

УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 539.2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, СВЧ-ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

© 2022 г. А. А. Бабаев^{1,*}, М. Е. Зобов¹, А. О. Саадуева¹

¹Дагестанский федеральный исследовательский центр Институт физики им. Х.И. Амирханова РАН,
Махачкала, Россия

*E-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.

После доработки 08.04.2021 г.

Принята к публикации 15.04.2021 г.

Исследованы морфология поверхности, электропроводность, поглощение и отражение сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения полимерного композита с концентрацией многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ), достигающей 90 мас. %. Выявлена аномалия поведения электропроводности композита при концентрации МСУНТ 43–52% в бутадиен-стирольном латексе, которая коррелирует с морфологией поверхности, поглощением и отражением СВЧ-излучения композитных слоев. Предложена модель, объясняющая полученные результаты.

DOI: 10.56304/S1992722322040021

ВВЕДЕНИЕ

Макроскопический графит характеризуется высоким коэффициентом поглощения микроволнового излучения в широком диапазоне частот. Естественно ожидать наличия этого качества и у углеродных нанотрубок (УНТ). К общим требованиям к нанокompозитам на основе полимера и углеродных наноматериалов относятся высокая смачиваемость полимерным материалом, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность. Электрофизические характеристики более 250 композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу от 0.001 до ~10 мас. % УНТ, исследовали в [1]. Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью изучали в [2]. Большое внимание уделяется разработке нанокompозитов на основе термопластичных материалов и исследованию влияния наночастиц на структуру и свойства таких композитов, в том числе электрофизические [3, 4]. Известно, что задача повышения электропроводности (σ) полимерных термопластичных материалов решается путем введения в рецептуру проводящих наполнителей, таких как сажа, технический углерод, углеродное волокно, металлическое волокно (из нержавеющей стали), а также УНТ. Для обеспечения приемлемого уровня проводимости композита содержание этих наполнителей должно быть от 20 до 50 мас. % [5–7]. Однако материал с таким

количеством наполнителя имеет низкие механические свойства и высокую плотность. Введение УНТ в полимер позволяет минимизировать указанные выше проблемы благодаря уникальным свойствам нанотрубок – высокому аспектному отношению и отличным электропроводящим свойствам. Большое влияние на электрофизические свойства полимерных композитных материалов оказывают контактные явления на границе наполнитель–полимер. Образование проводящих путей в двухфазной системе зависит от способности частиц электропроводящей фазы образовывать хороший электрический контакт при их соприкосновении. Учитывая огромное число контактов между частицами, любые изменения в свойствах контакта оказывают сильное влияние на электропроводность материала. В [8] предложен расчет сопротивления скомпактированных частиц углерода с помощью простой модели, где условно принято, что основное влияние на свойства контактов между частицами оказывает сжатие в точках их контакта. В экспериментальных исследованиях отмечается, что применение УНТ как проводящего наполнителя в полимерной матрице приводит к очень низким порогам их концентрации, при которых начинается заметное токопрохождение [9–11], в отличие от теоретических значений, предсказываемых теорией перколяции [12]. Это позволяет управлять электрическими свойствами изначально диэлектрических полимеров в широких пределах при небольших возму-

щениях объемных физических свойств, таких как прочность и гибкость. Впервые электрофизические свойства полимерного композита с большим содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) (95 мас. %), где в качестве полимера использовался фторопластовый лак 5 мас. %, исследовали в [13]. Обнаруженные в температурном диапазоне от 300 до 450 К аномалии ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Электрофизические, теплофизические свойства, эластичность, упругость важны при создании композитов для радиозащитных покрытий.

В большинстве композитов не наблюдается явной корреляции электропроводности на постоянном токе и высокочастотной диэлектрической проницаемости при варьировании концентрации нанокремниевой фазы, что позволяет находить оптимум для согласованных требований по электропроводности, поглощению и отражению СВЧ-излучения. Это важно по той причине, что в токопроводящих композитах с низким сопротивлением, находящихся в ближней зоне передатчика, могут индуцироваться сильные высокочастотные токи, способные разогревать их до температур, при которых полимеры начинают разрушаться. С другой стороны, для некоторых применений может оказаться необходимым подогревать покрытия, для чего необходимо наличие определенной ненулевой электропроводности. Для создания композитных материалов, содержащих наноразмерные углеродные образования, представляется целесообразным использование недорогих и доступных материалов, вводимых в полимер в больших количествах. К таким материалам можно отнести МСУНТ (Таунит-М) и полимер бутадиен-стирольный латекс. Потенциальная применимость композитных материалов для решения практических, в том числе специальных, задач по созданию радиопоглощающих материалов вынуждает проводить многие исследования в условиях секретности, поэтому большой объем литературы оказывается недоступным. В нашей стране подобные исследования, насколько известно, стали развиваться относительно недавно [14, 15].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура получаемых МСУНТ определяется главным образом применяемым катализатором, в качестве которого выступают сложные оксидные системы, содержащие каталитически активные металлы (железо, никель, кобальт, молибден) и оксидную матрицу с развитой поверхностью (оксиды магния и алюминия). Все катализаторы разработаны и произведены в ООО НаноТехЦентр [16, 17]. Для получения полимерных нанокпозиционных материалов использовали МСУНТ с диаметром от 10 до 30 нм и длиной более 2 мкм.

Неоднородность рельефа поверхности образцов исследовали как на микроскопическом уровне, так и на статистическом усреднении на площади 1 см². Для этого высушенный композитный слой подвергали оптическому сканированию с высоким разрешением на площади 4 см². Для полученного массива графических данных вычисляли квадрат модуля двумерной производной значения яркости изображения (характеризующий относительную высоту рельефа) в каждой точке. Усреднение проводили по всей площади с вычислением среднего арифметического и дисперсии. Для образцов МСУНТ в бутадиен-стирольном латексе этот параметр был определен как функция концентрации МСУНТ.

Исследование поглощения и отражения СВЧ-излучения композитных слоев проводили на установке, в которой рабочая частота генератора варьировалась в диапазоне 38–43 ГГц, излучатель имел щелевую конфигурацию. Образец устанавливали в дальней зоне электромагнитной волны на подвижной консоли с электроприводом. Фиксацию амплитуды прошедшей и отраженной волн осуществляли с помощью двух рупорных антенн. Использовали модуляцию СВЧ-сигнала прямоугольными импульсами с частотой следования 2–5 кГц, соответственно, были применены частотно-селективные вольтметры Unipan, снабженные входами для синхросигнала, что обеспечивало повышенную стабильность их фазовых детекторов. Методика базируется на подходе, сформулированном и примененном в исследованиях [18, 19], где также показана степень эффективности такого способа измерений в миллиметровом диапазоне.

Для изучения электропроводности образцов сформирована специализированная техническая и методическая база, ориентированная на учет всех специфических особенностей исследуемых композитов. Сопротивление композита не зависит от величины и направления тока, т.е. контакты обладали практически линейной вольт-амперной характеристикой. Важным моментом является разработка подложек с относительно сложным рисунком металлических контактов, на которые наносили и высушивали слой композита, после чего осуществляли измерение параметров. Все подложки изготавливали из стеклотекстолита, фольгированного медным слоем толщиной 40 мкм. Использовали литографический процесс, позволяющий разрешать параллельные изолированные контактные полоски шириной до 130 мкм и таким же расстоянием между ними. После травливания рисунка контактов все подложки тщательно промывали этанолом, ацетоном и дистиллированной водой.

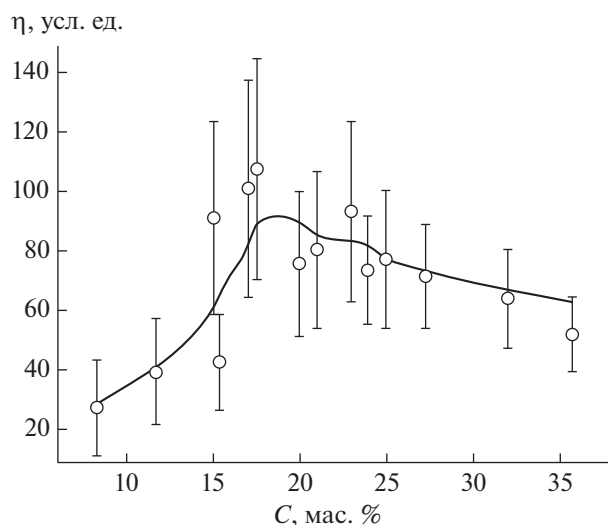


Рис. 1. Зависимость неоднородности рельефа (η) композитов на основе МСУНТ и бутадиен-стирольного латекса от концентрации (C) МСУНТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для высушенных слоев композитов с различной концентрацией МСУНТ морфология поверхности оказалась наиболее разнообразной в масштабе $100\text{ мкм} - 1\text{ мм}$, куда попадают наиболее неоднородные участки формирующегося рельефа. Для исследования поверхности были получены две серии композитов, в которых концентрация МСУНТ менялась от 8 до 35 мас. % в жидкой фазе. Увеличив количество исследуемых образцов и применив описанную выше методику, получили значения, соответствующие интенсивности рельефа, а также величины статистической погрешности параметра рельефа по площади для каждого образца. Обе величины представлены на рис. 1 как функции концентрации МСУНТ, причем средние значения рельефа даны как экспериментальные точки, а значения дисперсии как соответствующие погрешности измерения. Видно, что для большинства образцов зависимость имеет большой статистический разброс, тем не менее выражен скачкообразный переход. Появление сильно неоднородного рельефа вблизи концентрации 15–20 мас. % в жидкой фазе может быть объяснено как переход частиц МСУНТ от состояния с приблизительно равномерным распределением по объему образца к сильно кластеризованной сети отдельных островков, разделенных разветвленными “долинами”. С увеличением концентрации МСУНТ пространство “долин” постепенно начинает заполняться УНТ, и средний рельеф становится более однородным. Известна тенденция нанотрубок к образованию кластеров, в которых нанотрубки слипаются друг с

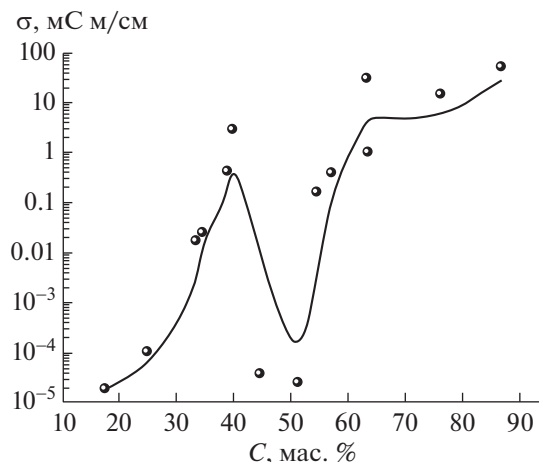


Рис. 2. Зависимость электропроводности (σ) композита на основе МСУНТ и бутадиен-стирольного латекса от концентрации (C) МСУНТ.

другом благодаря взаимодействию сил Ван-дер-Ваальса.

Как видно из рис. 1, в интервале концентраций 15–20% поверхность из относительно гладкой переходит в сильно шероховатую с характерным размером неоднородностей 150–500 мкм, средняя величина которых медленно уменьшается с дальнейшим ростом концентрации МСУНТ.

На рис. 2 приведен график концентрационной зависимости электропроводности образцов, измеренных на малом постоянном токе. Концентрации заданы в массовых процентах по твердой фазе. Критическая концентрация МСУНТ, соответствующая резкому изменению характера поверхности при 15–20 мас. % в жидкой фазе, соответствует концентрации 43–52 мас. % в твердой фазе. Изменение концентрации МСУНТ в полимере от 40–43 мас. % приводит к резкому уменьшению электропроводности на 5 порядков за счет образования кластеров МСУНТ, при этом в зазоре между кластерами находится высокоомный полимер. При дальнейшем росте концентрации МСУНТ происходит заполнение зазора между кластерами, при этом электропроводность увеличивается на 5–6 порядков до насыщения.

Минимум этой зависимости соответствует концентрации, при которой происходит резкое изменение морфологии слоев, шероховатости рельефа. Примечательно, что если показатели рельефа меняются на десятки процентов, то электропроводность меняется на несколько порядков. Можно сделать предположение о равномерном распределении частиц МСУНТ в объеме образца при малых концентрациях и их кластеризации в крупные кластеры при достижении критической концентрации. Если перевести на язык терминов теории перколяции, то следует говорить о трех-

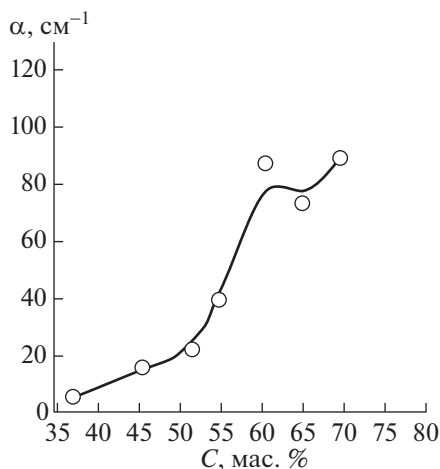


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения (α) СВЧ-излучения от концентрации (C) МСУНТ в полимере.

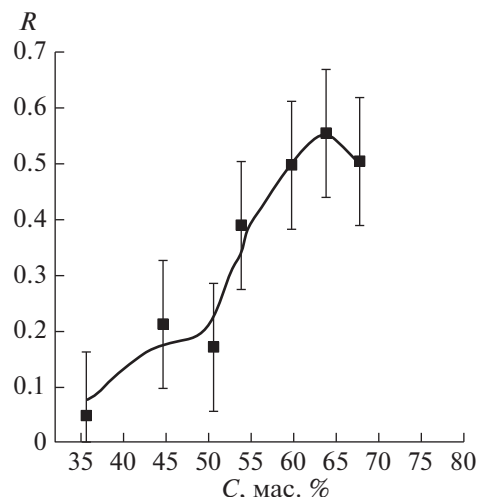


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения (R) СВЧ-излучения от концентрации (C) МСУНТ в полимере.

мерной системе, переходящей в упорядоченную сеть кластеров во всех трех измерениях, сопоставимых с толщиной слоя, следовательно, ограниченных по локализации в одном направлении, а значит, двумерно организованных.

Минимум электропроводности при концентрации 43–52% МСУНТ в твердой фазе может быть объяснен переходом от трехмерной к двумерной организации системы, т.е. переходом к той стадии роста кластеров МСУНТ в слое, при которой их средний размер достигает по порядку величины толщины слоя.

На рис. 3, 4 приведены значения коэффициента отражения и поглощения СВЧ-излучения композита. Отметим, что шкала концентраций МСУНТ пересчитана в массовые проценты по твердой фазе. Вследствие этого критическая концентрация МСУНТ, соответствовавшая резкому изменению характера изменения поверхности при 16–18 мас. % в жидкой фазе, соответствует концентрации 43–52 мас. % в твердой фазе, что получается пересчетом массовых долей после вычета вклада воды.

Кривые на рис. 3, 4 имеют не сильно выраженные, но все же заметные точки перегиба как по поглощению, так и по отражению СВЧ-излучения при концентрации, близкой к критической. Полученные данные по поглощению композитных защитных покрытий представляют интерес с точки зрения разнообразных практических приложений. В первую очередь, это средства индивидуальной и коллективной защиты от СВЧ-излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан жидкофазный композитный материал на основе МСУНТ и бутадиен-стирольного латекса, который можно наносить лакокрасочным методом, перспективный для радиозащитных покрытий. С увеличением концентрации МСУНТ в полимере электропроводность увеличивается на 7 порядков. В узком диапазоне концентраций МСУНТ 43–52% обнаружен эффект стохастического “переключения”, выражающийся в скачкообразных изменениях проводимости образцов. Увеличение концентрации МСУНТ в полимере от 40 мас. % приводит к резкому уменьшению электропроводности на 5 порядков за счет образования кластеров МСУНТ, между которыми находится высокоомный полимер благодаря силам Ван-дер-Ваальса. Зависимости и корреляции электропроводности, поглощения и отражения СВЧ-излучения, морфологии композитных слоев от концентрации МСУНТ позволяют в широких пределах управлять их электрическими и радиопоглощающими свойствами. Для получения эффективных радиозащитных покрытий необходимо добиваться максимального содержания МСУНТ в полимере. Можно использовать в качестве защитного покрытия композит с содержанием углеродных наночастиц в бутадиен-стирольном латексе, достигающим 80–90%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потанин Б.В. и др. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 85. № 3. С. 225.
2. Bell R., Payne M.C., Mostofi A.A. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 245426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.245426>

3. *Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А. и др. // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 1. С. 35.*
4. *Бумт В.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 8. С. 49.*
5. *Zhang W., Dehghani-Saniy A.A., Blackburn R.S. // J. Mater. Sci. 2007. № 42. P. 3408.
<https://doi.org/10.1007/s10853-007-1688-5>*
6. *Li J., Kim J.K., Sham M.L., Marom G. // Compos. Sci. Technol. 2007. № 67. P. 296.
<https://doi.org/10.1038/srep04375>*
7. *Sham M.L., Li J., Ma P.C., Kim J.K. // J. Compos. Mater. 2009. № 43. P. 1537.
<https://doi.org/10.1177/0021998308337740>*
8. *Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров: Пер с англ. М.: Физматлит, 2008. 376 с.*
9. *Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A. et al. // Polymer. 2003. V. 44. P. 5893.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00539-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00539-1)*
10. *Chebil A., Doudou B.B., Dridi C., Dammak M. // Mater. Sci. Eng. B. Solid State Mater. Adv. Technol. 2019. V. 243. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.04.004>*
11. *Grimaldi C., Ebersold M.M., Gaal R., Forro L. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 223114.
<https://doi.org/10.1063/1.4809923>*
12. *Тарасевич Ю.Ю. // Перколяция, теория, приложения, алгоритмы. Учебное пособие. М.: Едиториал. УРСС, 2002. С. 112.*
13. *Babaev A.A., Aliev A.M., Khokhlachev P.P. et al. // Graphene Science Handbook: Size-Dependent Properties / Eds. Aliofkhaeizaei M. et al. Boca Raton: CRC Press, 2016. P. 505.*
14. *Алексюк Г.П., Шаманин В.В., Бирюлин Ю.Ф. и др. Способ получения материала для защитных покрытий. Пат. 2325417 (Россия). 2008.*
15. *Рудная Л.И., Шаманин В.В., Бирюлин Ю.Ф. и др. Способ получения термостойкого материала для защитных покрытий. Пат. 2373246 (Россия). 2009.*
16. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П. и др. Способ модифицирования углеродных нанотрубок. Пат. 2009140251/04 (Россия). 2009.*
17. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Иванова И.В. Способ получения металлоксидных катализаторов для выращивания углеродных нанотрубок из газовой фазы. Пат. 2010124595/04. (Россия) 2010.*
18. *Целик В., Приходько А.В., Рагуотис Р. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 23. С. 6.*
19. *Мастеров М.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 5. С. 31.*