

На правах рукописи

УДК 544.3.032.4

Пушина Екатерина Александровна

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
КАК КОМПОНЕНТА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа прошла апробацию в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ «ТИСНУМ»).

Научный руководитель:

доктор химических наук

Мордкович Владимир Зальманович

Ведущая организация:

Акционерное общество «Центральный научно –
исследовательский технологический институт
«Техномаш»

Защита состоится 10 декабря 2021 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ФЭФМ.02.00.04.007 на базе МФТИ по адресу: 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке МФТИ и на сайте <https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-khimicheskie-nauki.php>

Работа представлена 07 сентября 2021 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)” для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона “О науке и государственной научно-технической политике”

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Характеристики материалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) находятся, как показывает практика, на уровне, гораздо ниже теоретически предсказанного. Более того, этот уровень нередко намного ниже, чем у некоторых традиционных углеродных материалов. Например, прочность на растяжение и относительное удлинение при растяжении для индивидуальных УНТ находятся в диапазонах 11-63 ГПа и 10-30% соответственно¹, удельное электрическое сопротивление составляет до 3×10^{-7} Ом $\times$ м², однако ни один из существующих макроматериалов на основе УНТ не показывает таких свойств. Все еще не решена проблема переноса свойств УНТ в макроскопические композиционные или волокнистые материалы в связи с низким аспектным соотношением УНТ. На данный момент появились технологии синтеза, которые могут решить данную проблему благодаря получению длинных УНТ³, что обеспечит перспективы для различных областей применения, таких, как аэрокосмическая промышленность, автотранспорт, судостроение, электроника и многие другие отрасли. УНТ могут стать более дешевыми альтернативами углеродным волокнам (УВ). На данный момент лучшие УВ никогда не демонстрируют прочность на растяжение выше 7 ГПа, что намного ниже, чем приведенные выше значения для УНТ. Кроме того, волокно, полученное из УНТ, синтезированных путем каталитического роста, не требует для своего получения многих дорогостоящих и энергоемких технологических операций, как, например, отжиг при температуре около 2000°C. Также длинные УНТ могут применяться не только как компоненты длинных технологических волокон, но и в качестве составляющих некоторых конструкционных и функциональных композиционных материалов (КМ).

Различные типы УНТ, а также их смесей, уже производятся промышленным способом и представлены на мировом рынке. Среди крупных производителей УНТ можно найти как зарубежные компании Азии, США и Европы, так и российские. У производителей существует ряд производственных проблем: периодичность процесса, энергоемкость, отличие характеристик УНТ из разных партий и др. Анализ литературы показывает, что УНТ отличаются большим разнообразием, структурой и определяемых этой структурой свойств. В частности, очевидно, что различные УНТ по-разному ведут себя при высоких температурах, и еще более эта разница

¹ Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load* // Science. 2000. Vol. 287, P. 637–640.

² Li Q.W., Li Y., Zhang X.F., Chikkannanpar S.B., Zhao Y.H., Dangelewicz A.M., Zheng L.X., Doorn S.K., Jia Q.X., Peterson D.E., Arendt P.N., Zhu Y.T. *Structure dependent electrical properties of carbon nanotube fibers* // Adv. Mater. 2007. Vol. 19, P. 3358–3363.

³ Vilatela J.J., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J., Windle A.H. *Structure of and stress transfer in fibres spun from carbon nanotubes produced by chemical vapour deposition* // Carbon. 2011. Vol. 49, P. 4149–4158.

проявляет себя в термическом поведении УНТ в составе КМ, в том числе, вследствие влияния интерфейса наполнитель-связующее в таких материалах. Систематических исследований, направленных на выявление связи между структурой УНТ и термическими свойствами в индивидуальном состоянии и в составе КМ, в литературе практически нет. В связи с недавним появлением длинных малостенных УНТ как нового класса углеродных наноматериалов представляется особенно важным исследовать термическую устойчивость именно этих УНТ, а также их ближайшего по важности для КМ аналога: гибридного волокна УВ+УНТ, представляющего собой филаменты УВ, покрытые защитным слоем оксида алюминия с привитыми к поверхности защитного слоя УНТ.

Цель работы

Определение термической устойчивости длинных УНТ, в том числе в качестве компонентов полимерных композиционных материалов и гибридных волокон.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Получение УНТ в свободном виде из различных одноатомных спиртов и исследование их термической устойчивости;
2. Проведение сравнительного исследования инерционности различных видов термического анализа при окислении УНТ.
3. Получение гибридных волокон УВ+УНТ, исследование термической устойчивости гибридных волокон;
4. Модификация поверхности УНТ за счет создания покрытия из фуллерена C_{60} , определение свойств модифицированной системы;
5. Изготовление образцов композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, силиконового каучука и полиуретана с применением УНТ в качестве наполнителей и исследование влияния УНТ на термическую устойчивость полимеров.

Научная новизна

В настоящей работе установлено, что железо является катализатором окисления образцов УНТ кислородом воздуха, установлена зависимость температуры начала окисления образцов УНТ от количества железа в них. Установлено, что длинные УНТ образуются из этанола, изопропанола и метанола с добавлением метана.

Установлено, что метод термогравиметрии, в отличие от анализа выделяющихся газов методом масс-спектрометрии, может быть применен для определения температур начала эффектов путем экстраполяции на нулевую скорость развертки температуры.

Впервые установлено, что метод термического анализа применим оценки качества покрытия углеродного волокна защитным слоем, а также для оценки степени покрытия поверхности углеродного волокна УНТ.

Впервые фуллерен C_{60} применен в качестве модификатора поверхности УНТ. Получены образцы УНТ, модифицированных фуллереном C_{60} . Установлено, что совместное применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет установить факт полимеризации фуллерена и оценить качество закрепления фуллерена на поверхности УНТ.

Установлено, что введение длинных УНТ в силиконовый каучук и полиуретан приводит к получению композиционных материалов с повышенной температурой окисления по сравнению с исходным эластомером.

Практическая значимость работы

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты определения термической устойчивости длинных УНТ в свободном виде и гибридных волокон УВ+УНТ, а также термической устойчивости УНТ в качестве компонентов полимерных композиционных материалов, представляют фундаментальный интерес и имеют практическое значение. Образцы УНТ, полученные из разных одноатомных спиртов, а также гибридные волокна УВ+УНТ могут быть использованы для разработки новых композиционных материалов с повышенной термостойкостью для авиастроения, экстремальной электроники и других областей. Результаты работы могут быть использованы для преподавания в курсе физики и химии углеродных наноструктур кафедры «Физика и химия наноструктур» МФТИ. Также результаты работы могут быть использованы в ЦНИИ КМ «Прометей», Umatex, АО "Корпорация НПО "РИФ".

На защиту выносятся следующие положения и результаты

- Результаты исследования термической устойчивости УНТ в свободном виде из различных одноатомных спиртов;
- Результаты исследования термической устойчивости гибридных волокон из УВ и УНТ.
- Метод модификации поверхности УНТ фуллереном C_{60} ;
- Повышение термической устойчивости композиционных материалов на основе силиконового каучука и полиуретана путем введения длинных УНТ.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты работы доложены на 9-й, 10-й, 11-й Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, Москва, Россия, 2014, 2016, 2018 гг.); на II-ой Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк, Москва, Россия, 2019 г.); на 12-й и 13-й Международных конференциях по современным углеродным наноструктурам (ACNS) (Санкт-Петербург, Россия, 2015, 2017 гг.), на I-й и II-й Международных научно-практических конференциях «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2015, 2017гг.); на 7-й Международной конференции по перспективным наноматериалам, ANM

2016 (Авейро, Португалия, 2016 г.); на международной конференции MNF 2018 (Мадрид, Испания, 2018г).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 19 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, тезисы докладов на 9 международных конференциях, подготовлено 2 патента РФ. Полный перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно выполнены: сбор и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, приготовление исходных образцов, синтез УНТ в свободном виде, модифицирование поверхности УНТ фуллереном C₆₀, проведение исследования термической устойчивости УНТ методом термического анализа, приготовление образцов КМ, интерпретация и обработка полученных экспериментальных данных при проведении исследований образцов.

Формулировка тематики, постановка исследовательских задач, анализ полученных результатов и их обобщение, формулирование выводов проводились совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемых отечественных и зарубежных литературных источников (269 наименований). Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка и 16 таблиц. В соответствии с рекомендациями ВАК данная работа соответствует 5, 10, 11 пунктам формулы специальности 02.00.04 Физическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели исследования и основные положения, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. В первой главе изложены представления об УНТ, в частности, о структуре и свойствах, методах получения. Систематизированы и обобщены данные о влиянии УНТ на свойства КМ. Рассмотрены вопросы термической устойчивости УНТ, в том числе в составе КМ. Вторая глава посвящена описанию объектов, методик синтеза и методов исследования. Для синтеза УНТ в свободном виде использованы метанол (ХЧ), этанол (ЧДА), пропанол (ЧДА), изопропанол (ХЧ), бутанол (ХЧ), изоамиловый спирт (ЧДА), тιοфен 99% (ЧДА), ферроцен (Ч), гелий (99,999%), водород (99,999%), метан (99,999%). Для получения гибридных волокон УВ+УНТ использовано ПАН-волокно (полиакрилонитрильное) марки «УКН-М-12к-1», этанол технический 96%, ацетон (ЧДА), хлорид алюминия 6-водный (ХЧ), аммиак водный (ЧДА), порошок ацетата железа 95%

(ЧДА), дистиллированная вода, полученная в лаборатории двойным дистиллированием, этанол абсолютированный 99,9% (ЧДА), тиофен 99% (ЧДА), гелий (99,999%) и водород (99,999%). Для модификации поверхности УНТ полимеризованным фуллереном использован раствор фуллерена C₆₀(99,5%) в толуоле (ОСЧ). Используемые для КМ полимеры: силиконовый каучук Uniflex-99450, полиуретан PMC 790, эпоксидная смола SR8100; отвердитель SD8824. Представлены методики исследования полученных материалов методами комплексного термического анализа (КТА) с анализом выделяющихся газов (АВГ) (комплексный термоанализатор NETZSCH STA 449F1 Jupiter, совмещенный с масс-спектрометром QMS403 Aëolos), растровой электронной микроскопии (JEOL JSM 7600F с возможностью элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС)); просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-2010 с приставкой для получения спектров характеристических потерь энергии электронами (EELS)), спектроскопии комбинационного рассеяния (спектрометр TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектор CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512), Princeton Instruments); методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (фотоэлектронный спектрометр PHI 5500 ESCA, Physical Electronics Industries), сорбционным методом (анализатор Autosorb-1 с гелиевым пикнометром Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments).

В третьей главе изложены экспериментальные результаты по получению и исследованию свойств УНТ в свободном виде и гибридных волокон УВ+УНТ.

1) УНТ, полученные в свободном виде

Использование препаративных методик позволило синтезировать УНТ в свободном виде из предельных одноатомных спиртов. Выбор обусловлен тем, что различие в прекурсорах способно повлиять на механизм зарождения и роста УНТ. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные по синтезу УНТ из различных одноатомных спиртов.

Прекурсор	Брутто формула	Мольное соотношение С:О	Выход по углероду, %	Вид продукта
Метанол	CH ₃ OH	1:1	0,2	Порошок
Метан–метанол	CH ₃ OH/ CH ₄	4:1	3,7	Чулок из нитей
Этанол	C ₂ H ₅ OH	2:1	2,1	Чулок из нитей
Пропанол	C ₃ H ₇ OH	3:1	30,9	Порошок
Изопропанол	C ₃ H ₇ OH	3:1	0,5	Паутина
Бутанол	C ₄ H ₉ OH	4:1	15,9	Порошок
Изоамиловый спирт	C ₅ H ₁₁ OH	5:1	1,7	Порошок

Термический анализ показал, что процесс высокотемпературного окисления почти всех образцов проходит в два этапа, о чем свидетельствует наличие двух ступеней на кривой термогравиметрии (ТГ) и двух экзотермических пиков на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рисунке 1 представлены типичные ТГ и ДСК-кривые образца УНТ, полученных из этанола. Как видно на рисунке 1, первая ступень потери массы находится в диапазоне 220-450°C, что является следствием окисления органических соединений,

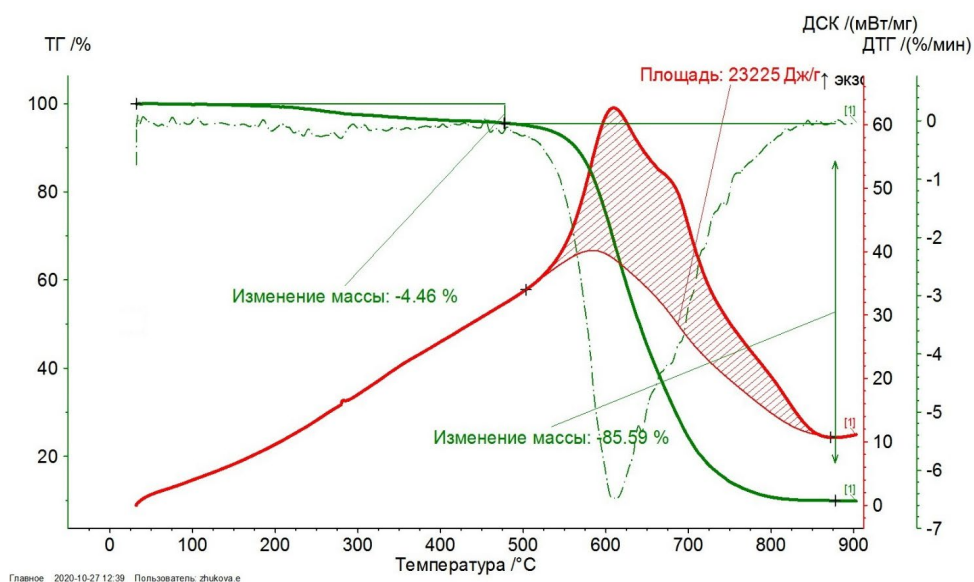


Рисунок 1. Результаты КТА образцов УНТ, полученных из этанола в окислительной атмосфере (синтетический воздух– 50 мл/мин, гелий– 20 мл/мин): ТГ кривая (зеленая сплошная линия), ДТГ кривая (зеленая пунктирная линия) и ДСК-кривая (красная линия).

на нее приходится в среднем 5-7 масс. %, она сопровождается небольшим экзотермическим эффектом на кривой ДСК. Вторая ступень находится в диапазоне 450-790°C, что является весьма широким температурным интервалом и может свидетельствовать о наличии УНТ с разными структурными характеристиками. Кроме того, как видно на кривых ДСК и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), наблюдается суперпозиция эффектов в этой области температур (рисунок 1), поэтому для дальнейшей обработки результатов было проведено разделение накладывающихся эффектов. Для этого была использована программа разделения пиков PEAK SEPARATION от производителя прибора термического анализа. Данные представлены в таблице 2. Разложение на компоненты широких пиков, наблюдаемых на ДТГ кривых в диапазоне температур 450-800°C, позволило выявить присутствие двух пиков и определить величины площадей пиков-компонентов (таблица 2). Полученные результаты позволяют предположить, что образец содержит компоненты двух типов: менее 50 масс. % компонента 1 (соответствует S_{m1}) и чуть более 50 масс. % компонента 2 (соответствует S_{m2}). Поскольку УНТ с меньшим количеством дефектов более устойчивы, можно заключить, что компонент 2 обогащен УНТ с меньшей дефектностью, чем компонент 1. Компонент 1 окисляется с выделением только ~35% от общего количества энергии. Совместный анализ ТГ и ДСК данных позволяет оценить энергетические характеристики компонентов образца. Как видно из таблицы 2, компонент 1 почти в два раза уступает в теплотворной

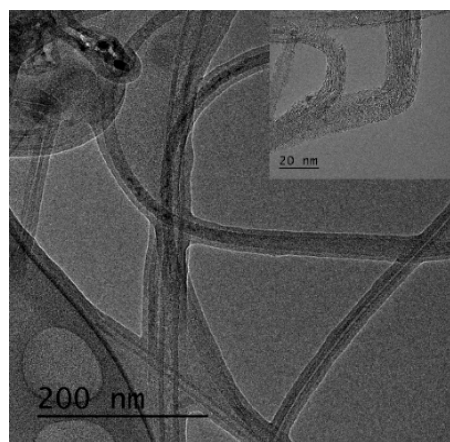
способности компоненту 2: ~18 кДж/г против ~31 кДж/г, это может указывать на различную природу составляющих образца. Теплота окисления углерода составляет 32,8- 33,2 кДж/г⁴, а теплота окисления железа составляет 7,3 кДж/г⁵, что может свидетельствовать о том, что компонент 1 окисляется одновременно с присутствующим в образце железом, именно поэтому суммарный тепловой эффект от окисления компонента 1 ниже, чем тепловой эффект окисления углерода.

Таблица 2. Термохимические характеристики компонентов 1 и 2, содержащихся в образцах УНТ, полученных из этанола.

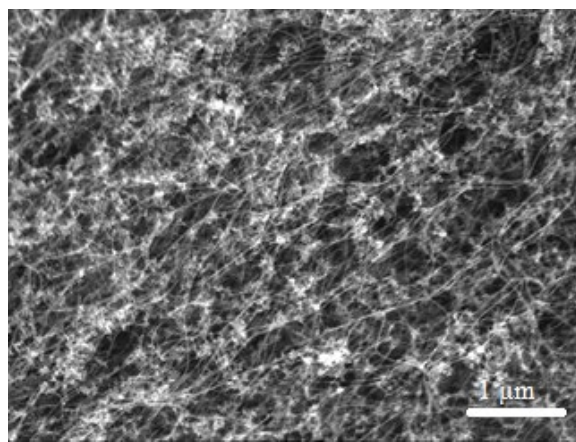
Q_{Σ} , Дж/г	S_{Q1} , %	S_{Q2} , %	Q_1 , Дж/г	Q_2 , Дж/г	S_{m1} , %	S_{m2} , %	Q_{T1} , Дж/г	Q_{T2} , Дж/г
24851	35,4	64,6	8798	16054	48,1	51,9	18289	30932

Q_{Σ} – суммарный тепловой эффект, S_{Q1} , S_{Q2} %– парциальные площади первого и второго эффектов ДСК, Q_1 , Q_2 – величины первого и второго тепловых эффектов, S_{m1} , S_{m2} – парциальные площади первого и второго пиков ДТГ, Q_{T1} , Q_{T2} – вычисленные тепловые эффекты компонентов 1 и 2.

Для подтверждения предположения о том, что образец содержит два типа углеродных компонентов, был проведено исследование методом электронной микроскопии. Согласно результатам просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии (рисунок 2),



а)



б)

образцы представляют собой смесь пучков длинных сплетенных между собой УНТ и нетрубчатого углеродного

Рисунок 2. УНТ, полученные из этанола: а) ПЭМ-изображение, б) РЭМ-изображение.

(НУМ)⁶.

материала

Внешний

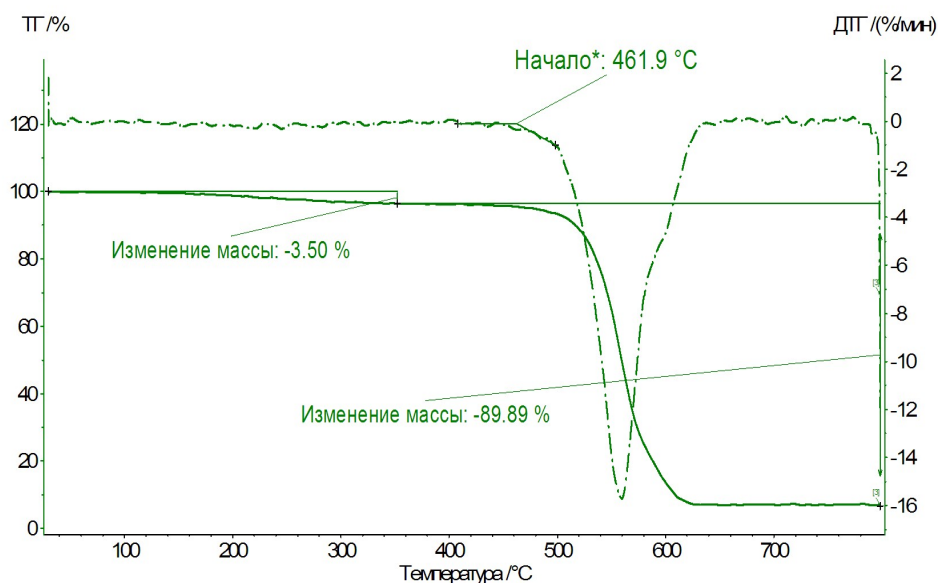
⁴ Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов, М. Металлургия, 1972, 256 с.

⁵ Везиров Р.Р., Ларионов С.Л., Обухова С.А., Теляшев Э.Г., Имашев У.Б. Окислительная каталитическая конверсия тяжелого нефтяного сырья, Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы "Реактив", 1999, 132 с.

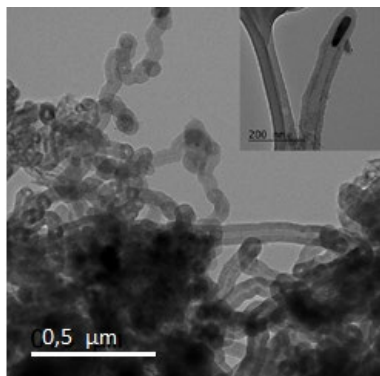
⁶ Под УНТ подразумевается материал, в составе которого доминируют УНТ определенного типа, а также присутствует НУМ.

диаметр пучков УНТ, полученных из этанола, составляет 7-20 нм, длина около 100 мкм. В образце отчетливо видно наличие большого количества НУМ, что согласуется с данными ТА.

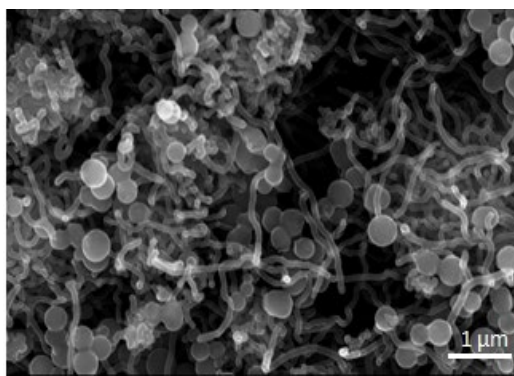
Среди образцов, полученных из других прекурсоров, представляет интерес образец УНТ,



а)



б)



в)

Рисунок 3. УНТ, полученные из бутанола: а) ТГ кривая (зеленая сплошная линия), ДТГ кривая (зеленая пунктирная линия) в атмосфере воздуха, б) ПЭМ-изображение, в) РЭМ-изображение.

полученный из бутанола (рисунок 3).

Термический анализ (рисунок 3а) показал, что образец окисляется в две стадии. Первая стадия протекает в диапазоне 200-350°C, и, вероятно, связана с испарением воды и окислением остатков органических соединений синтеза.

Потеря массы на этом участке составляет около 3,5 масс. %. Вторая стадия протекает в диапазоне 460-630°C, согласно данным ДТА и ДТГ, на этой стадии происходит окисление

нескольких типов углеродных фаз. Была проведена деконволюция

пиков ДТГ кривых, значения величин парциальных площадей указывает на то, что соотношение компонентов 1 и 2 составляет 40/60. Согласно результатам термического анализа, содержание железа составляет 4,2 масс. %. Исследование методом электронной микроскопии показало, что образец состоит из однородных пучков УНТ с примесью глобулярных частиц. Внешний диаметр пучков составляет 50-80 нм, длина до 5,5 мкм, диаметр глобулярных частиц составляет 150-200 нм. Содержание железа в образце, согласно ЭДС, составляет 0,6 масс. %. Результаты исследований образцов УНТ, полученных из различных одноатомных спиртов, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Исследование образцов УНТ⁷.

№	Прекурсор углерода	ТА					Структурные характеристики			Содержание железа,	
		Δm_1 , масс. %	Δm_2 , масс. %	Δm_S , масс. %	Температура окисления, °С		Диаметр, нм	Длина, мкм	Соотношение УНТ/НУМ	масс. %	
					начала	окончания				ЭДС	ТГА
1	Метан-метанол	2,8±0,4	75,4±0,5	78,2±0,9	417	583	20-50	≥ 10	63/37	0,2±0,1	15,2±0,4
2	Этанол	6,1±0,5	84,9±0,5	59,0±1,0	486	682	7-20	≥ 10	48/52	11,2±0,1	6,8±0,3
3	Пропанол	2,1±0,5	92,9±0,4	95,0±0,9	474	641	60-80	0,15 - 5,5	98/2	0,8±0,1	3,5±0,3
4	Изопропанол	-	70,3±0,4	70,3±0,4	409	597	8-40	≥ 10	82/18	15,5±0,3	20,8±0,4
5	Бутанол	3,2±0,5	90,0±0,4	93,2±0,9	467	632	80-90, глобулярные частицы D=150-300	0,1- 5,5	65/35	0,6±0,1	4,2±0,5
6	Изоамиловый спирт	12,8±0,4	80,6±0,4	93,4±0,8	444	635	толстые 30-40; тонкие 18-20	≥ 3	100/0	15,9±0,5	4,6±0,4

⁷ Под УНТ подразумевается материал, состоящий из УНТ определенного типа и различных углеродных компонентов.

Из таблицы 3 видно, что результаты определения содержания железа в УМ методами ТА и ЭДС сильно различаются. Учитывая тот факт, что метод ТГА позволяет определить содержание железа во всем объеме исследуемой пробы, в отличие от метода ЭДС, который позволяет определить количество металла только на поверхности исследуемого образца, целесообразно оценивать количество катализатора именно этим методом. Из данных, приведенных в таблице 3, видно, что содержание железа в образцах УНТ, определенное методом ТГА, коррелирует с температурой начала их окисления. Можно предположить, что железо катализирует окисление образца кислородом воздуха, и чем больше железа содержится в образце, тем при более низкой температуре начинает окисляться углерод. Возможно, это связано с меньшей устойчивостью карбидов железа, которые, вероятно, присутствуют в образце после синтеза, по сравнению с чистым углеродом. Таким образом, удалось установить зависимость температуры окисления от содержания металла-катализатора в образце. Исключением являются УНТ, полученные из этанола, температура начала окисления данных УНТ сравнительно высокая даже при относительно большом количестве катализатора, что может быть связано с более качественными структурными характеристиками данных образцов (таблица 3): согласно проведенным исследованиям наиболее перспективными и интересными образцами исследования по критерию соотношения УНТ/НУМ, толщине, длине УНТ, выходу продукта являются образцы, полученные из этанола.

Дополнительно был проведен сравнительный термический анализ УНТ, полученных из этанола, в атмосфере воздуха и CO_2 . Для данного эксперимента подготовили одинаковые массы навесок, скорость нагрева во время анализа составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, скорости продувочных газов (воздуха и CO_2 соответственно) составляли $70 \text{ мл}/\text{мин}$. Проведенные исследования показали, что окисление УНТ в атмосфере CO_2 проходит при гораздо более высоких температурах (начиная с 797°C) и гораздо медленнее, чем в атмосфере воздуха, и позволяет лучше разделить температурные области, в которых окисляются аморфный углерод и УНТ.

С целью сравнения применимости термического анализа и квадрупольной масс-спектрометрии для определения температуры начала окисления УНТ были проведены эксперименты по окислению УНТ, полученных из этанола, в приборе термического анализа с одновременным анализом выделяющихся газов (АВГ) методом квадрупольной масс-спектрометрии при скоростях нагрева: 2, 5, 7, 10, 12, 15, 17, $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Определение начала окисления по АВГ методом масс-спектрометрии заключалось в обнаружении пиков с массовым числом m/z 44, которое соответствует выделению CO_2 . На рисунке 4а представлены графики зависимости температуры начала окисления УНТ от скорости нагрева образца. Зависимость температуры начала окисления, определенной по ТГА, от скорости нагрева в диапазоне скоростей до $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ аппроксимируется линейной функцией $F(x) = 4,8882x + 403,92$ (рисунок 4,

красная кривая) с коэффициентом достоверности аппроксимации R^2 , равным 0,94. Экстраполяция аппроксимируемой линейной функции на нулевую скорость нагрева дает значение температуры начала окисления 403,92°C. Зависимость температуры начала окисления, определенная с помощью АВГ (рисунок 4, синяя кривая), от скорости нагрева в диапазоне скоростей от 2 до 10°C/мин аппроксимируется линейной функцией $F(x) = -6,5794x + 479,43$ с коэффициентом R^2 , равным 0,97. Экстраполяция функции на нулевую скорость нагрева дает значение температуры начала окисления 479,43°C. Пересечение аппроксимируемых линейных функций происходит в точке 6,74°C/мин. При такой скорости нагрева температура начала окисления составляет 435,1°C. Как видно из представленных графиков, зависимости температуры начала окисления от скорости нагрева, определенные по ТГА (ДТГ) и АВГ, кардинально отличаются. В случае использования ТГА (ДТГ) удастся установить, что с увеличением скорости нагрева образца происходит увеличение температуры начала окисления в диапазоне скоростей от 2 до 10°C/мин по функции, установленной выше. Согласно результатам АВГ, увеличение скорости нагрева образца в диапазоне до 10°C/мин приводит к уменьшению температуры начала окисления образца, что говорит о том, что время транспорта выделяющегося вещества от ячейки до датчика слишком велико для определения температуры начала окисления данным способом в выбранных условиях. Экстраполяция кривой ДТГ на нулевую скорость является более корректной. При скоростях нагрева в диапазоне от 10°C/мин до 20°C/мин обе функции выходят на плато. Однако в данном диапазоне температура начала окисления, определенная по АВГ, примерно на 40°C ниже, чем тот же параметр, определенный по ТГА (ДТГ).

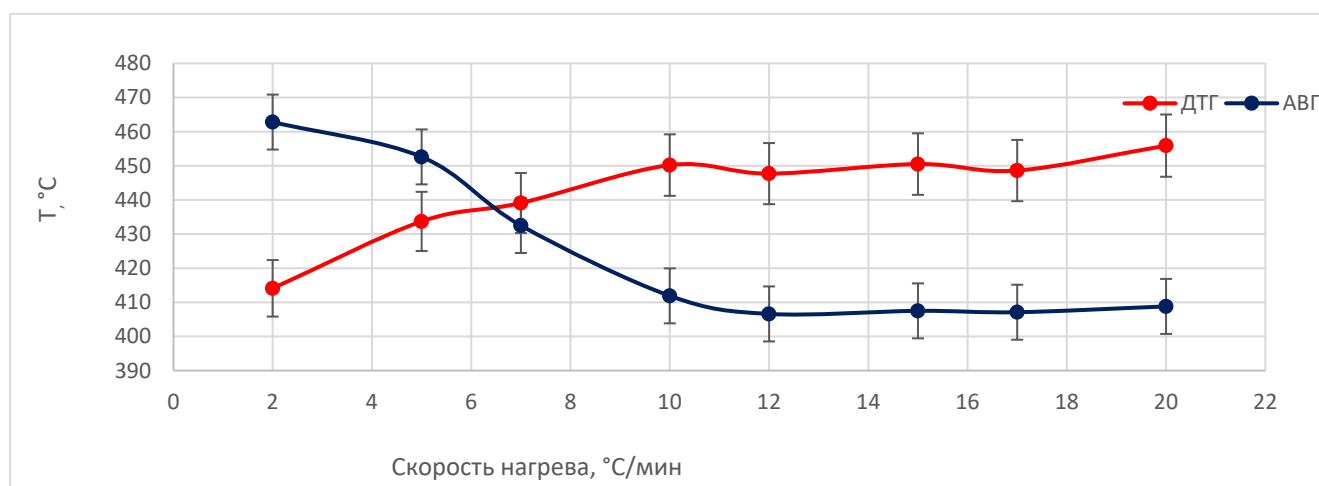


Рисунок 4. Зависимости температуры начала окисления УНТ от скорости нагрева по методам ТГА (ДТГ) и АВГ.

В данной работе дополнительно было проведено исследование влияния высокотемпературной обработки УНТ в инертной среде на их термическую устойчивость. Образцы УНТ, полученные из этанола, нагревали в приборе термического анализа по двум

температурным программам: от 40°C до 1550°C и от 40°C до 2200°C в атмосфере гелия со скоростью 10°C/мин, проводили изотермическую выдержку в течение часа при указанных температурах. Затем образцы исследовали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), ПЭМ и ТА. Результаты исследования образцов методом спектроскопии КРС показали, что до обработки образец УНТ представляет собой многостенные УНТ: обнаружены полосы в областях 1350, 1580, которые можно отнести к D и G модам соответственно. Кроме того, моды имеют практически одинаковую интенсивность (рисунок 5). Воздействие температуры 1550° С (образец УНТ-1550) приводит к уменьшению ширины D и G полос: интенсивность полосы G становится в два раза выше интенсивности полосы D, что говорит о графитизации образца. Увеличение температуры до 2200°C (образец УНТ-2200) приводит к еще большему уменьшению соотношения интенсивностей полос D к G, которое составило примерно 1/5, что говорит об образовании графитовых областей с высокой степенью структурного совершенства.

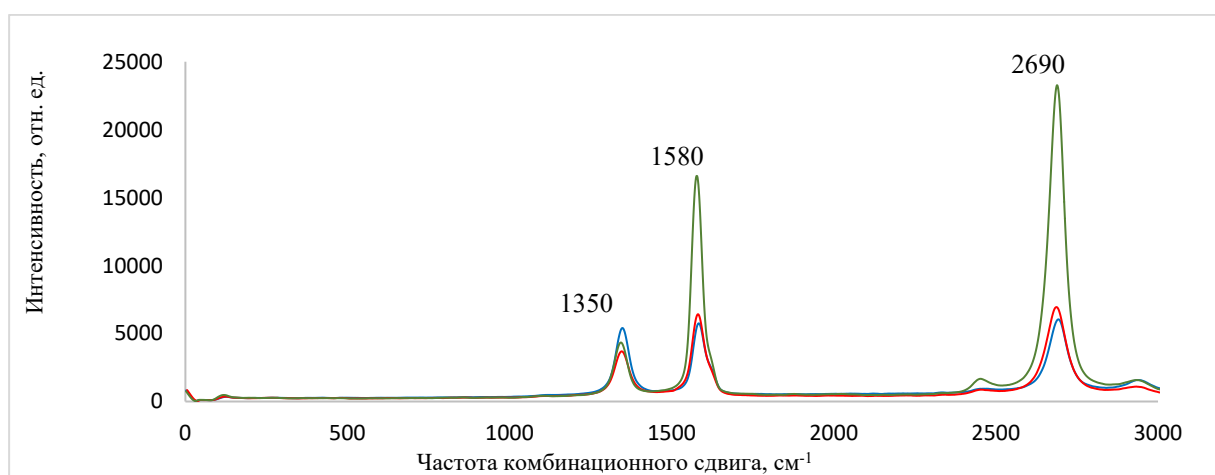
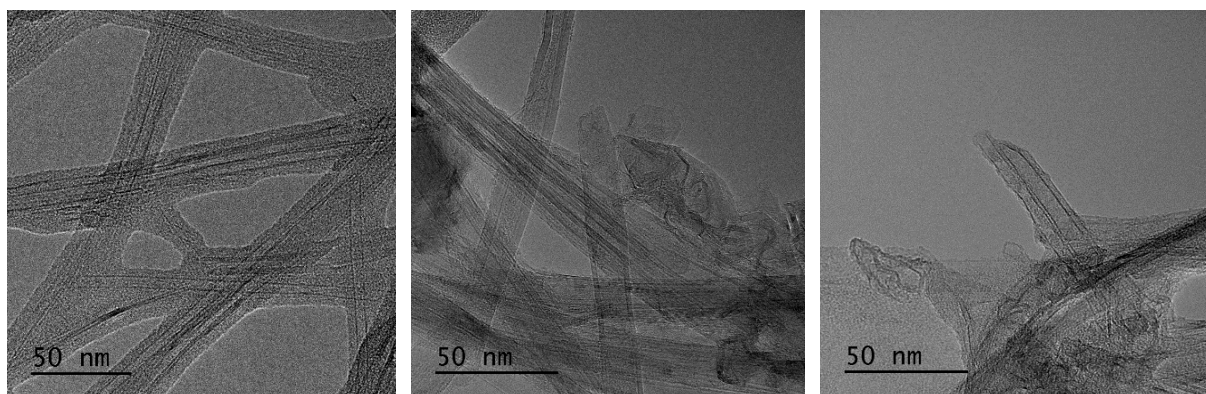


Рисунок 5. Спектры КРС образцов УНТ (синяя линия), УНТ-1550 (красная линия), УНТ-2200 (зеленая линия).

Также образцы УНТ до и после высокотемпературной обработки исследовали методом ПЭМ. Как видно на изображениях ПЭМ, образец исходных УНТ (рисунок 6а) состоит в основном из пучков длинных УНТ диаметром 5-10 нм. При исследовании были также замечены многочисленные кластеры железа (на рисунке не показаны). Исследования образцов методом ПЭМ после нагрева (рисунки 6б, 6в) подтвердило результаты спектроскопии КРС: в образцах УНТ после высокотемпературной обработки в инертной среде обнаружены графитовые области, причем, в образце, нагретом до 2200 (УНТ-2200) таких областей заметно больше (рисунок 6в). После нагрева до 1550°C в образце остались металлические частицы, их диаметр составил 7-10 нм (на рисунке не показаны), тогда как в образце УНТ-2200 практически отсутствуют примеси в виде остатков металла-катализатора (железа).



а) б) в)

Рисунок 6. ПЭМ изображения образцов: а) УНТ, б) УНТ-1550, в) УНТ-2200.

Исследование образцов УНТ, УНТ-1550, УНТ-2200 методом термического анализа в атмосфере воздуха показало, что после высокотемпературной обработки УНТ до 1550 (УНТ-1550) и 2200°C (УНТ-2200) температура начала окисления увеличилась на 96 и 109°C соответственно (рисунок 7).

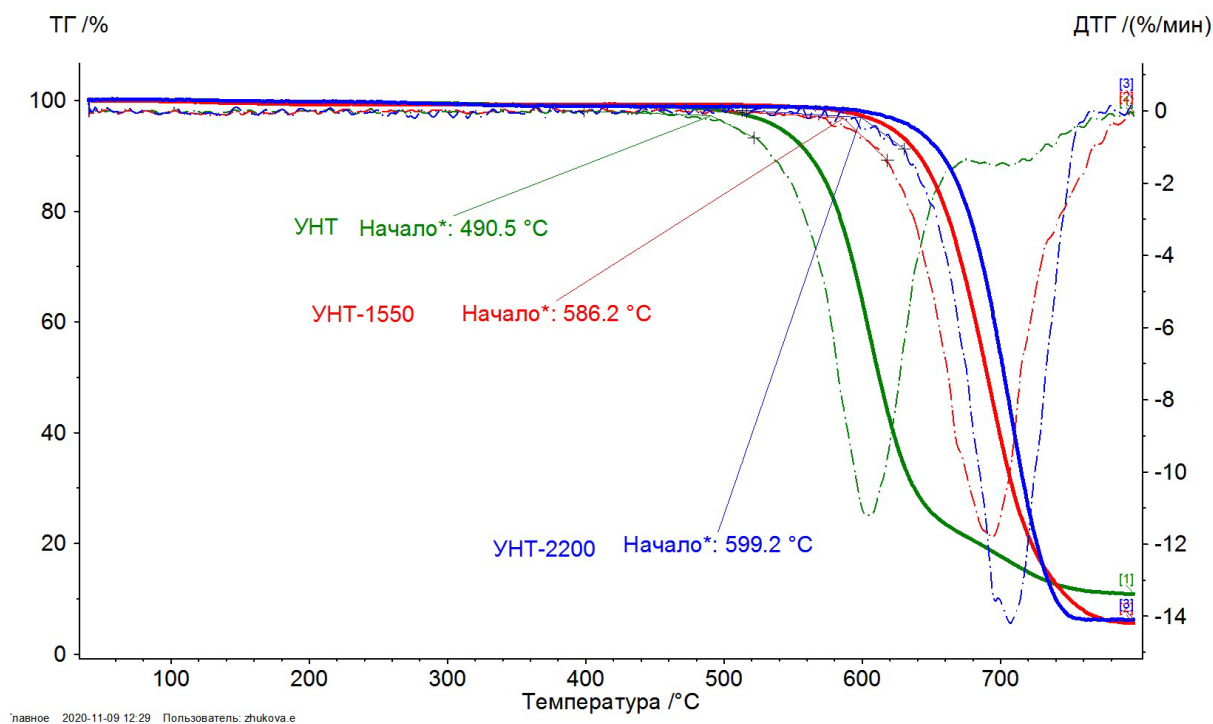


Рисунок 7. ТГ и ДТГ кривые образцов УНТ (зеленая сплошная и пунктирная линии), УНТ-1550 (красная сплошная и пунктирная линии) и УНТ-2200 (синяя сплошная и пунктирная линии) в атмосфере воздуха.

Таким образом, исследования образцов методами спектроскопии КРС, ПЭМ и ТГА показали, что высокотемпературное воздействие в инертной среде приводит к увеличению степени графитизации УНТ: увеличению размеров кристаллических областей, перекристаллизации УНТ в графеновые фрагменты.

Также для образцов УНТ, полученных из этанола, были определены удельная площадь поверхности, средний размер пор и их объём. Дегазацию образцов вели при температуре 300°C в течение 16 ч. Проведенные исследования показали, что внутренний диаметр основного количества УНТ составляет порядка 2 нм, совокупная поверхность по БЭТ 195 м²/г и объём пор 1,26 см³/г. При этом объём собственно микропор (УНТ) примерно в 10 раз меньше и составляет около 0,09 см³/г. В существенно меньшем количестве присутствуют поры от УНТ чуть большего внутреннего диаметра (4-6 нм) или от сростков УНТ преобладающего внутреннего диаметра 2 нм. Истинная плотность составила 2,0104 г/см³.

2. Получение и термическая устойчивость гибридных волокон УВ+УНТ

Гибридные волокна УВ+УНТ получали посредством синтеза УНТ на поверхности УВ методом CVD на лабораторной установке с проточным кварцевым CVD – реактором. по разработанной ранее методике ⁸. Данный процесс состоял из предварительной обработки

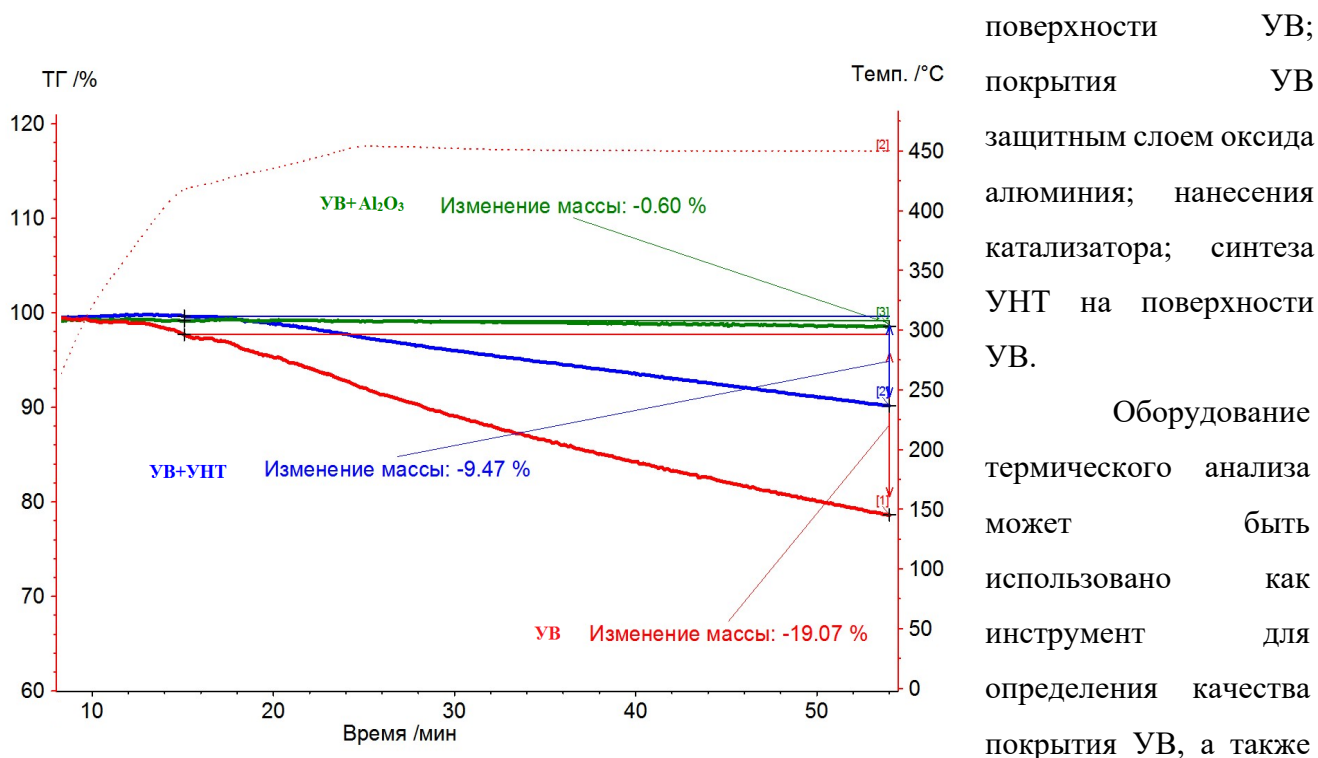


Рисунок 8. ТГ и ДТГ кривые образцов исходного УВ (красная сплошная линия), покрытого оксидом алюминия УВ (зеленая сплошная линия) и гибридных волокон УВ+УНТ, (синяя сплошная линия).

Образцы нагревали до температуры 450°C, проводили изотермическую выдержку при 450°C в течение часа. Такая температурная программа выбрана в связи с тем, что исходное УВ начинает окисляться при 450°C⁶. По кривым ТГ видно, что не покрытое защитным слоем УВ даже при

⁸ Урванов С.А. Модифицирование углеродного волокна углеродными наноструктурами., дисс. ... канд хим.наук: 02.00.21/ Урванов Сергей Алексеевич. —М., 2016. — 155 с.

450°C довольно быстро окисляется (рисунок 8, красная кривая): при выдержке в течение часа при температуре 450°C УВ потеряло около 19 % своей массы. В то же время, совместное исследование методами ТГА и электронной микроскопии показало, что в случае, когда УВ покрыто защитным слоем не полностью, оно также достаточно быстро окисляется за счет тонкого и неравномерного слоя оксида алюминия, который слабо препятствует диффузии кислорода. В случае, когда УВ покрыто равномерным защитным слоем из оксида алюминия, оно практически не теряет в своей массе (рисунок 8, зеленая кривая). На рисунке 9 представлены РЭМ изображения образцов исходного УВ, а также УВ, покрытого слоем оксида алюминия, и РЭМ изображения образца гибридных волокон УВ+УНТ. Согласно результатам РЭМ, поверхность УВ покрыта сплошным слоем пучков из УНТ длиной до 10 мкм. УНТ хорошо различимы. Внешний диаметр пучков УНТ составляет в среднем от 10 до 100 нм. Потеря массы в 9,5% образца гибридных волокон УВ+УНТ связана с окислением УНТ (рисунок 8, синяя кривая).

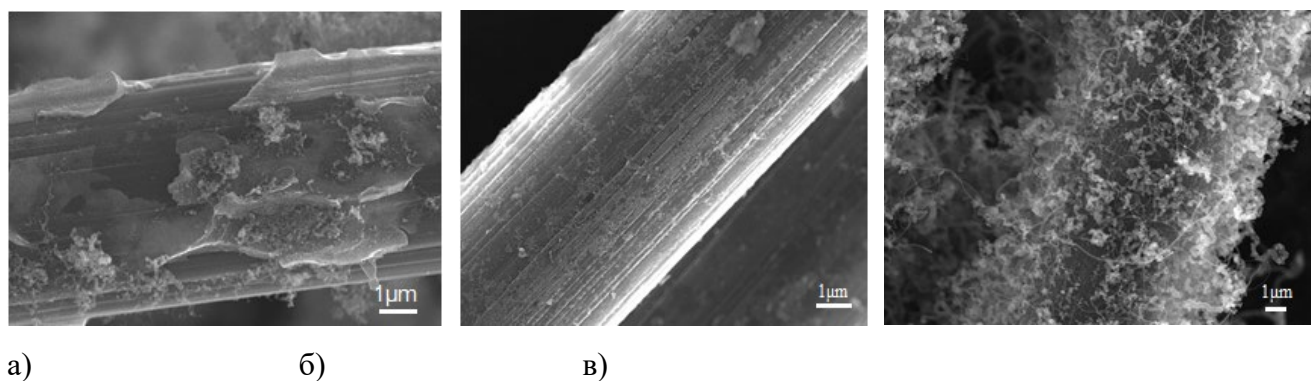


Рисунок 9. РЭМ изображения образцов а) исходного УВ, б) УВ, покрытого оксидом алюминия и в) гибридных волокон УВ+УНТ.

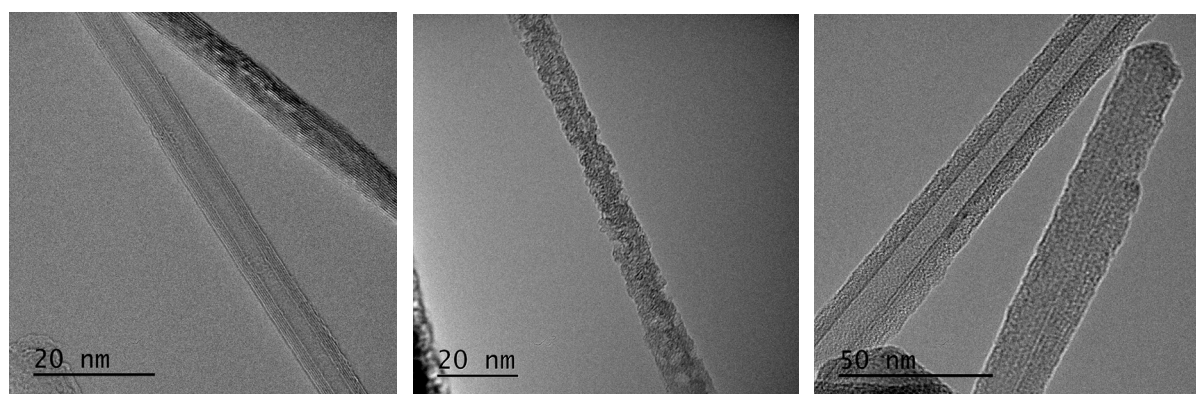
Таким образом, метод ТА может быть применим для оценки качества покрытия УВ защитным слоем, а также для оценки степени покрытия УВ углеродными нанотрубками.

Исследование методом физической сорбции азота образцов УВ, УВ+УНТ показало, что на поверхности УВ образуются УНТ с преимущественными диаметрами около 0,5 4,6 и 0,6, нм, собственной удельной поверхностью (по БЭТ) порядка 38 м²/г и удельным объемом около 0,02 см³/г.

В четвертой главе представлены результаты получения фуллереновых покрытий на УНТ, а также их сравнение с покрытием фуллеренами УВ. Для пропитки УНТ использовали фуллерен C₆₀. В качестве растворителя для C₆₀ выбран толуол. Пропиточный раствор фуллерена готовили из расчета предельной растворимости C₆₀ в толуоле, которая составляет 2,8 г/л при 25°C. Пропитанные фуллереном УНТ подвергали обработке ультрафиолетовым излучением. При мощности ультрафиолетового источника облучения 48 Вт, удельная доза облучения составляла

6–12 Дж/мм². Качество модификации УНТ фуллереном можно контролировать по изменению рентгеновского фотоэлектронного спектра C1s в связи с изменением электронной структуры атомов углерода. Спектр C1s УНТ имеет основной асимметричный пик 1 (284,4 эВ, ПШПВ 0,64–0,68эВ) и сателлит, смещенный от основного пика на 6,1 эВ. Спектр C1s C₆₀ состоит из симметричного пика (284,4 эВ, ПШПВ 0,80-1,00эВ) и четырех пиков π -сателлита, которые смещены от основного пика на энергии 1,7; 3,8; 4,8 и 6,0 эВ. Отношение интенсивностей сателлита к основному пику $I_{\pi \text{ sat}}/I_1$ в УНТ составило 0,18, в C₆₀– 0,08. Спектр облученного образца (УНТ+C₆₀) состоит из одного пика 1 (284,4 эВ, ПШПВ 0,60–0,70 эВ) и сателлита, $I_{\pi \text{ sat}}/I_1$ составило 0,13–0,18. Состояние гибридизации атомов углерода может быть охарактеризовано отношением площади спектра на участке, включающем основной пик C1s, к площади спектра участка, ограничивающего сателлит. Изменение характера связи в сторону увеличения доли sp^3 связей приводит к изменению соотношения площадей спектров, ограниченных пиком 1 и сателлитом. В соответствии с этими соображениями был выбран количественный критерий – коэффициент К, равный отношению площади спектра на участке пика 1 к площади спектра на участке сателлита. Значения К, полученные на образцах исходных УНТ, составили 3,1; в образце УНТ+C₆₀ до облучения– 3,0-3,05; после облучения– 2,9 – 2,95. Таким образом, можно предположить, что sp^3 связи появляются только после облучения. Данное отличие может быть связано с полимеризацией молекулярного C₆₀.

Сравнительный анализ ПЭМ изображений исходного образца УНТ (рисунок 10а) и образца УНТ+C₆₀ необлуч (рисунок 10б) показал, что поверхность УНТ покрыта рыхлым слоем фуллеренов C₆₀. После облучения на поверхности образца УНТ+C₆₀ (рисунок 10в) появляется сплошное покрытие толщиной 2-5 нм, что может свидетельствовать о полимеризации кластеров фуллерена C₆₀.



а) б) в)
Рисунок 10. ПЭМ изображения образцов: а) УНТ, б) УНТ+C₆₀, необлуч., в) УНТ+ C₆₀.

Кроме того, аналогичный эффект достигался при облучении образцов зеленым лазером с такой же дозой облучения.

Также дополнительно был проведен эксперимент по изучению одного и того же фрагмента

структуры образца УНТ+С₆₀ до и после воздействия сфокусированным электронным пучком. Исследования подтвердили предположение о полимеризации фуллерена С₆₀ на поверхности УНТ. Таким образом, исследования методом ПЭМ образцов УНТ, модифицированных фуллеренами, позволило установить наличие полимеризованных структур, содержащих фуллереноподобные образования.

Образцы исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм. В образце УНТ+ С₆₀ необлуч обнаружены полосы в областях 1350, 1580, которые можно отнести к D и G модам, причем интенсивность полосы,

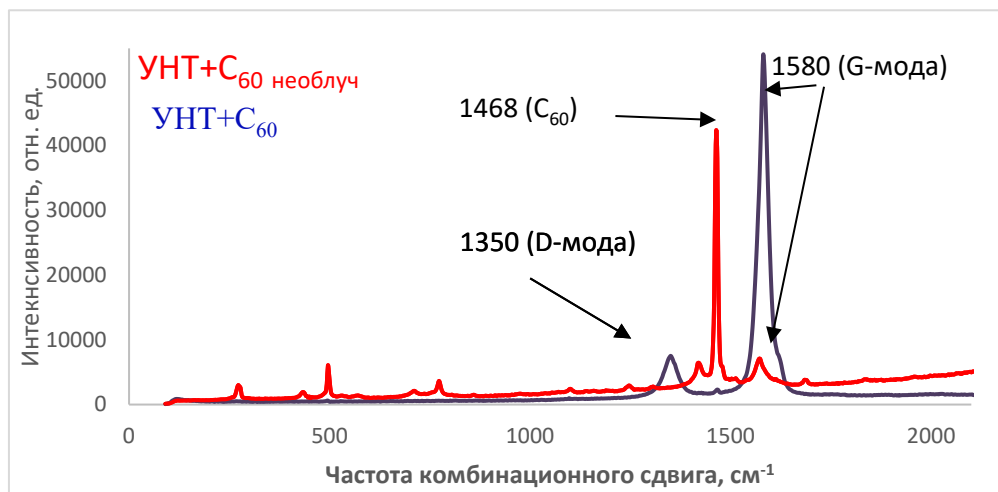


Рисунок 11. Спектры КРС образцов а) УНТ+С₆₀ необлуч и б) УНТ+С₆₀.

соответствующей G- моде в 7 раз выше, чем интенсивность полосы, соответствующей D моде. Наиболее интенсивная A_g(2)-мода фуллерена С₆₀ наблюдается при 1468 см⁻¹, а после облучения образцов A_g(2)-мода существенно уменьшается в сравнении с УНТ+ С₆₀ необлуч (рисунок 11).

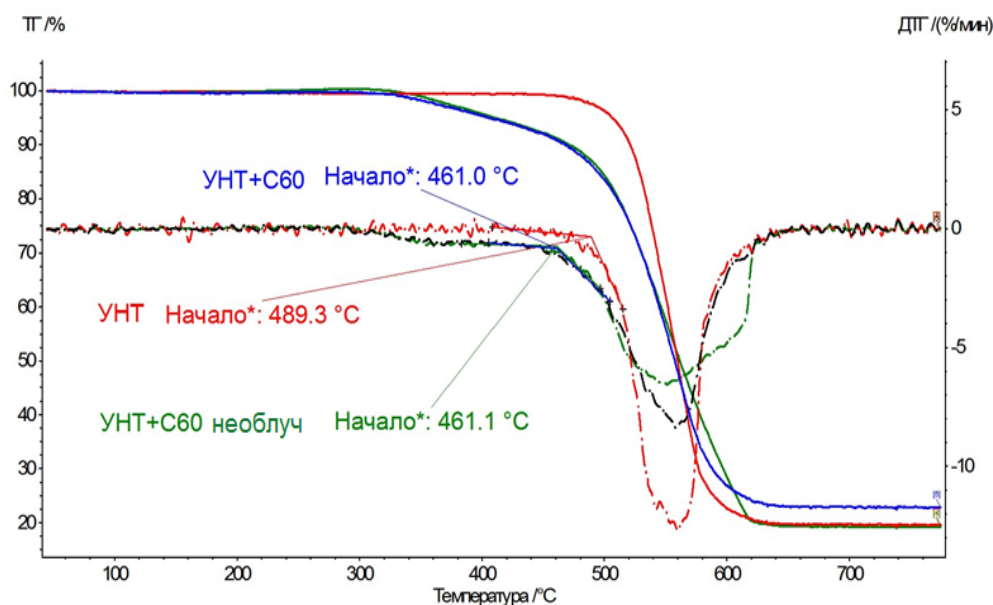


Рисунок 12. ТГ и ДТГ -кривые высокотемпературного окисления образцов УНТ (красный и красный пунктир), УНТ+С₆₀ (синий и синий пунктир) и УНТ+С₆₀ необлуч (зеленый и зеленый пунктир).

Таким образом, методом спектроскопии КРС удалось обнаружить фуллерен в образцах УНТ, модифицированных С₆₀, но этот метод не позволил однозначно идентифицировать факт полимеризации фуллеренов. Исследования методом

ТГА показали, что нет различия в окислении облученных и необлученных образцов (рисунок 12). Это представляется логичным, так как, согласно литературным данным, при температуре 240°C начинается деполимеризация фуллерена.

В пятой главе приведены результаты исследованию КМ на основе полимерных связующих с применением УНТ в качестве наполнителей КМ. Были изготовлены образцы КМ на основе

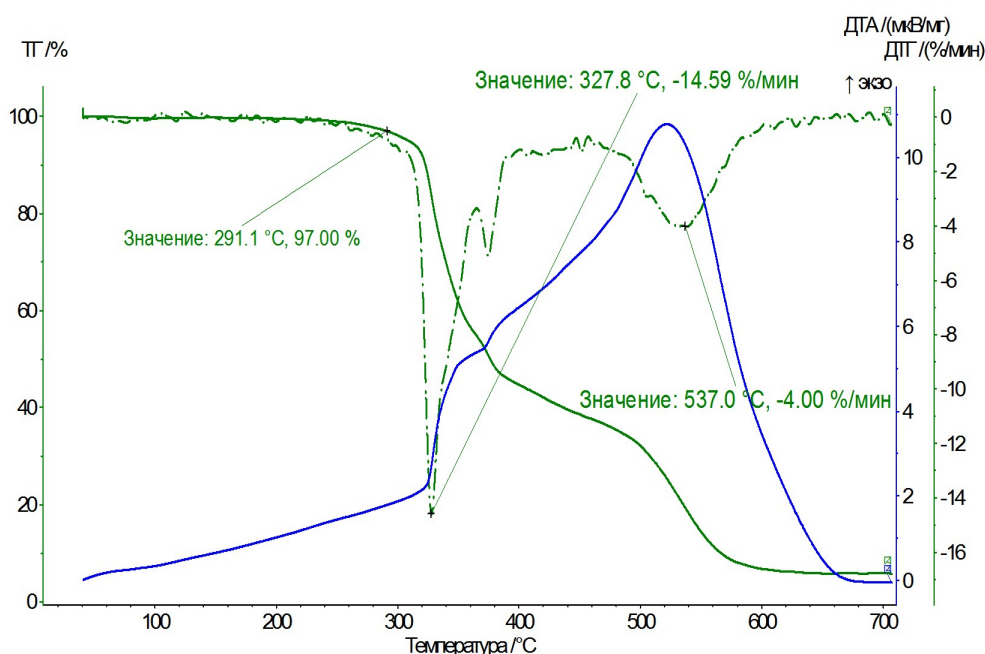


Рисунок 13. ТГ кривая (зеленый), ДТГ кривая (зеленый пунктир), ДТА кривая (синий) высокотемпературного окисления образца эпоксидной смолы.

эпоксидной смолы, а также эластомеров: силиконового каучука и полиуретана. В качестве наполнителей были использованы УНТ в свободном виде и гибридные волокна УВ+УНТ. Маркировки

приведены в таблицах 4 и 5. Полученные образцы были исследованы

методом ТА с целью определения влияния УНТ на термическую устойчивость полимеров. Для изучения термостойкости композитов предварительно был проведен термический анализ исходных полимеров. Для того, чтобы фиксировать изменение термостойкости образцов, была выбрана условная точка, когда потеря массы достигает 3%, что отвечает значениям 97% на кривых ТГА. Высокотемпературное окисление эпоксидной смолы представляет собой многостадийный процесс (рисунок 13). На первом этапе, соответствующем области температур 290-450°C, происходит потеря массы, составляющая ~ 55%. Можно полагать, что на этом этапе экзо-эффект окисления газообразных продуктов распада смолы накладывается на эндо-эффект, являющийся следствием разрыва связей в полимере. Результаты термического анализа (ТГ/ДТГ) образцов представлены в таблице 4. Также анализ термоаналитических кривых (таблица 4) показывает снижение температуры, соответствующей уменьшению массы на 3% для образца УВ+УНТ+ЭС, что может быть связано с диффузионными затруднениями, которые создает наполнитель. Выбор значения 3% потери массы за базовую точку объясняется тем, что данная величина априори выше погрешности в измерении массы в процессе нагревания.

Таблица 4. Результаты термического анализа (ТГ/ДТГ) образцов композиционных материалов с эпоксидной смолой.

Маркировка	Примечания	T, °C, ($\Delta m 3\%$)	ДТГ _{min} , %/мин	T(ДТГ _{min}), °C
ЭС	Эпоксидная смола	291	14,6±0,3	328
УНТ+ЭС	КМ состава УНТ в свободном виде и эпоксидная смола	295	9,9±0,4	327
УВ+УНТ+ЭС	КМ состава гибридные волокна УВ+УНТ и эпоксидная смола	240	5,0±0,3	321

Исследование морфологии образцов проводили методом РЭМ. На рисунке 14а представлены изображения для композита УНТ с эпоксидной смолой (УНТ+ЭС). Поверхность образца затянута полимером, в отверстиях которого видны скопления УНТ, можно различить одиночные УНТ диаметром около 10 нм и пучки УНТ с общим диаметром до 100 нм. На изображениях видно, что скопления УНТ равномерно распределены в эпоксидной матрице, полимер заполняет пространство между филаментами, т.е. в ходе процесса полимеризации не происходит образования полостей в КМ. УНТ пронизывают слой полимера и оказывают сцепляющее действие между УВ и полимером (рисунок 14б).

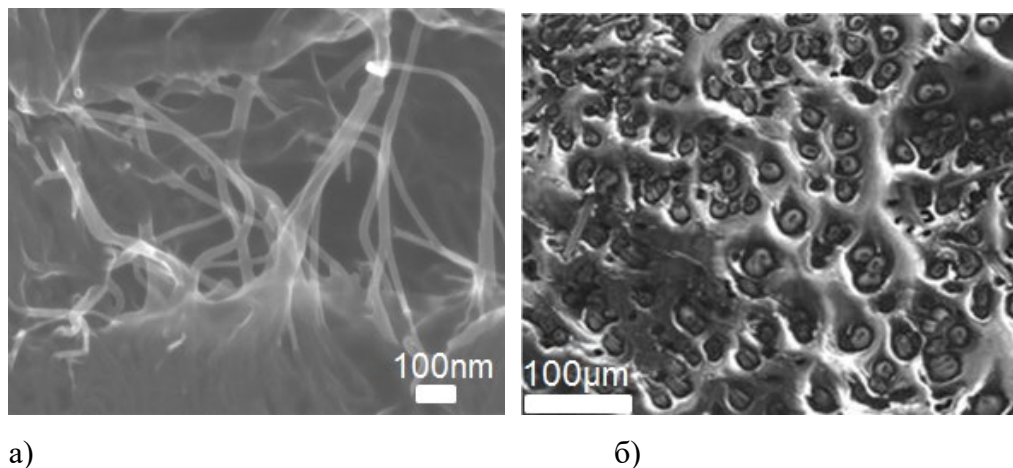


Рисунок 14. РЭМ-изображения образцов: а) УНТ+ЭС, б) УВ+УНТ+ЭС

Для изучения термостойкости композитов на основе эластомеров предварительно также был проведен термический анализ исходных полимеров. В достаточно широком диапазоне температур: от 150°C до 350°C нет четко выраженной точки начала потери массы. Такое поведение кривой ТГА может свидетельствовать о том, что деструкция полимеров представляет собой ряд параллельных процессов, либо, что в интервале указанных температур деструкции подвергаются самые дефектные участки образца, по ним нельзя судить о деструкции полимера в целом. Для того, чтобы фиксировать изменение термостойкости образцов, была также выбрана

условная точка, когда потеря массы достигает 3%, что отвечает значениям 97% на кривых ТГА. Для образцов силикона и полиуретана такие точки отвечают температурам ~ 210°C и 222°C соответственно. Для образцов композиционных материалов на основе эластомеров температура, при которой масса образца уменьшается на 3%, повысилась в сравнении со значениями температуры исходной матрицы (таблица 5).

Таблица 5. Результаты ТГ измерений для образцов композиционных материалов с эластомерами.

Маркировка	Примечания	T, °C, ($\Delta m 3\%$)	ДТГ _{min} , %/мин	T (ДТГ _{min}), °C
СК	Силиконовый каучук «Юнифлекс 9945» (силикон)	210	10,7±0,2	341
УНТ+СК	КМ состава УНТ в свободном виде и силикон	221	8,5±0,2	314
УВ+УНТ+СК	КМ состава гибридные волокна УВ+УНТ, и силикон	241	8,7±0,2	297
ПУ	Полиуретан РМС 790	222	9,9±0,3	322
УНТ+ПУ	КМ состава УНТ в свободном виде и полиуретан	241	4,3±0,2	310
УВ+УНТ+ПУ	КМ состава гибридные волокна УВ+УНТ, и полиуретан	233	15,1±0,2	290

На рисунке 15 представлены РЭМ-изображения образцов КМ с полимерами. Для образца УНТ+СК характерным является равномерное распределение двух компонент КМ (рисунок 15а). Образец УНТ+ПУ представляет собой композит с плотным сцеплением компонент, где полимер обволакивает пучки УНТ, на отдельных участках заметны непокрытые трубки (рисунок 15б). В ходе исследования образцов УВ+УНТ+СК и УВ+УНТ+ПУ, было установлено, что полимер заполняет пространство между филаментами УВ (рисунок 15б,в), т.е. в ходе процесса полимеризации не происходит образования полостей в КМ. На изображениях видны особенности интерфейса наполнитель-связующее в КМ: УНТ пронизывают слой полимера и оказывают сцепляющее действие между УВ и полимером. Таким образом, использование УНТ в качестве армирующих компонентов в композитах с эластомерами способствует повышению термической устойчивости полимеров.

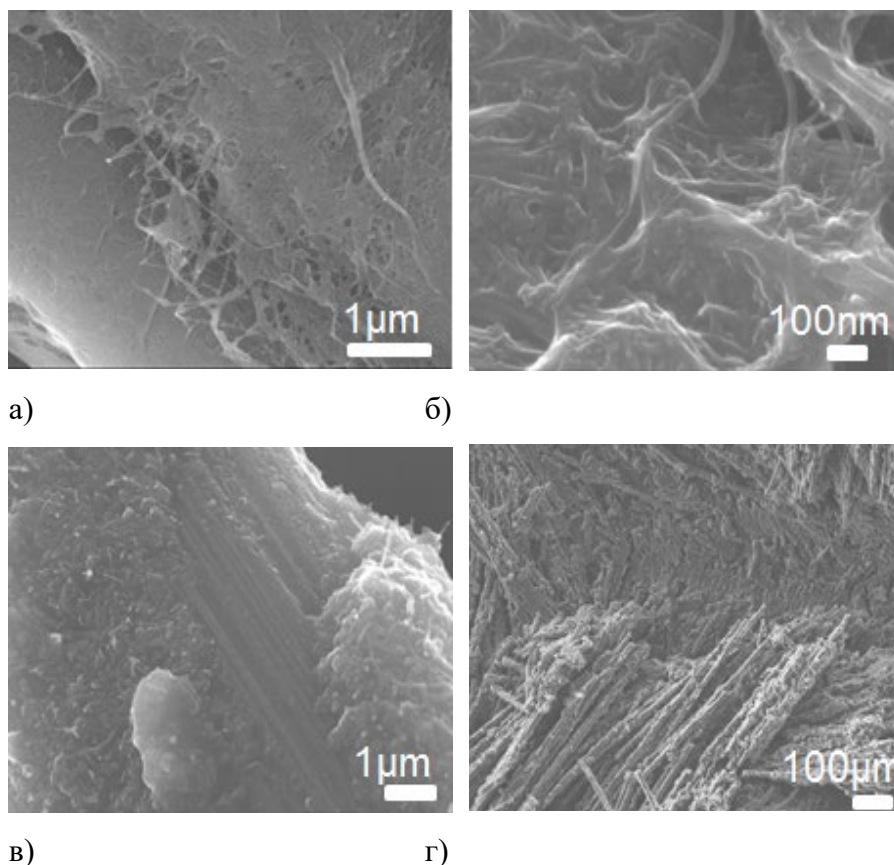


Рисунок 15. РЭМ-изображения:

- а) УНТ+СК,
- б) УНТ+ПУ,
- в) УВ+УНТ+СК,
- г) УВ+УНТ+ПУ.

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены УНТ из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола, изоамилового спирта УНТ методом CVD с железосодержащим катализатором. Установлено, что длинные УНТ образуются из метанола с добавлением метана, этанола и изопропанола. Определена термическая устойчивость полученных УНТ, в том числе сравнительная устойчивость УНТ, полученных из этанола, в атмосфере воздуха и CO_2 . Установлено, что содержащееся в УНТ остаточное железо является катализатором окисления образцов УНТ кислородом воздуха, снижение содержания железа приводит к повышению устойчивости УНТ к окислению.

2. Проведено сравнительное исследование инерционности вариантов термического анализа при окислении УНТ. Установлено, что метод термогравиметрии, в отличие от анализа выделяющихся газов методом масс-спектрометрии, может быть применен для определения температур начала эффектов путем экстраполяции на нулевую скорость развертки температуры.

3. Получены гибридные волокна УВ+УНТ. Установлено, что метод термического анализа применим оценки качества покрытия углеродного волокна защитным слоем, а также для оценки степени покрытия поверхности углеродного волокна УНТ.

4. Впервые получены покрытия из фуллерена C_{60} на поверхности УНТ, исследованы структура, термическая устойчивость полученных систем. Разработана методика нанесения фуллерена на поверхность УНТ, включающая пропитку УНТ раствором фуллерена в

органическом растворителе с последующей полимеризацией под действием УФ-излучения. Установлено, что совместное применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет установить факт полимеризации фуллерена и оценить качество закрепления фуллерена на поверхности УНТ.

5. Изготовлены образцы композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, силикона и полиуретана с применением длинных УНТ в качестве наполнителей. Установлено, что введение УНТ в силиконовый каучук и полиуретан приводит к получению композиционных материалов с повышенной температурой окисления по сравнению с исходным эластомером.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Urvanov S.A., Kazennov N.V and **Zhukova E.A.** Novel Flexible Composites Reinforced with CNT-Grafted Carbon Fibers // MRS Advances. 2016. Vol. 1, № 20. P. 1453-1458.

2. Skryleva E.A., Parkhomenko Yu.N., Karnaukh I.M., **Zhukova E.A.**, Karaeva A.R. and Mordkovich V.Z. XPS characterization of MWCNT and C₆₀ – based composites // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2016. Vol. 24, № 8. P. 535-540.

3. Караева А.Р., **Жукова Е.А.**, Урванов С.А., Сенатулин Б.Р., Скрылева Е.А., Мордкович В.З. Модификация поверхности двустенных углеродных нанотрубок фуллереном C₆₀ // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59, № 8. С. 12-20.

4. Караева А.Р., Лазарева Е.С., **Жукова Е.А.**, Урванов С.В., Мордкович В.З. Углеродные нанотрубки, синтезированные из одноатомных спиртов, для армирования полимеров // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2017. Т.60, № 9. С. 17-22.

5. Kulnitskiy B.A., Perezhogin I. A., Bredikhina A.S., Lazareva E.S., **Zhukova E.A.**, Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. and Blank V.D. Structural features of iron-containing particles inside carbon nanotubes // Mater. Res. Express. 2017. Vol. 4, P. 075053.

6. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Urvanov S.A., **Zhukova E.A.**, Karaeva A.R., Skryleva E.A. Fullerene-Clad Ultra-Long Carbon Nanotubes // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol. 4, P. 11534-11537.

7. **Zhukova E.A.**, Urvanov S.A., Karaeva A.R., Kazennov N.V., Mordkovich V.Z. Longer carbon nanotubes with low impurity level // Materials Today: Proceedings. 2018. Vol. 5, № 12. P. 25948-25950.

8. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., **Zhukova E.A.**, Karaeva A.R. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // Diamond and Related Materials. 2018. Vol. 83, P. 15–20.

9. Урванов С.А., **Жукова Е.А.**, Кравченко В.Д., Казеннов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З. Способ получения полых керамических волокон. Патент РФ № RU 2598262 от 30 августа 2016.

10. Караева А.Р., **Жукова Е.А.**, Казеннов Н.В., Мордкович В.З. Светопоглощающий материал. Патент РФ № RU 2645536 от 21 февраля 2018.

Тезисы выступлений на конференциях

11. Урванов С.А., **Жукова Е.А.**, Казеннов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З. Армированные композиционные материалы на основе углеродного волокна и эластомеров. Девятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2014. Троицк, Москва, Россия.

12. Mordkovich V.Z., **Zhukova E.A.**, Karaeva A.R., Urvanov S.A. Fullerenes as effective modifiers of carbon nanotubes and carbon fibers. International Conference “Advanced Carbon Nanostructures”. 2015. St Petersburg, Russia.

13. **Zhukova E.A.**, Urvanov S.A., Kazennov N.V., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Fullerene Covering of Carbon Nanotubes. I Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение». 2015. Тамбов, Россия.

14. Kazennov N., **Zhukova E.**, Urvanov S., Karaeva A. and Mordkovich V. Fullerene-Clad Ultra-Long Carbon Nanotubes. ANM2016: 7th International conference on advanced nanomaterials, 2016. Aveiro, Portugal.

15. Мордкович В.З., **Жукова Е.А.**, Урванов С.А., Казеннов Н.В., Караева А.Р. Модификация поверхности двустенных углеродных нанотрубок фуллереном C₆₀. Десятая Международная конференция «УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2016. Троицк, Москва, Россия.

16. Мордкович В.З., Караева А.Р., Казеннов Н.В., **Жукова Е.А.** Технология непрерывного роста длинных углеродных нанотрубок в полупромышленном реакторе с барабанным приемником. II Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение». 2017. Тамбов, Россия.

17. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., **Zhukova E.A.**, Urvanov S.A., Kazennov N.V. Extra-long carbon nanotubes: continuous growth and pulling into big spools.// First International Workshop on Multifunctional Nanocarbon `fibres (MNF 2018). 2018. Madrid, Spain.

18. **Жукова Е.А.**, Урванов С.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Мордкович В.З. Длинные УНТ с низким содержанием примесей. 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2018. Троицк, Москва, Россия.

19. **Жукова Е.А.**, Урванов С.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Мордкович В.З. Комплексный термический анализ как метод идентификации и всестороннего исследования углеродных наноструктур. II Международная конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 2019. Троицк, Москва, Россия.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность своему научному руководителю д.х.н. Мордковичу Владимиру Зальмановичу за оказанную помощь в работе и поддержку. Диссертант благодарит сотрудников отдела новых химических технологий и наноматериалов ФГБНУ «ТИСНУМ» и лично к.т.н. Караеву А.Р., к.х.н. Казеннова Н.В., к.х.н. Урванова С.А., к.т.н. Грязнова К.О., к.х.н. Соломоника И.Г. за полезные консультации, участие в проведении экспериментов и получении образцов; а также сотрудников лабораторий электронной микроскопии, спектральных исследований ФГБНУ «ТИСНУМ» за проведение исследований.