

СОВМЕСТНОЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЕ И ГИДРОМЕХАНИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЭПОКСИДНОМ КОМПОЗИТЕ

Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Гринченко М.В., Парфимович И.Д.

Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко

г. Минск, Беларусь, E-mail: komarovf@bsu.by

Открытые более четверти века назад углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают к себе внимание многих специалистов и исследователей благодаря своим уникальным электрическим и механическим характеристикам. Использование УНТ в качестве добавок к другим материалам, в частности полимерам, также является интересным и перспективным, что уже успешно используется для создания качественно новых материалов в различных отраслях промышленности [1,2]. Привлекательным представляется придание электропроводящих свойств полимерам, которые почти всегда являются хорошими электроизоляторами, путем добавления в них УНТ. Вследствие чего, открывается возможность создания прозрачных и проводящих покрытий, электростатической защиты, электростатических красок, покрытий для экранирования электропомех и поглощения СВЧ излучений [3,4]. Но вследствие малого размера УНТ происходит их самоорганизация в микроскопические гранулы. Процесс образования гранул обусловлен наличием сил связи Ван-дер-Ваальса, которые действуют между отдельными углеродными нанотрубками [5]. Это оказывает негативное влияние на характеристики изготавливаемых, с включениями УНТ, композитов. Таким образом, одной из ключевых проблем получения композитных материалов с высокими характеристиками является равномерное распределение УНТ в объеме композита. Решением этой проблемы может быть существенное увеличение времени перемешивания компонентов композита, по сравнению со стандартными режимами, а также использование воздействия ультразвука во время диспергирования.

В работе, для получения композитных образцов, в качестве исходной полимерной матрицы был выбран оптически прозрачный безусадочный двухкомпонентный полимер Specifix – 20 (эпоксидная смола + отвердитель). В качестве наполнителя выступали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) двух типов: «Таунит» и «Таунит–М». Данные МУНТ имеют достаточно большой разброс по толщинам, регистрируются многочисленные места излома, изгиба, переплетений (рис. 1 и табл. 1). При этом диаметры УНТ в материале «Таунит–М» существенно меньше, чем в материале «Таунит». Процесс диспергирования углеродных наноматериалов в эпоксидной смоле был длительным – проводился в течение 2–4 часов (при температуре 65 °С). Процесс включал «быстрое» гидромеханическое перемешивание (до 2000 об/мин) и одновременно ультразвуковое воздействие на образцы при частоте 35 кГц. Композитные образцы были изготовлены с различным содержанием вес.% УНТ. Максимальные значения добавок УНТ в матрицу Specifix–20 для «Таунита» составило 16 вес.%, а для «Таунит–М» – 8 вес.%.

Для определения электрофизических характеристик композитных образцов использовалась измерительная установка для частотной диэлектрической спектроскопии [6]. Измерения проводились в диапазоне частот 50 Гц – 5 МГц и диапазоне температур 15 – 375 К. Для определения оптических характеристик композитных материалов (эффектов пропускания, отражения и поглощения электромагнитного излучения) использовался скалярный анализатор цепей R2–408R. Измерения проводились в диапазоне частот 26 ГГц – 37 ГГц.

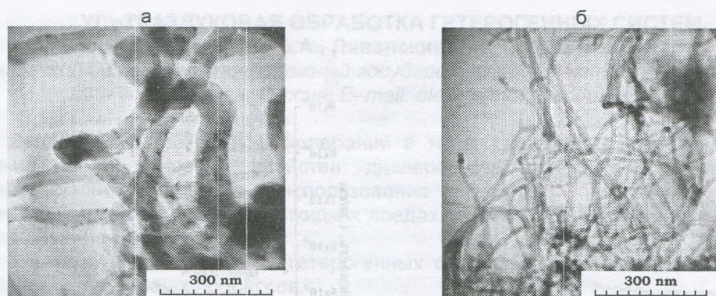


Рисунок 1 – Светлопольные микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии от материалов «Таунит» (а) и «Таунит-М» (б)

Таблица 1 – Характеристики многостенных углеродных нанотрубок

Параметры/Материалы	«Таунит»	«Таунит-М»
Внешний диаметр, нм	20 – 70	8 – 15
Внутренний диаметр, нм	5–10	4 – 8
Длина, мкм	>2	>2
Общее количество примесей в материале, %	<5	<5
Объемная плотность, г/см ³	0.4 – 0.6	0.03 – 0.05
Удельная площадь поверхности, м ² /г	>120 – 130	>300 – 320
Температурная устойчивость, С	<600	<600

На рисунке 2 представлены зависимости коэффициента поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) в зависимости от концентрации добавок МУНТ в композитах. Наблюдается существенное увеличение данного параметра при максимальных концентрациях добавок – вплоть до значений 50–60%. При использовании МУНТ с меньшим диаметром требуется меньшее их количество для достижения сравнимых значений параметра (рис. 2а и 2б). Эффект увеличения коэффициентов поглощения ЭМИ композитными материалами напрямую связан с появлением проводящих свойств полимерной матрицы при добавлении в нее углеродных нанотрубок (рис. 3), что показано на примере материала «Таунит». Проводимость в композите с концентрацией 16 вес.% «Таунита» увеличивается более чем на 5 порядков величины по сравнению с исходным полимером.

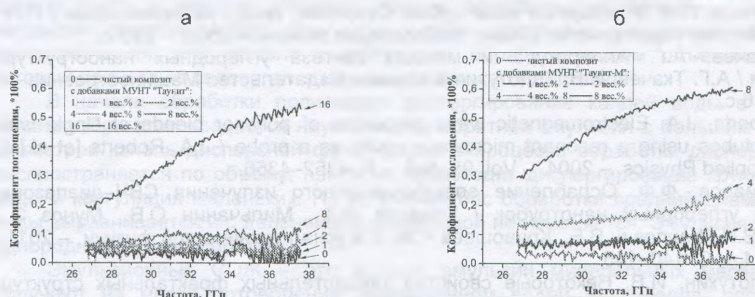


Рисунок 2 – Зависимости коэффициентов поглощения ЭМИ композитами

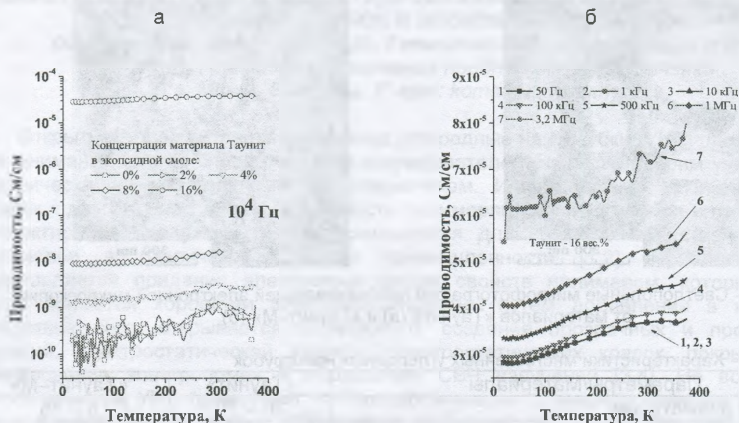


Рисунок 3 – Зависимости проводимости композитов от температуры, частоты измерений (а), а также содержания добавок МУНТ (б)

Аналогичная ситуация регистрировалась и для композитов с добавками материала «Таунит-М». Можно отметить и влияние частоты измерений на параметр проводимости (рис. 3б) – с увеличением частоты выше 100 кГц наблюдается заметное увеличение проводимости. Наблюдается и рост параметра проводимости с увеличением температуры измерений. Условно можно сказать, что композиты с максимальными концентрациями добавок материалов МУНТ имеют «квази-полупроводниковый» тип проводимости. Как правило, материалы МУНТ после изготовления имеют смешанный тип проводимости – как металлический, так и полупроводниковый. При больших концентрациях МУНТ в композите, даже с учетом того, 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.

Список литературы:

1. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применение / П.Н. Дьячков // Москва: Издательство Бинوم, Лаборатория знаний. – 2006. – 293 с.
2. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза углеродных наноструктур: монография / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин // Москва: Издательство Машиностроение-1. – 2007. – 316 с.
3. Roberts, J.A. Electromagnetic wave properties of polymer blends of single wall carbon nanotubes using a resonant microwave cavity as a probe / J.A. Roberts [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2004. – Vol. 95, №8. – P. 4352–4356.
4. Комаров, Ф.Ф. Ослабление электромагнитного излучения СВЧ-диапазона бумагой из углеродных нанотрубок / Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Муноз Э., Родионова В.Н., Карпович В.Б., Кривошеев Р.М. // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 11. – С. 140–145.
5. Золотухин, И.В. Некоторые свойства твердотельных фрактальных структур углеродных нановолокон / И.В. Золотухин, И.М. Голев, А.Е. Маркова, Ю.В. Панин, Ю.В. Соколов, А.Г. Ткачев, В.Л. Негров // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, Вып. 5. – С. 28 – 32.
6. Колтунович, Т. Н. Установка для частотной диэлектрической спектроскопии нанокompозитов и полупроводников / Т.Н.Колтунович // Журнал прикладной спектроскопии. – 2015. – Т. 82, №4. – С. 623–628.