

Влияние измельчения гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства композитов на базе эпоксидной смолы

А. Г. Баннов, В. Н. Филимоненко, И. А. Безруков, Г. Г. Кувшинов

Изучено влияние измельчения нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства эпоксидных композитов. Установлена зависимость продолжительности измельчения на гранулометрические характеристики углеродных нановолокон (УНВ). Определены электропроводность, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь композиционных материалов в диапазоне частот 0,09 Гц – 1 МГц. Установлено, что на электрофизические свойства композитов эпоксидная смола/УНТ существенно влияет гранулометрический состав вводимого наполнителя, благодаря преимущественному вкладу эффектов, связанных с накоплением носителей заряда на границе раздела фаз матрица-наполнитель.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, композиты, электропроводность.

The article is devoted to studying the effect of ball milling of nanofibrous carbon filler on the electrical properties of epoxy composites. The influence of the milling time on the grain size of carbon nanofibers was determined. The electrical conductivity, permittivity and loss tangent of composite materials in a frequency range of 0.09 Hz – 1 MHz were determined. It is established that the electrical properties of epoxy/carbon nanofiber composites depends significantly on the filler grain size, due to the predominant contribution of the effects associated with the accumulation of charge carriers at the matrix-filler interface.

Keywords: carbon nanofibers, composites, conductivity, ball milling.

Введение

Углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ) представляют большой интерес для многих исследователей. Благодаря широкому комплексу интересных свойств, таких как высокая прочность, электро- и теплопроводность, данные разновидности углеродных наноматериалов обладают перспективами применения во многих областях, в частности, в качестве катализаторов, носителей катализаторов [1, 2], наполнителей для полимерных композиционных материалов [3 – 5]. Количество публикаций, связанных с применением углеродных наноструктур в качестве наполнителей полимерных композитов, увеличивается в разы с каждым годом. Как правило, данные работы связаны с изучением влияния характеристик

наполнителя, а также способов его обработки на свойства композитов.

Для улучшения свойств композиционных материалов достаточно важно контролировать характеристики наноразмерных углеродных наполнителей, такие как отношение длины к диаметру, степень дефектности, удельная поверхность [5], на которые можно воздействовать за счет использования разных способов обработки УНВ и УНТ: химической [6, 7] и термической обработок [8], высокоэнергетического измельчения [9, 10].

В последнее время все больше внимания уделяется изучению свойств композиционных материалов, получаемых с добавлением УНВ, перспективы применения которых связаны с их дешевизной и простотой получения, что достаточно важно в

случае создания промышленного производства полимерных композитов. Высокоэнергетическое измельчение УНВ, как способ модификации физико-химических свойств, является достаточно перспективным, но пока что мало изученным. Большинство публикаций, посвященных рассмотрению этого вопроса, связано с исследованием процесса измельчения традиционных углеродных материалов и УНТ [11, 13]. Измельчению УНВ посвящено лишь незначительное количество публикаций [16].

В [11] отмечено, что после измельчения порошка графита, sp^2 -гибридизованные слои приобретают более турбостратную структуру и сильно искривляются. Измельчение графита сопровождается частичной аморфизацией образца [14]. В [15] рассмотрено измельчение многостенных УНТ и отмечено три основных явления, имеющих место при их измельчении: фрагментация (дробление) частиц УНТ; агломерация фрагментов; снижение размеров агломератов, благодаря сжимающему воздействию шаров.

Актуальным вопросом является исследование свойств измельченных УНТ и связи между данными параметрами измельчения и характеристиками композитов полимер/УНВ. Среди научных публикаций о материалах полимер/УНВ, наибольшее внимание уделяется системам на базе эпоксидных смол (ЭС). Поскольку УНВ являются проводниками, а матрица композита — диэлектриком, электрофизические свойства композита можно регулировать за счет варьирования концентрации вводимого наполнителя в широком диапазоне. Композиты ЭС/УНВ могут использоваться в качестве антиэлектростатических покрытий [17], для защиты от электромагнитного излучения и помех [18, 19] и в других приложениях.

Цель данной работы — исследование влияния измельчения гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя в центробежно-планетарной мельнице на его свойства. Определение зависимости продолжительности измельчения УНВ на электрофизические свойства композитов ЭС/УНВ: электропроводность, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла потерь.

Методика эксперимента

Синтез нановолокнистого гранулированного материала

Особенности каталитического синтеза УНВ и механизм образования гранул в процессе разложения метана в присутствии никелевого катализатора рассмотрен в [12, 21]. Нановолокнистый гранулированный материал НВУ-1, использованный в данной

работе, был получен каталитическим разложением метана в пилотном реакторе с виброожиженным слоем [20]. Для синтеза НВУ-1 использовали катализатор 90% Ni/10% Al_2O_3 . Материал был получен при температуре 550°C. Выход НВУ-1 составил 100 г/г. кат. Полученный материал представлял собой гранулы размером 0,4 – 8 мм, состоящие из переплетенных между собой УНВ.

Методика измельчения нановолокнистых углеродных материалов

НВУ-1 подвергали измельчению в центробежно-планетарной мельнице АГО–2С. В два стальных барабана помещали 2 г образца УНВ. Барабаны, футерованные керамикой, которые заполняли мелющими шарами (диаметром 10 мм) из диоксида циркония общей массой 150 г. Измельчение проводили 2 – 12,5 мин в двух барабанах одновременно. Центробежное ускорение барабанов составляло величину 15 – 20g (g — ускорение свободного падения, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$). Объем барабана — 150 мл. Объем загружаемых шаров составлял 25 мл. Доля объема шаров по отношению к объему барабана — 16,66 %.

Параметры измельчения УНВ-1 следующие: центробежное ускорение барабанов — 15g, число оборотов барабанов — 900 об./мин, продолжительность — 2, 5, 7,5, 10 и 12,5 мин. Образцы маркировали соответственно от НВУ-1-15g/2 до НВУ-1-15g/12,5.

С целью исключения влияния исходного фракционного состава УНВ на воспроизводимость характеристик измельченных материалов и свойства композитов с добавлением последних, для измельчения использовали НВУ-1 определенного исходного фракционного состава (табл. 1).

Таблица 1

Фракционный состав исходного образца НВУ-1, который подвергали измельчению

Размер частиц, мм	Масса, г
0,63 – 1	0,25
1 – 1,5	0,25
2 – 3	1
3 – 4	0,5

Методика получения эпоксидных композитов с добавлением нановолокнистых углеродных материалов

Для приготовления образцов композиционных материалов использовали ЭС марки DER 331 (DOW Chemicals Co.) и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА). Смолу и отвердитель смешивали в массовом

соотношении 6:1. Образцы УНВ использовали в качестве наполнителя.

Приготовление образцов ЭС/УНВ осуществляли с использованием перемешивания УНВ в ЭС. ЭС массой 60 г подогрели до 80°C, затем добавляли УНВ и перемешивали с помощью пропеллерной мешалки 10 мин с частотой 145 об./мин. Далее температуру смеси снижали до 50°C и добавляли отвердитель. Полученную смесь отливали в силиконовую форму и оставляли отвердевать при комнатной температуре в течение 48 ч.

Методы исследования углеродных материалов

Образцы исследуемых в работе углеродных наноматериалов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением на решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Структурные особенности исходных и модифицированных углеродных наноматериалов определяли с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на приборе T64000 “Horiba Jobin Yvon” ($\lambda = 514$ нм). Степень разупорядоченности углеродных материалов оценивали по отношению интенсивностей двух основных пиков D и G.

Размер кристаллитов УНВ L_a определяли по формуле Туинстра – Кенига [22].

$$L_a = C \left(\frac{I(D)}{I(G)} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где C — константа, зависящая от длины волны лазера ($\lambda = 514$ нм, $C = 4,4$ нм); $I(D)$, $I(G)$ — интенсивность пиков D и G, отн. ед.

Исследование текстурных характеристик образцов углеродного наполнителя проводили с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе QuantoChrome Nova 1000e в диапазоне парциальных давлений газа адсорбата 0,005 – 0,9995 P/P_0 . Перед анализом образцы подвергали вакуумированию при 150°C в течение 12 ч для удаления адсорбированных газов и воды.

Распределение частиц порошка УНВ по размерам, а также другие статистические данные гранулометрического состава (фактор формы, удельная поверхность и т.д.) определяли на приборе ФСХ-5.

Методика измерения электрофизических свойств композиционных материалов

Образцы композиционных материалов имели цилиндрическую форму: высота и диаметр состав-

ляли 3 – 5 и 31,4 мм, соответственно. На торцевые (плоскопараллельные) поверхности образцов наносили электропроводный клей на основе серебряной пасты, на который накладывали электроды из алюминированной фольги. Частотные зависимости электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композитов определяли на анализаторе диэлектрических свойств и импеданса Novocontrol Beta K при комнатной температуре в диапазоне частот 0,09 Гц – 1 МГц. Измерения также дублировали на приборах Hewlett Packard HP 4284A, МНИПИ Е7-20 и Е7-25. Погрешность измерений составляла величину не более ± 1 %.

Исследование проводили по двухконтактной методике в микрометрической ячейке ЯД-1Т (Ангарский ОКБА НПО “Химвтоматика”) с контролируемой геометрией, позволяющей точно оценивать вклад ячейки в характеристики измеряемого образца. Абсолютные значения определяемых величин были получены за вычетом вкладов собственного сопротивления и емкости измерительной ячейки. Все измерения проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Удельную объемную электропроводность σ (См/м) определяли как

$$\sigma = \frac{hG}{S}, \quad (2)$$

где G — электропроводность образца, См; S — площадь образца, м²; h — толщина образца, м.

Диэлектрическую проницаемость ϵ определяли по выражению

$$\epsilon = \frac{Ch}{\epsilon_0 S}, \quad (3)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; C — емкость образца, Ф.

Тангенс угла диэлектрических потерь — по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0 \epsilon}, \quad (4)$$

где ω — угловая частота, рад/с.

Результаты и обсуждение

Свойства исходного гранулированного нановолокнистого углеродного материала

Исходный образец НВУ-1 представляет собой УНВ со структурой “вложенные конусы” диаметром 15 – 120 нм (рис. 1). Длина этих волокон достигает нескольких микрометров. Кроме нановолокон в материале содержалось некоторое количество металлических наночастиц катализатора.

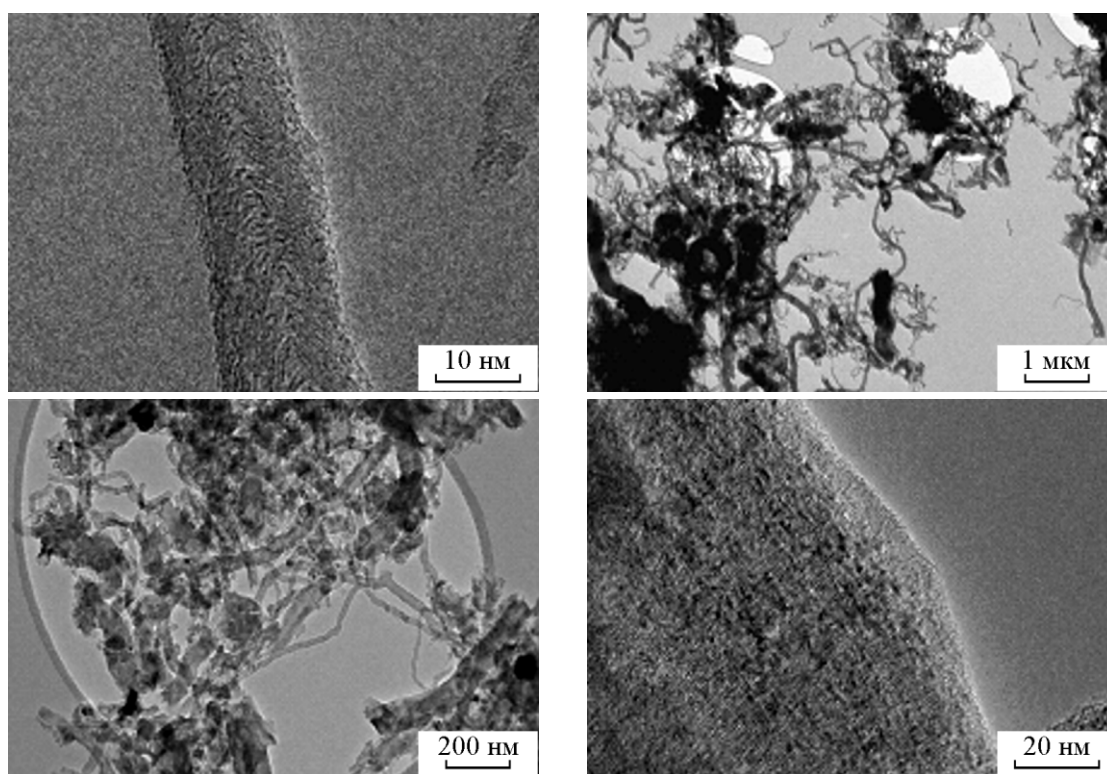


Рис. 1. ПЭМ образца НБУ-1.

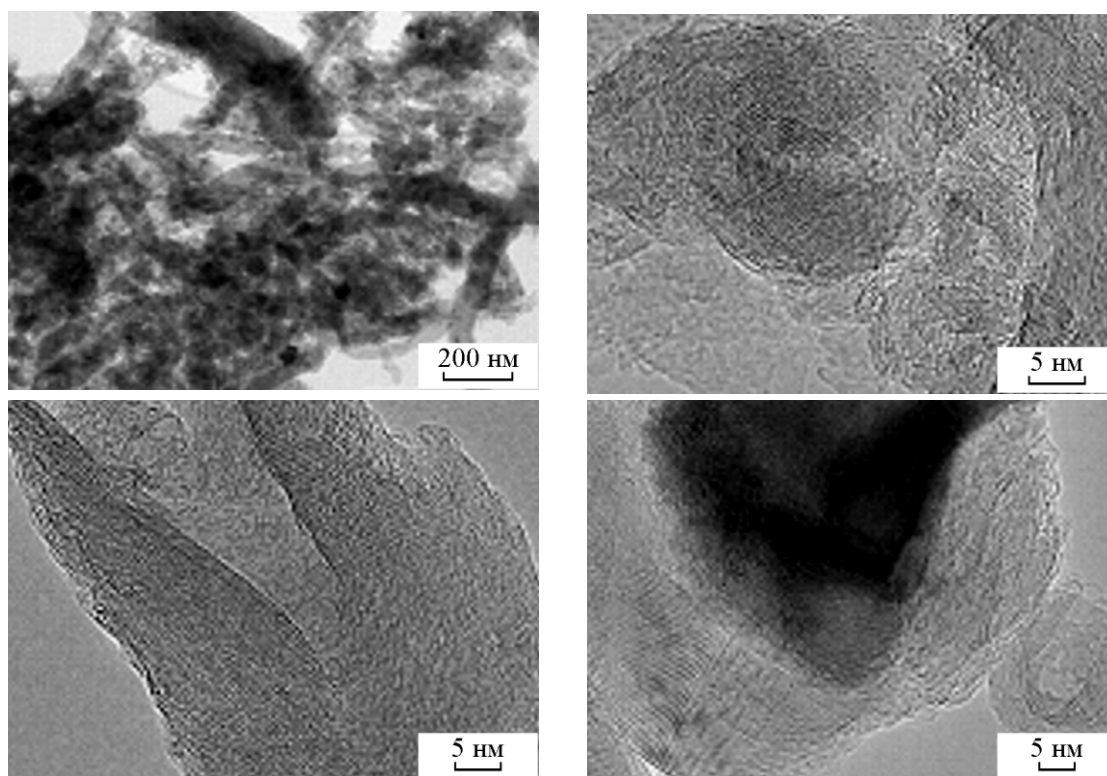


Рис. 2. ПЭМ образца НБУ-1-15g/7,5.

Влияние измельчения на свойства гранулированного нановолокнистого наполнителя

Измельчение в центробежно-планетарной мельнице способно значительно изменять структурные свойства УНВ. На рис. 2 показаны ПЭМ НВУ-1 после измельчения.

В процессе измельчения длина нановолокон значительно сокращается. Измельченный НВУ-1 представляет собой совокупность плотных агрегатов, состоящих из “укороченных” нановолокон длиной 200 – 300 нм. Нановолокна в агрегатах сильно искривлены. На рис. 2 можно заметить, что разрушение нановолокон происходит вдоль графеновых слоев, и поверхность излома волокон имеет коническую форму с ассиметричным концом.

В зависимости от продолжительности измельчения степень разупорядоченности углеродного наноматериала меняется как в большую сторону, так и в меньшую, что указывает на значительные структурные изменения в ходе измельчения, такие как агрегация – дезагрегация, изменение свойств поверхности материала и т.д. Данные об изменении текстурных и структурных характеристик НВУ-1 в процессе измельчения приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Удельная поверхность измельченных УНВ по данным низкотемпературной адсорбции азота

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Поверхность мезопор, м ² /г
НВУ-1	118,8	115,32
НВУ-1-15г/2	99,028	90,166
НВУ-1-15г/5	115,63	110,29
НВУ-1-15г/10	127,89	118,36

Таблица 3

Структурные изменения в материале НВУ-1 в зависимости от продолжительности измельчения

Образец	I(D)/I(G)	L _a , нм
НВУ-1	0,97	4,53
НВУ-1-15г/2	1,46	3,0
НВУ-1-15г/5	1,35	3,26
НВУ-1-15г/7,5	1,34	3,28
НВУ-1-15г/10	1,5	2,93
НВУ-1-15г/12,5	1,39	3,16

Как видно из таблиц, невозможно проследить четкую зависимость между продолжительностью измельчения материала и текстурными характеристиками полученного углеродного образца. Удельная поверхность материала может изменяться как в большую сторону, так и в меньшую, относительно исходного образца.

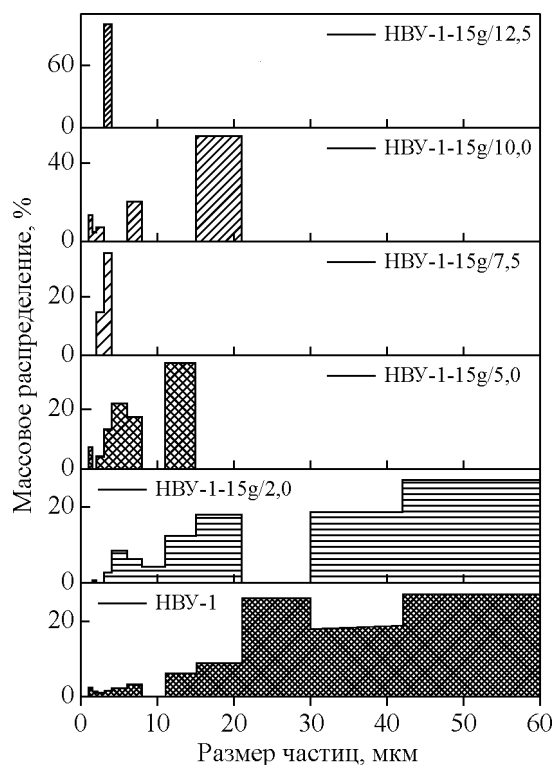


Рис. 3. Дифференциальное массовое распределение частиц измельченных материалов по размерам.

Можно отметить, что в процессе измельчения УНВ происходят следующие изменения:

- увеличивается уровень дефектности;
- снижается электропроводность УНВ вследствие повышения степени разупорядоченности материала;
- уменьшается длина нановолокна (снижается отношение длины к диаметру);
- материал представляет собой совокупность агрегатов, состоящих из коротких нановолокон;
- снижается размер частиц.

На рис. 3 показаны кривые дифференциального массового распределения частиц порошков НВУ-1 по диаметрам в зависимости от продолжительности измельчения.

Исходный образец композита с добавлением НВУ-1 был получен на базе порошка, измельченного в агатовой ступке, размер частиц которого варьировался в диапазоне 2 – 60 мкм. Большую долю в массе материала составляют частицы размером ~22 – 60 мкм. При продолжительности измельчения τ_и 2 мин крупные частицы материала (d > 42 мкм) предположительно остаются неизмельченными, а мелкие частицы разрушаются, на что указывает повышение доли частиц с размером менее 21 мкм. При измельчении в течение 5 мин размер частиц НВУ-1

Статистические данные гранулометрического состава образцов при разной продолжительности измельчения (по данным фотоседиментационного анализа)

Статистические данные порошков	Продолжительность измельчения, мин					
	0	2	5	7,5	10	12,5
Среднемассовый диаметр частиц, мкм	25,9	23	6,5	2,7	9,9	3
Среднеквадратический диаметр частиц, мкм	29,6	27,9	7,6	2,8	11,9	3
Фактор формы	114,2	33,5	8,5	1,1	39,3	1
Удельная поверхность порошка НВУ-1, м ² /см ³	0,573	0,58	1,541	2,31	1,641	2,057
м ² /г	0,26	0,264	0,7	1,05	0,746	0,935

снижается и варьируется в диапазоне 1 – 15 мкм. Значительную долю в порошке НВУ-1-15г/5 составляют включения размером 11 – 15 мкм (35,4 % от всей массы образца). Образец НВУ-1-15г/7,5 обладает достаточно узким распределением частиц по диаметрам 2 – 4 мкм. Частиц размером менее 2 мкм в порошке обнаружено не было, хотя в образцах, измельченных с меньшими продолжительностями, они присутствовали. Очевидно, что частицы малого размера агрегировались. При дальнейшем повышении τ_n материала до 10 мин в порошке повышается доля частиц большего размера (преимущественно 15 – 21 мкм, с долей 51 % от общей массы порошка) по сравнению с образцом НВУ-1-15г/7,5, что указывает на агрегацию частиц. Дальнейшее повышение τ_n до 12,5 мин вызывает дезагрегацию частиц УНВ. Конечный размер частиц данного порошка составляет 3 – 4 мкм.

Вышеуказанные трансформации в гранулометрическом составе порошков УНВ после измельчения также связаны с немонотонным изменением таких характеристик углеродных материалов как $I(D)/I(G)$ с ростом τ_n . В табл. 4 показаны статистические данные гранулометрического состава образцов измельченных с τ_n 2 – 12,5 мин.

У исходного образца среднемассовый размер частиц составляет 25,9 мкм. С повышением продолжительности измельчения τ_n данная характеристика снижается и достигает величины 2,7 мкм (τ_n — 7,5 мин). С повышением $\tau_n > 7,5$ мин наступает агрегация УНВ и размер частиц составляет 9,9 мкм ($\tau_n = 10$ мин). Дальнейшее повышение τ_n вызывает обратный механизм разрушения частиц НВУ-1.

Фактор формы Φ частиц НВУ-1 составляет 114,2, что указывает на то, что форма частиц значительно отличается от шарообразной. При $\tau_n = 7,5$ мин фактор формы снижается до величины близкой к значению шарообразных частиц — 1,1. Далее при $\tau_n = 10$ мин наступает агрегация частиц, и их форма достаточно сильно отклоняется от сферической ($\Phi = 39,3$). Интересно, что при $\tau_n = 12,5$ мин фактор формы

принимает значение $\Phi = 1$, которое соответствует частицам правильной шарообразной формы.

Влияние измельчения гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства эпоксидных композитов

Электропроводность композита увеличивается с ростом τ_n (рис. 4).

Однако существует предельное значение τ_n , после которого электропроводность σ композита начинает уменьшаться. Для центростремительного ускорения 15g предельная продолжительность измельчения составляет 7,5 мин и электрофизические свойства данных композитов являются наивысшими. Как видно из рис. 4 превышение данного значения τ_n вызывает агрегацию частиц наполнителя.

Свойства композита ЭС/НВУ-15г/2 отличаются от характеристик остальных образцов материалов. Данное различие предположительно может быть связано с особенностями разрушения материала и формированием агрегатов при данной продолжительности измельчения. С повышением τ_n выше 5 мин происходит значительное изменение в гранулометрическом составе углеродного наполнителя. На кривых $\text{tg}\delta(f)$ образцов ЭС/НВУ-15г/5 – ЭС/НВУ-15г/12,5 четко выражен релаксационный пик в районе $\sim 10^3$ Гц, причем минимальное время релаксации τ_p наблюдается у образца ЭС/НВУ-1-15г/7,5 (рис. 4б). Данный пик предположительно можно связать с введением в матрицу частиц наполнителя размером менее 10 мкм, доля которых в порошке повышается при увеличении τ_n более 5 мин. Причем, чем выше доля частиц наполнителя данного размера в матрице, тем ниже значение времени релаксации.

На рис. 5 показаны зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости композитов ЭС/НВУ-1 от удельной поверхности порошка нанокристаллического углеродного наполнителя, полученного измельчением при ускорении 15g и различных значениях τ_n

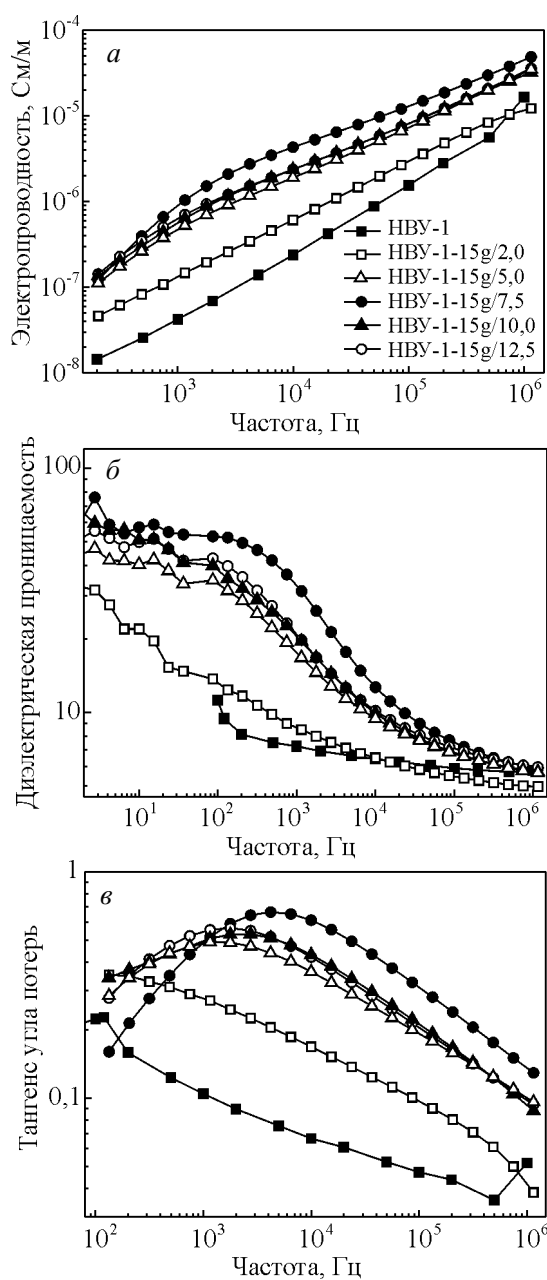


Рис. 4. Влияние продолжительности измельчения HBU-1 на электрофизические характеристики эпоксидных композитов (концентрация наполнителя $p=10$ масс. %).

($p=10$ масс.%). Представленные данные показывают, что повышение удельной поверхности порошка углеродного наполнителя HBU-1 способствует увеличению электропроводности и диэлектрической проницаемости получаемых эпоксидных композитов. Введение в матрицу наполнителя с меньшим размером частиц способствует повышению вклада межфазной поляризации и приводит к повышению электрофизических свойств композитов.

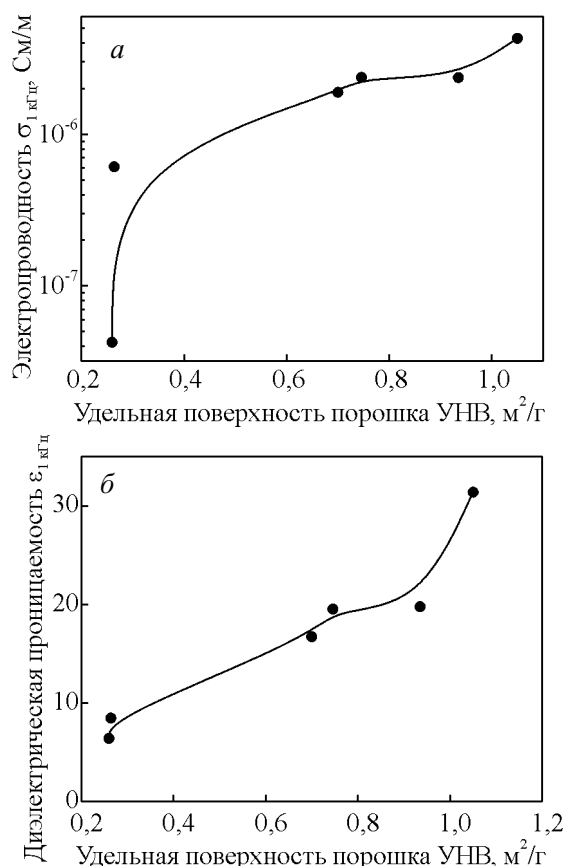


Рис. 5. Зависимости электропроводности σ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ (б) композитов при 1 кГц от удельной поверхности порошка нановолокнистого углеродного наполнителя, полученного измельчением при ускорении 15g и различных значениях $\tau_{и}$.

Использование измельченных УНВ для повышения электрофизических свойств эпоксидных композитов достаточно эффективно. Композиты с добавлением таких наполнителей обладают повышенной высокочастотной диэлектрической проницаемостью при меньших концентрациях наполнителя. Наибольшие значения электропроводности и диэлектрической проницаемости получены в случае ускорения шаров, равного 15g, и продолжительности измельчения — 7,5 мин.

Выводы

Установлено, что измельчение гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя в центробежно-планетарной мельнице приводит к повышению степени разупорядоченности углеродного материала, сокращению длины нановолокон и размера частиц наполнителя. Минимальный размер

частиц наполнителя НВУ-1 после измельчения с продолжительностью 7,5 мин и ускорением 15g составляет 2 – 4 мкм. Данная величина продолжительности измельчения соответствует предельному размеру частиц, увеличение продолжительности измельчения приводит к агрегации НВУ-1.

Введение в эпоксидную матрицу частиц менее 10 мкм обеспечивает относительно высокие значения электропроводности и диэлектрической проницаемости углерод-эпоксидных композитов за счет вклада межфазной поляризации. Высокоэнергетическое измельчение УНВ можно использовать для повышения электрофизических свойств композитов полимер/УНВ. Варьируя параметры измельчения углеродного наполнителя, такие как число оборотов барабанов, соотношение массы шаров к массе материала, можно достигнуть значительного повышения электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композитов только за счет использования поляризационных эффектов на границе раздела фаз матрица – наполнитель.

Литература

1. Shinkarev V.V., Glushenkov A.M., Kuvshinov D.G., Kuvshinov G.G. New effective catalysts based on mesoporous nanofibrous carbon for selective oxidation of hydrogen sulfide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, v. 85, p. 180 – 191.
2. Shinkarev V.V., Glushenkov A.M., Kuvshinov D.G., Kuvshinov G.G. Nanofibrous carbon with herringbone structure as an effective catalyst of the H₂S selective oxidation. *Carbon*, 2010, v. 48, p. 2004 – 2012.
3. Hammel E., Tang X., Trampert M., Schmitt T., Mauthner K., Eder A., Potschke P. Carbon nano?bers for composite applications. *Carbon*, 2004, v. 42, p. 1153 – 1158.
4. Tibbetts G.G., Lake M.L., Strong K.L., Rice B.P. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2007, v. 67, p. 1709 – 1718.
5. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 2006, v. 39, p. 5194 – 5205.
6. Rasheed A., Howe J.Y., Dadmun M.D., Britt P.F. The efficiency of the oxidation of carbon nanofibers with various oxidizing agents. *Carbon*, 2007, v. 45, p. 1072 – 1080.
7. Jimenez G.A., Jana S.C. Oxidized carbon nanofiber/polymer composites prepared by chaotic mixing. *Carbon*, 2007, v. 45, p. 2079 – 2091.
8. Kuvshinov G.G., Chukanov I.S., Krutsky Y.L., Ochkov V.V., Zaikovskii V.I., Kuvshinov D.G. Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment. *Carbon*, 2009, v. 47, p. 215 – 225.
9. Wang Y., Wu J., Wei F. A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio. *Carbon*, 2003, v. 41, p. 2939 – 2948.
10. Sun Y.F., Zhang A.M., Yin Y., Dong Y.M., Cui Y.C., Zhang X., Hong J.M. The investigation of adsorptive performance on modified multi-walled carbon nanotubes by mechanical ball milling. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, v. 101, p. 30 – 34.
11. Huang J.Y., Yasuda H., Mori H. Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling. *Chemical Physics Letters*, 1999, v. 303, p. 130 – 134.
12. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Ermakov D.Yu., Ermakova M.A., Salanov N.A., Rudina N.A. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon*, 1999, v. 37, p. 1239 – 1246.
13. Kim Y.A., Hayashi T., Fukai Y., Endo M., Yanagisawa T., Dresselhaus M.S. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2002, v. 355, p. 279 – 284.
14. Salver-Disma F., Aymard L., Dupont L., Tarascon J.M. Effect of mechanical grinding on the lithium intercalation process in graphites and soft carbons. *J Electrochem Soc*, 1996, v. 143, p. 39 – 59.
15. Zapata-Massot C., Le Bolay N. Effect of ball milling in a tumbling ball mill on the properties of multi-wall carbon nanotubes. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, v. 47, p. 1350 – 1356.
16. Bannov A.G., Uvarov N.F., Ukhina A.V., Chukanov I.S., Dyukova K.D., Kuvshinov G.G. Structural changes in carbon nanofibers induced by ball milling. *Carbon*, 2012, v. 3, p. 1090 – 1098.
17. Feng J., Chan C.H. Electrical properties of carbon black-filled polypropylene/ultra-high molecular weight polyethylene composites. *Conductive polymers and plastics in industrial applications*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1999, no. 1, p. 1 – 12.
18. Liu Q., Zhang D., Fana T., Gua J., Miyamoto Y., Chen Z. Amorphous carbon-matrix composites with interconnected carbon nano-ribbon networks for electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2008, v. 46, p. 461 – 465.
19. Im J.S., Kim J.G., Lee Y-S. Fluorination effects of carbon black additives for electrical properties and EMI shielding efficiency by improved dispersion and adhesion. *Carbon*, 2009, v. 47, p. 2640 – 2647.
20. Заварухин С.Г., Кувшинов Г.Г., Кувшинов Д.Г., Могильных Ю.И. Реализация процесса получения гранулированного каталитического волокнистого углерода в масштабе пилотного реактора. *Химическая промышленность*, 1998, v. 5, p. 48 – 52.
21. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Particularity of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts. *Carbon*, 1998, v. 36, p. 87 – 97.
22. Tuinstra F., Koenig J.L. Characterization of graphite fiber surfaces with Raman spectroscopy. *J. Compos Mater*, 1970, v. 4, p. 492 – 499.

Статья поступила в редакцию 28.05.2012 г.

Баннов Александр Георгиевич — Новосибирский государственный технический университет, ассистент. Специалист в области технологии полимерных композитов с добавлением углеродных нановолокон. E-mail: bannov_a@mail.ru.

Филимоненко Владимир Николаевич — Центр электротехнологий Новосибирского государственного технического университета, кандидат технических наук, профессор. Специалист в области материаловедения, металлургии, порошковой металлургии. E-mail: office@epos-nsk.ru.

Безруков Иван Андреевич — Центр электротехнологий Новосибирского государственного технического университета, кандидат технических наук, директор. Специалист в области электротермии, плазменной технологии, металлургии. E-mail: office@epos-nsk.ru

Кувшинов Геннадий Георгиевич — Новосибирский государственный технический университет, Сочинский государственный университет, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области технологии получения и применения углеродных наноматериалов. E-mail: gennady.kuvshinov@mail.ru.