

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА С ДОБАВКАМИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» БГУ. Минск, Республика Беларусь. irongrivus71@gmail.com

Изготовлены образцы композита на основе двухкомпонентного полимера Specifix-20 при диспергировании в нем многостенных углеродных нанотрубок марки «Таунит-М» с использованием методики совместного гидромеханического и ультразвукового перемешивания. Установлено, что проявление сильного (до 60 %) поглощения композитом электромагнитного излучения в K_a – диапазоне наблюдается при 8 вес. % нанотрубок в его составе, что связано с появлением электрической проводимости данного материала.

Благодаря своим уникальным свойствам, однослойные и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) с каждым годом все больше и больше привлекают внимание в фундаментальных и прикладных областях научных исследований [1,2]. Например, электрические и механические свойства нанотрубок позволяют применять их в сочетании с полимерами в качестве новых технических материалов, в том числе предназначенных для экранирования рабочего пространства от электромагнитного излучения (ЭМИ), исходящего от компьютерной техники, телекоммуникационного оборудования [3]. Также весьма актуальной является и проблема защиты от ЭМИ чувствительных аналитических приборов, а также электронных компонент и элементов космических аппаратов [4]. Из-за легкого веса, устойчивости к коррозии, гибкости, простоте обработки подобные электропроводящие полимерные композиты сильно выделяются на фоне экранирующих материалов на основе металлов. К сожалению, в данный момент времени синтез однослойных нанотрубок является дорогим процессом, в основном из-за его энергозатратности и малого выхода конечного наноматериала, что негативно сказывается на возможности коммерческого применения [5, 6]. В этом плане, наиболее выгодным решением представляется использование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), производство которых в промышленном масштабе уже налажено в ряде стран. Следует отметить, что при создании композитных материалов на основе МУНТ особо остро встает проблема их диспергирования в полимерной матрице. Из-за малого размера МУНТ происходит их самоорганизация в микроскопические гранулы и «запутывание» массивов нанотрубок в клубки [7]. В результате этого, при перемешивании нанотрубок в матрице полимера, нарушается однородность заполнения и, как следствие, ухудшение свойств композитов. Решением этой проблемы может быть использование воздействия ультразвука во время процесса диспергирования, а также применение длительного времени гидромеханического перемешивания.

В работе в качестве исходной полимерной матрицы был выбран оптически прозрачный безусадочный двухкомпонентный полимер марки Specifix-20 (эпоксидная смола + отвердитель). В качестве наполнителя выступали многостенные углеродные нанотрубки производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) с торговым названием «Таунит-М». Внешний диаметр МУНТ составлял 8–15 нм, внутренний диаметр 4–8 нм, длина не менее 2 микрон. При изготовлении композитных образцов углеродные нанотрубки порционно добавлялись в полимерную матрицу, где происходило их диспергирование путем длительного гидромеханического перемешивания (до 2000 об/мин), а также при одновременном ультразвуковом воздействии на частоте 35 кГц, при температуре 65 °С в течение 2-4 часов.

Исследования электрофизических характеристик композитных материалов проводилось в широком температурном (20 - 375 К) и частотном (50 Гц – 1 МГц) диапазонах на установке частотной диэлектрической спектроскопии [8]. Для определения коэффициентов пропускания, отражения и поглощения электромагнитного излучения композитных материалов в СВЧ-диапазоне (K_a - диапазон) использовался скалярный анализатор цепей R2-408R,

построенный на основе генератора качающейся частоты, волноводного измерительного тракта, блока анализатора и системы обработки сигналов [9].

На рисунках 1 и 2 представлены результаты электрофизических и оптических исследований изготовленных эпоксидных композитов с различным содержанием добавок углеродных нанотрубок.

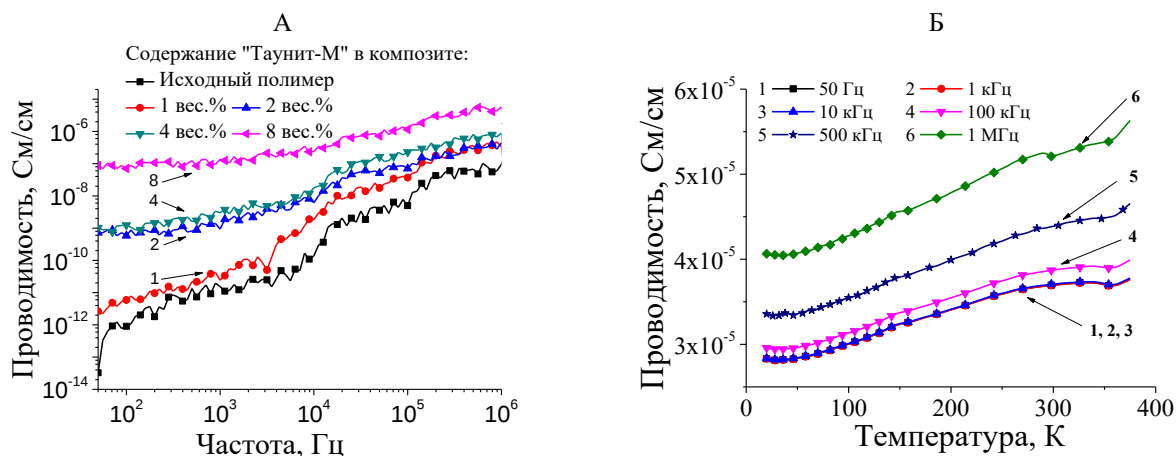
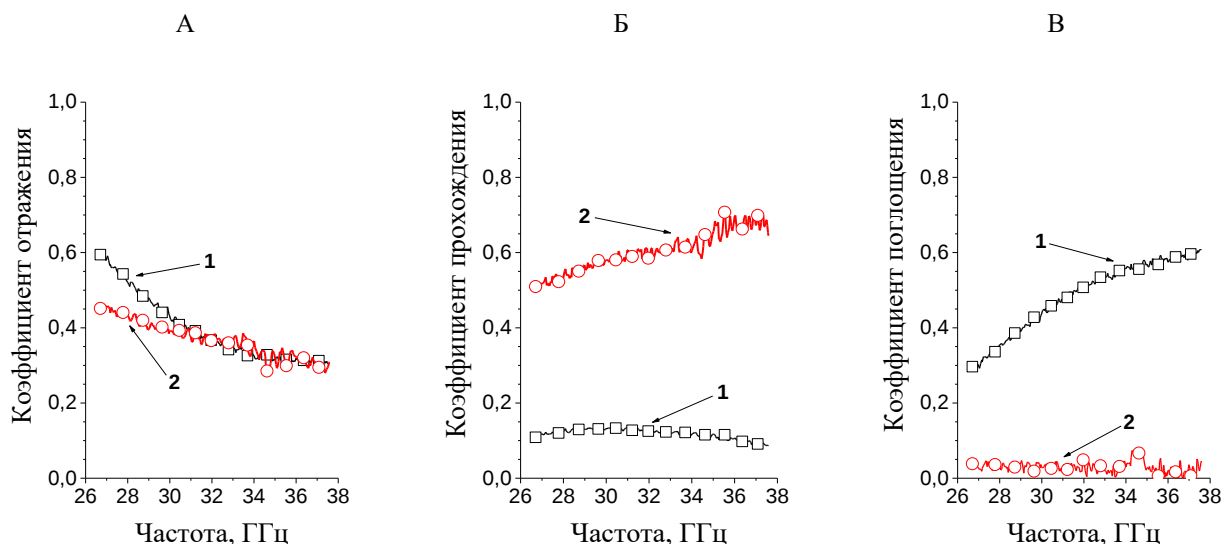


Рисунок 1 – Частотная (А) и температурная (Б) зависимости проводимости эпоксидных композитов с многостенными углеродными нанотрубками.

(А) – комнатная температура измерений. (Б) – композит с 8 вес. % материала «Таунит-М».



кривая 1 – композит с 8 вес. % «Таунит-М», кривая 2 – чистый эпоксидный полимер

Рисунок 2 – Коэффициенты отражения (А), прохождения (Б) и поглощения (В) электромагнитного излучения композитными материалами (толщины образцов 1,5 мм)

Из анализа результатов можно выделить ряд основных закономерностей. С увеличением частоты измерений наблюдается монотонный рост проводимости (на несколько порядков величины), что характерно для диэлектриков с поляризационным типом проводимости. Но для композитов с большими концентрациями МУНТ эта зависимость менее выражена. В образце с 8 вес. % материала «Таунит-М» на частотах измерений до 10 кГц значение проводимости имеет постоянное значение порядка 10^{-7} См/м, что можно связать с появлением в композите других проводящих структур. Проводимость композитов заметно увеличивается при увеличении концентрации добавок МУНТ при всех частотах измерений (рисунок 1А). При максимальной концентрации добавки материала «Таунит-М» проводимость композита увеличивается на 5 порядков величины в низкочастотном (до 1 кГц) диапазоне измерений. Установлено, что проводимость композитов с большим содержанием МУНТ имеет температурную зависимость – с увеличением температуры проводимость монотонно возрастает (при

всех частотах измерений – рисунок 1Б). Условно можно сказать, что композиты с большими (4-8 вес. %) концентрациями добавки МУНТ имеют «квази-полупроводниковый» тип проводимости. Наличие МУНТ в эпоксидных композитах влияет на процессы прохождения ЭМИ (K_a -диапазон) через данные материалы. При сравнимых коэффициентах отражения излучения поверхностью материалов происходит монотонное ослабление коэффициента прохождения с увеличением концентрации в нем добавок «Таунит-М». В образце с 8 вес. % материала «Таунит-М» коэффициент пропускания ЭМИ составляет порядка 10 % (рисунок 2Б). Ослабление ЭМИ эпоксидными композитами с добавками МУНТ связано с появлением эффективных поглощающих центров в этих материалах. Увеличение концентрации МУНТ в эпоксидных композитах приводит к увеличению коэффициентов поглощения образцами. Для композита с 8 вес. % материала «Таунит-М» коэффициент поглощения увеличивается от 0,3 % (на 26 ГГц) до 0,6 % (на 38 ГГц). Следует отметить, что данные измерения проводились на образцах с толщинами, составляющими менее 0,2 от длин волн электромагнитных излучений.

Таким образом, существенное увеличение коэффициентов поглощения ЭМИ регистрируется в композитах при максимальных концентрациях добавок материала «Таунит-М» – вплоть до значений коэффициента 60%. Это хорошо согласуется с появлением «квази-полупроводникового» типа проводимости данных образцов. При больших концентрациях МУНТ в композите, даже с учетом что трубки залегают внутри матрицы в виде сгустков и полностью не перекрываются, все равно возможно формирование объемных проводящих (пусть и локальных) каналов, взаимодействие между которыми через наноразмерные участки диэлектрической матрицы и приводит к «квази-полупроводниковому» типу проводимости всего композита. С другой стороны, появление в композитах объемных проводящих каналов приводит и к проявлению поглощающих характеристик данных материалов.

Список литературы

1. Харламова, М. В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных / М.В. Харламова // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183, № 11. – С. 1146 – 1174.
2. Елецкий, А. В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 275.
3. Комаров, Ф.Ф. Ослабление электромагнитного излучения СВЧ-диапазона бумагой из углеродных нанотрубок / Ф.Ф.Комаров, О.В. Мильчанин и др. // Журнал технической физики. - 2011. - Т. 81, № 11. - С. 140-145.
4. Arjmand, M. Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites / M. Arjmand [et al.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 5126 – 5134.
5. Maruyama, T. Single-walled carbon nanotube synthesis using Pt catalysts under low ethanol pressure via cold-wall chemical vapor deposition in high vacuum / T. Maruyama [et al.] // Carbon. – 2016. – Vol. 96. – P. 6 – 13.
6. Yang, F. Templated synthesis of single-walled carbon nanotubes with specific structure / F. Yang [et al.] // Acc. Chem. Res. – 2016. – Vol. 49. – P. 606 – 615.
7. Zolotukhin, I. V. Some properties of solid fractal structures in carbon nanofibers / I. V. Zolotukhin [et al.] // Technical Physics Letters. – 2006. – Vol. 32, № 3. – P. 199 – 200.
8. Koltunowicz, T.N. Measurement station for frequency dielectric spectroscopy for nanocomposites and semiconductors / T. N. Koltunowicz // Journal of applied spectroscopy. – 2015. – Vol. 82, № 4. – P. 623 – 628.
9. Bychanok, D. Exploring carbon nanotubes/BaTiO₃/Fe₃O₄ nanocomposites as microwave absorbers / D. Bychanok [et al.] // Progress In Electromagnetics Research C. – 2016. – Vol. 66. – P. 77 – 85.