

ФОРМИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНО ПОГЛОЩАЮЩЕГО СВЧ ИЗЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.Д. Парфимович¹⁾, М.В. Гринченко¹⁾, P. Zukowski²⁾, О.В. Мильчанин¹⁾, К. Czarnaka²⁾
А.Г. Ткачев³⁾, Т.П. Дьячкова³⁾, Н.Р. Меметов³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, irongrivus71@gmail.com

²⁾Люблинский технический университет, ул. Nadbystrzycka 38a, 20-618 Люблин, Польша

³⁾Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Изготовлены образцы композитов на основе двухкомпонентного эпоксидного полимера Specifix-20 при диспергировании в нем различных многостенных углеродных нанотрубок (марок «Таунит» и «Таунит-М») с использованием методики совместного гидромеханического и ультразвукового перемешивания. Установлено, что при 8 вес.% материала «Таунит-М» и 16 вес.% материала «Таунит», происходит резкое увеличение проводимости композитов (на 5 и 8 порядков соответственно) в сравнении с исходным полимером. В композитах с максимальными концентрациями нанотрубок (8 вес.% материала «Таунит-М» и 16 вес.% материала «Таунит») проявляется эффект сильного поглощения (60 % для «Таунит-М» и 53 % для «Таунит») электромагнитного излучения в K_a -диапазоне (26-38 ГГц). Результаты работы обсуждены в предположении формирования в структуре композита с максимальными концентрациями добавок объемной трехмерной проводящей сетки за счет переплетений сгустков нанотрубок, что в результате и приводит к появлению проводящих и поглощающих свойств материала.

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) с каждым годом привлекают все больше внимание в фундаментальных и прикладных областях научных исследований [1, 2]. Электрические и механические свойства нанотрубок позволяют применять их в сочетании с полимерами в качестве новых технологических материалов, в том числе предназначенных для экранирования рабочего пространства и чувствительных приборов от электромагнитного излучения (ЭМИ) [3]. В данный момент времени синтез однослойных нанотрубок является дорогим процессом, в основном из-за малого выхода конечного материала, что негативно сказывается на возможности коммерческого применения [4, 5]. Наиболее перспективным представляется использование в качестве добавок в полимеры многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), производство которых в промышленном масштабе уже налажено в ряде стран. Следует отметить, что при создании композитных материалов, содержащих МУНТ, остро встает проблема их диспергирования в полимерной матрице. В процессе синтеза МУНТ происходит их самоорганизация в микроскопические гранулы и «запутывание» массивов нанотрубок в клубки [6]. В результате при перемешивании нанотрубок в матрице полимера трудно достичь однородного заполнения объема материала одиночными трубками и, как следствие, эффект перколяции наблюдается при высоких концентрациях углеродного наноматериала. Поэтому поиск новых методов диспергирования МУНТ в полимерах или путей их совершенствования представляется важным и актуальным в настоящее время.

В данной работе для решения этой проблемы использовался метод диспергирования, основанный на совместном (одновременном) ультразвуковом и гидромеханическом перемешивании углеродных нанотрубок в матрице эпоксидного по-

лимера. Также в работе проводился сравнительный анализ влияния размерных характеристик МУНТ (диаметры трубок), включенных в состав композитов, на их электрофизические и оптические свойства.

Методика эксперимента

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 двух типов - производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) с торговым названием «Таунит» и «Таунит-М». Для материала «Таунит» средние размеры внешнего и внутреннего диаметра составили 20–70 нм и 5–10 нм, соответственно. МУНТ «Таунит-М» отличаются меньшими размерами внешнего и внутреннего диаметров: 8–15 нм и 4–8 нм, соответственно. Длина обоих типов трубок не менее 2 микрон.

При изготовлении композитных образцов углеродные нанотрубки добавлялись непосредственно в смолу эпоксидного полимера, 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°C в течение 2-4 часов. Повышение температуры при диспергировании проводилось с целью снижения вязкости смолы. В процессе диспергирования углеродные нанотрубки добавлялись порционно, небольшими выборками, чтобы предотвратить образование крупных кластеров. Максимально возможные значения добавок УНТ (без потери механической прочности конечного композита) в матрице Specifix-20 для материалов «Таунит» составили 16 вес.%, а для «Таунит-М» - 8 вес.%.

Исследования электрофизических характеристик композитных материалов проводилось в широком температурном (20–375 К) и частотном (50 Гц – 1 МГц) диапазоне на установке частотной диэлектрической спектроскопии [7]. Для определения коэффициента поглощения электромагнитного излучения композитными материалами в СВЧ-диапазоне (K_a -диапазон) использовался скалярный анализатор цепей R2-408R [8].

Результаты исследований

На рисунках 1-2 представлены частотные и температурные зависимости проводимости композитов в зависимости от типа и концентрации добавок многостенных углеродных нанотрубок.

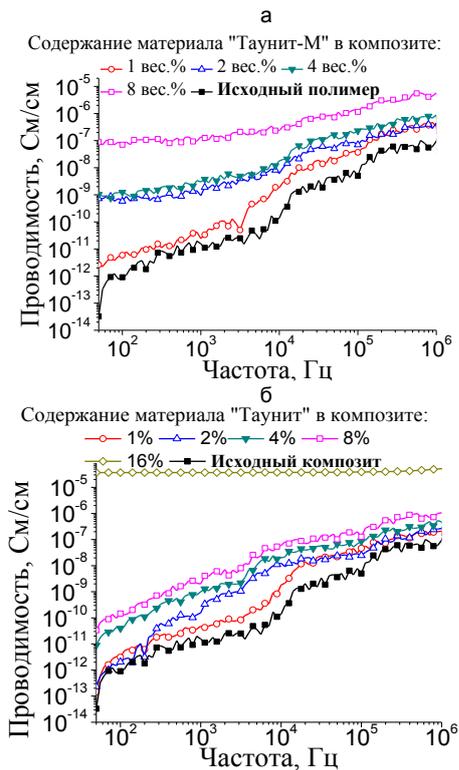


Рис. 1. Частотная зависимость проводимости эпоксидных композитов с МУНТ «Таунит-М» (а) и «Таунит» (б)

Можно выделить ряд основных закономерностей.

С увеличением количества добавок МУНТ в материале наблюдается существенное увеличение проводимости, особенно это выражено в низкочастотном диапазоне измерений (рис. 1). При минимальной частоте в 50 Гц наблюдается рост проводимости на 5 порядков при использовании 8 вес.% «Таунит-М» и на 8 порядков для 16 вес.% материала «Таунит».

Для небольших концентраций МУНТ в композите наблюдается такая же зависимость проводимости от частоты, как и для исходного полимера – с ростом частоты измерений происходит заметный рост проводимости. Это является характерным для полярных диэлектриков. Для больших концентраций добавок 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/см. Подобное поведение наблюдается и для композитного материала с 16 вес.% материала «Таунит» – значение проводимости остается постоянным ($\sim 10^{-5}$ См/см) во всем измеряемом частотном диапазоне.

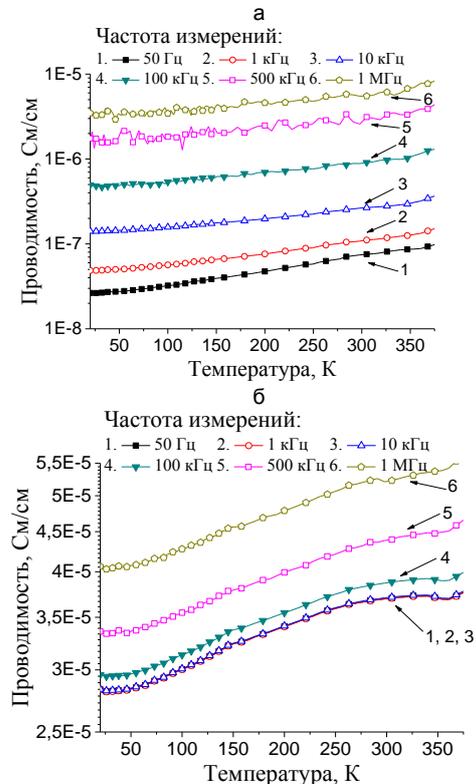


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости эпоксидных композитов с МУНТ: а – композит с 8 вес.% материала «Таунит-М»; б – композит с 16 вес.% материала «Таунит»

В образцах композитов с большими концентрациями МУНТ наблюдается монотонный рост проводимости с ростом температуры (во всем частотном диапазоне – рис. 2), что характерно для полупроводникового типа проводимости в материале. Тип проводимости всего композитного материала хорошо согласуется с полупроводниковым типом МУНТ [9]. Мы полагаем, что в этом случае в структуре композита формируется объемная трехмерная проводящая сетка за счет перекрытия и объединения различных сгустков и кластеров полупроводниковых МУНТ, что в результате и приводит к существенному увеличению проводимости всего материала и проявлению им «квази-полупроводниковых» свойств.

Наличие добавок МУНТ в эпоксидных композитах влияет и на процессы поглощения ЭМИ (K_a -диапазон) композитными материалами (таблица 1). Увеличение концентрации МУНТ в эпоксидных композитах приводит к увеличению коэффициентов поглощения данными образцами. Для композита с 8 вес.% материала «Таунит-М» коэффициент поглощения увеличивается от 30% (на 26 ГГц) до 60% (на 38 ГГц). В то время как у образца с 16 вес.% материала «Таунит» коэффициент по-

глощения увеличивается от 20 % (на 26 ГГц) до 53 % (на 38 ГГц). Следует отметить, что данные измерения проводились на образцах с толщинами, составляющими менее 0.2 от длин волн электромагнитных излучений.

Таблица 1. Коэффициенты поглощения для композитных материалов с добавками из МУНТ

Концентрация добавки	Таунит		Таунит-М	
	26 ГГц	38 ГГц	26 ГГц	38 ГГц
0 вес. %	4 %	4.6 %	4 %	4.6 %
1 вес. %	4 %	3 %	7.3 %	10 %
2 вес. %	6 %	4 %	8 %	11 %
4 вес. %	7 %	8 %	8.3 %	26 %
8 вес. %	7.5 %	11 %	30 %	60 %
16 вес. %	20 %	53 %	-	-

Исходя из представленных в работе данных, можно отметить влияние геометрических характеристик углеродных нанотрубок на электрофизические и оптические параметры композитов. При сравнимых режимах диспергирования для УНТ с меньшим диаметром («Таунит-М») требуется меньшее количество их добавок для достижения сравнимых значений проводимости и коэффициента поглощения.

Заключение

Таким образом, наиболее существенные изменения электрофизических параметров происходят при 8 вес. % материала «Таунит-М» и 16 вес. % материала «Таунит» - проводимость растет на 5 и 8 порядков. Мы предполагаем, что в композите формируется трехмерная проводящая сетка из углеродных нанотрубок, формируемая за счет переплетений и объединений различных

жгутов, сгустков и кластеров углеродных трубок. В результате становится возможным процесс переноса заряда по всему объему композита и придание ему проводящих свойств («квазиполупроводниковый» тип проводимости), сравнимых с проводящими свойствами самих МУНТ, которые, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами. Формирование объемной трехмерной проводящей сетки в структуре композита приводит к появлению неоднородных локальных областей с различными проводящими характеристиками материала, на границах раздела которых происходит многократное преломление и отражение падающего излучения, что препятствует прохождению ЭМИ через композит. Это и приводит к росту коэффициента поглощения СВЧ излучений композита при увеличении в нем концентрации МУНТ.

Список литературы

1. Харламова М.В. // Успехи физических наук. 2013. Т. 183. № 11. С. 1146-1174.
2. Елецкий А.В. // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233-275.
3. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Муноз Э. и др. // Журнал технической физики. 2011. Т. 81. № 11. С. 140-145.
4. Maruyama T. et al. // Carbon. 2016. V. 96. P. 6-13.
5. Yang F. et al. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 606-615.
6. Zolotukhin I.V. et al. // Technical Physics Letters. 2006. V. 32. № 3. P. 199-200.
7. Koltunowicz T.N. // Journal of applied spectroscopy. 2015. V. 82. № 4. P. 623-628.
8. Bychanok D. et al. // Progress In Electromagnetics Research. C. 2016. V. 66. P. 77-85.
9. Postma H.W. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 16. P. 10653-10656.

THE INFLUENCE OF CONCENTRATION AND TYPE OF CARBON NANOTUBES IN THE EPOXY COMPOSITE ON ITS ELECTROPHYSICAL AND OPTICAL CHARACTERISTICS

Ivan Parfimovich¹, Maxim Grinchenko¹, Pavel Zukowski², Oleg Milchanin¹, Karolina Czarnaka²
Alexey Tkachev³, Tatyana Dyachkova³, Nariman Memetov³

¹Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, irongrivus71@gmail.com

²Lublin University of Technology, 38a Nadbustrzycka str., 20-618 Lublin, Poland

³Tambov State Technical University, 106 Sovetskaya str., 392000 Tambov, Russia

A method of dispersing of multi-walled carbon nanotubes in a Specifix-20 two-component polymer (epoxy resin + hardener) using joint hydromechanical and ultrasonic agitation was developed. New composite materials with carbon nanotubes were produced. It was found that the sharp increase in the conductivity of composites in comparison with initial polymer occurs at 8 wt.% of Taunit-M and 16 wt.% of Taunit. It was shown that strong absorption properties of the composite materials are manifested only with substantial weight additives of the multi-walled carbon nanotubes due to the electrical conductivity of the composites. The "size effect" of the additive type on the optical characteristics of the obtained composite materials was elucidated. It was shown that at high MWCNT concentrations in the epoxy-based composite, even considering that the nanotubes lie inside the matrix as clots, the formation of bulk conducting channels, the interaction between which through the nano-sized regions of the dielectric matrix leads to significant conductivity of the entire composite, takes place. This can explain the strong EMR absorption effect in the frequency range of 26-38 GHz for the composites with the maximum concentrations of the MWCNTs (8 wt.% for "Taunit-M" and 16 wt.% for "Taunit").