

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ MnFe_2O_4 НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.Н. Мейсак^{1, 2)}, J. Macutkevicius²⁾, J. Banys²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, Институт ядерных проблем,
ул. Бобруйская 11, 220030 Минск, Беларусь, dariameysak@gmail.com

²⁾Physics Faculty, Vilnius University, Vilnius, Lithuania, 3 Sauletekio Al.

Серия полимерных композитов на основе эпоксидной смолы с фиксированной концентрацией многостенных углеродных нанотрубок и различными концентрациями феррита марганца (MnFe_2O_4) была изготовлена стандартным методом диспергирования частиц наполнителя в матрице. Диэлектрические свойства композитов исследовались в широком диапазоне температур (30–500 К) на низких частотах (20 Гц – 1 МГц). В изучаемых гибридных композитах наблюдается явный синергетический эффект, заключающийся в достижении электрической перколяции при концентрациях, которая не приводит к проводимости на постоянном токе в соответствующих образцах с одним наполнителем.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; феррит марганца; диэлектрическая спектроскопия; синергетический эффект.

THE MnFe_2O_4 NANOPARTICLES INFLUENCE ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF MULTIWALL CARBON NANOTUBE BASED EPOXY RESIN COMPOSITES

D. Meisak^{1, 2)}, J. Macutkevicius²⁾, J. Banys²⁾

¹⁾Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babruiskaya Str., 220030 Minsk, Belarus, dariameysak@gmail.com

²⁾Physics Faculty, Vilnius University, 3 Sauletekio Al., Vilnius, Lithuania

A series of polymer composites based on epoxy resin with a fixed concentration of multiwall carbon nanotubes (0.35 vol. %) and different concentrations of manganese ferrite MnFe_2O_4 (0–0.65 vol. %) were produced by the standard procedure for filler dispersion in a polymer matrix. By using dielectric spectroscopy method, the properties of the obtained composites were studied in low frequency range (20 Hz – 1 MHz) and in a wide temperature range (30 – 500 K) in order to identify any synergistic effects. After the addition of a small MnFe_2O_4 amount (0.025 vol. %) to the initially non-conductive MWCNT-containing composite, the latter becomes conductive and the absolute value of the conductivity increases by three orders of magnitude. A further increase of MnFe_2O_4 concentration reduces the composite conductivity and at maximum investigated concentration (0.65 vol. %) the sample becomes non-conductive. These results reveal that certain relatively small amounts of MnFe_2O_4 particles contribute to better MWCNT dispersion inside the epoxy resin, while as the bigger ferrite contents decrease the composite conductivity.

Keywords: multiwall carbon nanotubes; manganese ferrite; dielectric spectroscopy; synergy effect.

Введение

В настоящее время проводящие полимерные композиты с углеродными и неуглеродными наполнителями достаточно хорошо изучены, благодаря их широкой области применения. Их можно использовать в качестве антистатических материалов, электромагнитных поглотителей, солнечных элементов, биосенсоров, термисторов, токопроводящих покрытий и т. д. [1].

Наиболее важными параметрами, определяющими диэлектрические свойства композитов в широком диапазоне частот, являются тип и концентрация наполнителя, качество его дисперсии и полимерная матрица. В качестве наполнителя многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются очень полезным и перспективным материалом для производства полимерных композитов, поскольку добавление небольшого их количества может сделать композит проводящим, а также сохранить хорошими механические свойства матрицы чистого полимера [2].

Однако с увеличением концентрации нанотрубок в композите может возникнуть проблема отсутствия однородности распределения частиц в поли-

мерной матрице. Кроме того, нанотрубки являются довольно дорогим материалом из-за сложности их изготовления. Следовательно, поиск путей экономии нанотрубок при сохранении их особых свойств имеет большое значение.

В настоящей работе гибридные эпоксидные композиты, заполненные МУНТ и магнитным нанопорошком MnFe_2O_4 (средний диаметр сферических частиц составляет 28 нм), были исследованы с помощью диэлектрической спектроскопии, чтобы найти синергетические эффекты.

Методика эксперимента

Коммерчески доступная эпоксидная смола Epikote 828 была использована в качестве полимерной матрицы. В качестве наполнителей использовали МУНТ, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [3] (рис. 1), и коммерчески доступный нанопорошок феррита марганца (MnFe_2O_4) с размером частиц 28 нм [4]. В отличие от МУНТ, феррит марганца легко диспергируется в полимерной матрице, что позволяет получать композиты с высокими объемными концентрациями MnFe_2O_4 . Для приготовления компо-

зитов использовалась стандартная методика диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице [2]. Исследуемые трехфазные композиты имели фиксированную объемную концентрацию МУНТ 0.35%, в то время как концентрация MnFe_2O_4 варьировалась: 0.025, 0.05, 0.35, 0.65% (по объему). Выбранная фиксированная концентрация МУНТ находится ниже порога перколяции, который в образцах с одним наполнителем составляет 0.16 % (по объему), но все же очень близка к нему.

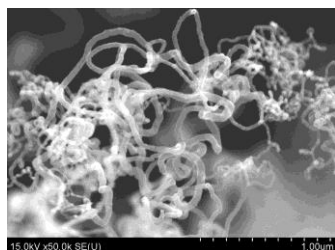


Рис. 1. Изображение многостенных углеродных нанотрубок, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии

Fig. 1. Scanning electron microscopy image of multiwall carbon nanotubes

Комплексная диэлектрическая проницаемость образцов исследовалась с помощью измерителя LCR HP4284A в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц, при этом каждое измерение сопровождалось нагреванием до 500 К и охлаждением до 30 К. Для низкотемпературных измерений использовался криостат замкнутого цикла с гелием.

Результаты и их обсуждение

Синергетический эффект в композитах с двумя и более типами наполнителей заключается в достижении перколяции при концентрациях, которые в соответствующих образцах с одним наполнителем не приводят к возникновению таковой. Синергетический эффект успешно наблюдался в гибридных композитах на основе двух углеродных наполнителей (один из которых - МУНТ) [5].

В нашем случае второй наполнитель не углеродный (MnFe_2O_4) и для достижения электрической перколяции в соответствующих образцах только с этим типом включений требуется огромная объемная концентрация, близкая к 30%. Поэтому имеет смысл исследовать гибридные композиты с целью уменьшения используемого количества компонент, что как минимум упрощает процесс дисперсии, а в лучшем случае позволяет добиться улучшенных свойств по сравнению с образцами, состоящими из одного наполнителя.

На рис. 2 представлены частотные зависимости проводимости всех исследуемых образцов при комнатной температуре.

Из рис. 2 видно, что изначально образец, заполненный только МУНТ, не является проводящим, поскольку отсутствует частотно-независимое плато на низких частотах. При добавлении некоторого небольшого количества порошка MnFe_2O_4 (0.025%) появляется проводимость на постоянном токе, а ее абсолютное значение увеличивается на три порядка. При дальнейшем увеличении концентрации нанопорошка феррита марганца проводимость по-

стоянного тока уменьшается, а критическая частота смещается в сторону меньших частот.

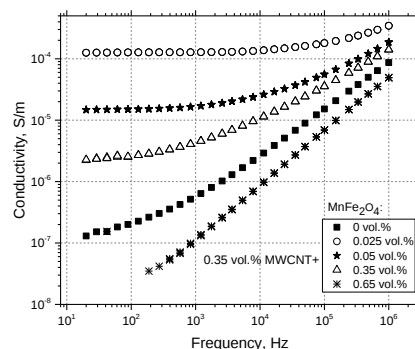


Рис. 2. Частотная зависимость проводимости гибридных композитов на основе эпоксидной смолы с концентрацией МУНТ 0.35% (по объему) и концентрациями MnFe_2O_4 0-0.65 % (по объему) при комнатной температуре

Fig. 2. Frequency dependence of the electrical conductivity for epoxy resin hybrid composites with 0.35 vol.% MWCNT and 0-0.65 vol.% MnFe_2O_4 nanopowder at room temperature

Максимальная 0.65% концентрация приводит к тому, что композит и вовсе становится не проводящим. Можно заключить, что определенные небольшие количества частиц MnFe_2O_4 улучшают диспергирование МУНТ в матрице эпоксидной смолы, и мы наблюдаем явный синергетический эффект.

На рис. 3 представлены температурные зависимости проводимости всех исследуемых образцов на постоянной частоте 272 Гц.

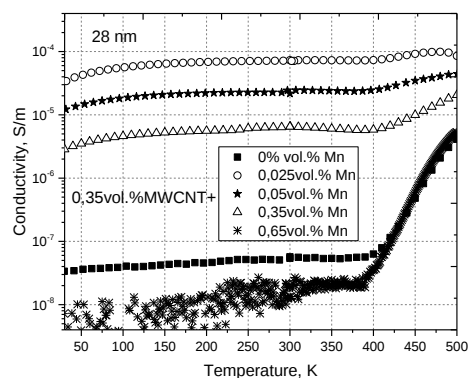


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости гибридных композитов на основе эпоксидной смолы с концентрацией МУНТ 0.35% (по объему) и концентрациями MnFe_2O_4 0-0.65 % (по объему) на частоте 272 Гц

Fig. 3. Temperature dependence of the electrical conductivity for epoxy resin hybrid composites with 0.35 vol.% MWCNT and 0-0.65 vol.% MnFe_2O_4 nanopowder at 272 Hz

Температурные зависимости проводимости всех исследуемых композитов имеют вид, который обычно характерен для полимерных композитов ниже и выше порога перколяции для непроводящих и проводящих образцов соответственно [1, 6].

Для композитов ниже порога перколяции (с концентрациями MnFe_2O_4 0 и 0.65 %) проводимость постоянного тока появляется выше температуры

400 К, что связано конечной проводимостью эпоксидной смолы. Для композитов выше порога перколяции (с концентрациями MnFe_2O_4 0.025-0.35 %) наблюдается два характерных участка проводимости постоянного тока. На первом участке (до 400 К) проводимость постоянного тока является практически не зависящей от температуры кривой, и она обусловлена перколяционной сетью, которую наполнители формируют внутри эпоксидной смолы. На втором участке (выше 400 К) проводимость постоянного тока увеличивается с температурой, так как свой вклад начинает вносить эпоксидная смола, аналогично случаю для образцов ниже порога перколяции.

Заключение

Диэлектрические свойства эпоксидных композитов на основе двух типов наполнителей (многостенные углеродные нанотрубки и нанопорошок феррита марганца с размеров сферических частиц 28 нм) исследованы на низких частотах (20 Гц – 1 МГц) в интервале температур от 30 до 500 К. Выявлен явный синергетический эффект между наполнителями. А именно добавление определенных небольших количеств феррита марганца в композит с МУНТ ниже порога перколяции приводит к возникновению проводимости постоянного тока. Такой результат можно объяснить улучшени-

ем дисперсии МУНТ в эпоксидной смоле благодаря наличию нанопорошка феррита марганца.

Библиографические ссылки / References

1. Meisak D., Macutkevicius J., Bychanok D., Selskis A., Banys J. Broadband dielectric properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ nanorods/epoxy resin composites. *Journal of Nanomaterials* 2019; (9756920).
2. Bychanok D., Gorokhov G., Meisak D., Kuzhir P., Maksimenko S., Wang Y. et al. Design of carbon nanotube-based broadband radar absorber for Ka-band frequency range. *Progress in Electromagnetics Research M* 2017; 53: 9-16.
3. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Kudashov A.G., Belavin V.V., Komogortsev S.V. Arrays of carbon nanotubes aligned perpendicular to the substrate: Anisotropy of structure and properties. *Nanotechnologies in Russia* 2008; 3(3-4): 191-200.
4. <https://www.us-nano.com/inc/sdetail/7019>
5. Kranauskaite I., Macutkevicius J., Banys J., Talik E., Kuznetsov V., Nunn N. et al. Synergy effects in the electrical conductivity behavior of onion-like carbon and multiwalled carbon nanotubes composites. *Physica Status Solidi B* 2015; 252(8):1799-1803.
6. Plyushch A., Kuzhir P., Maksimenko S., Macutkevicius J., Banys J., Sokal A. et al. Grain size effect in conductive phosphate/carbon nanotube ceramics. *Ceramics International* 2017; 43(6):4965-4969.