наблюдаемых при разложении SiOC при температурах 1300–1500°C

Скорехода В.В.:  $\rho = \rho_{\text{обр}} \cdot \varphi(\theta)$ , где  $\varphi(\theta)$  — функция пористости.

Результаты измерений электросопротивления представлены в таблице. Как видно, удельное электрическое сопротивление синтезированных частиц зависит от температуры синтеза и при температурах синтеза 1500–1600°C достигает уровня электросопротивления углеродных нанотрубок. При дальнейшем повышении температуры синтеза электросопротивление уменьшается и становится ниже электросопротивления нанотрубок в 1,5–2 раза.

Таблица 1

Удельное электросопротивление углеродных частиц, синтезированных при карбонизации гидратцеллюлозных волокон, импрегнированных солью никеля

№ п.п.	Температура синтеза, °C	Уд. электрическое сопротивление, Ом · см
1	300	$2,5 \cdot 10^7$
2	600	$8,2 \cdot 10^4$
3	800	$9,4 \cdot 10$
4	1200	$26 \cdot 10^{-3}$
5	1500	$10,2 \cdot 10^{-3}$
6	1600	$5,5 \cdot 10^{-3}$
7	1900	$4,9 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, по достигнутому уровню электропроводности синтезированные при высоких температурах онионы могут успешно использоваться в качестве добавок в полимерных матрицах с целью снижения электросопротивления и придания таким композитам электропроводящих свойств. На основании проведенных экспериментов были получены положительные результаты при создании электропроводящих слоев в композитах на основе эпоксидных смол, наполненных 1,5–3% онионов. Эти результаты могут быть перспективными, например, при разработке молниезащиты полимерных композиционных материалов.

### Литература

1. D. Ugarte. Nature, 1992, 359, 707–709.
2. Laffo C., et al., J. Mater. Sci. 24(1989), #4, 1503–1512.
3. V. Kuznetsov et al. Chem. Phys. Lett. 336 (2001), 397–404.
4. C. Portet, G. Yushin, Y. Gogotsi. Carbon 45 (2007) 2511–2518 K.
5. Vyshnyakova, G. Oleinik, L. Pereselenyeva, Fourth International Conference on Inorganic Materials, 2004, Antwerp, Belgium, Abstract Book, p. 426.