

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ
И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 541.6+544.1

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ
УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2022 г. А. А. Шестаков¹, А. Е. Брестер¹, Н. И. Лапекин¹, М. В. Попов^{1,2},
Н. С. Лазаренко¹, А. В. Ухина³, Е. А. Максимовский⁴, А. Г. Баннов^{1,*}

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: Banнов.alexander@gmail.com

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 10.12.2021 г.

Определены электрофизические свойства эпоксидных композитов, наполненных техническим углеродом (ТУ) и многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), в зависимости от частоты переменного поля. Проводимость композитов возрастала с увеличением содержания углерода. Обнаружено, что при добавлении очень малых концентраций МУНТ к системе эпоксидная смола/ТУ наблюдается рост значений удельной проводимости. А для низкочастотной диэлектрической проницаемости добавление малых концентраций МУНТ позволяет увеличить ее значения на несколько порядков.

DOI: 10.56304/S1992722322040227

ВВЕДЕНИЕ

Разработка композитов на базе эпоксидных смол и углеродных материалов является одной из перспективных научных областей. Данные материалы отличаются улучшенными электрофизическими свойствами, что позволяет их использовать в таких областях, как защита от электростатического разряда, электромагнитного излучения и помех, в производстве датчиков различного применения. Кроме этого, введение углеродных материалов позволяет улучшить твердость, термоокислительную стабильность и другие характеристики. Улучшения свойств композиционных материалов можно добиться путем введения в их состав различных наполнителей, контроля параметров подготовки переработки, отверждения [1].

Существует большое количество работ, в которых в качестве наполнителя используются углеродные наноматериалы, например многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) [1], углеродные нановолокна [2], графен [3] и др. [4]. Композиты на базе эпоксидной матрицы и углеродных материалов, которые в большинстве своем являются проводниками, относятся к системам диэлектрик–проводник [5]. Описание транспортных

свойств таких композитов проводится на базе теории перколяции [6]. С фундаментальной и прикладной точек зрения важным является определение такой характеристики, как порог перколяции, которая соответствует резкому изменению транспортных свойств при определенной концентрации проводящего наполнителя [7].

Порог перколяции при использовании МУНТ колеблется в диапазоне от 0.05 до 10 phr (масс.ч. на 100 масс.ч. смолы) и зависит от свойств наполнителя, методики получения композиции и многих других характеристик. Исследования показывают, что при частоте 100 Гц электрическая проводимость эпоксидного олигомера составляет 3×10^{-9} См/см [8] и 10^{-10} См/см [9]. С прикладной точки зрения технический углерод (ТУ) практически на порядок дешевле МУНТ и выбор между ними должен основываться на реальных данных электрофизических свойств. Для этого важно оценить вклад каждого компонента в систему, чтобы можно было говорить о возможности использования определенного наполнителя. В [10] при введении небольшого количества ТУ (1 phr) наблюдалось незначительное увеличение проводимости (2.16×10^{-9} См/см). Проводимость увеличи-

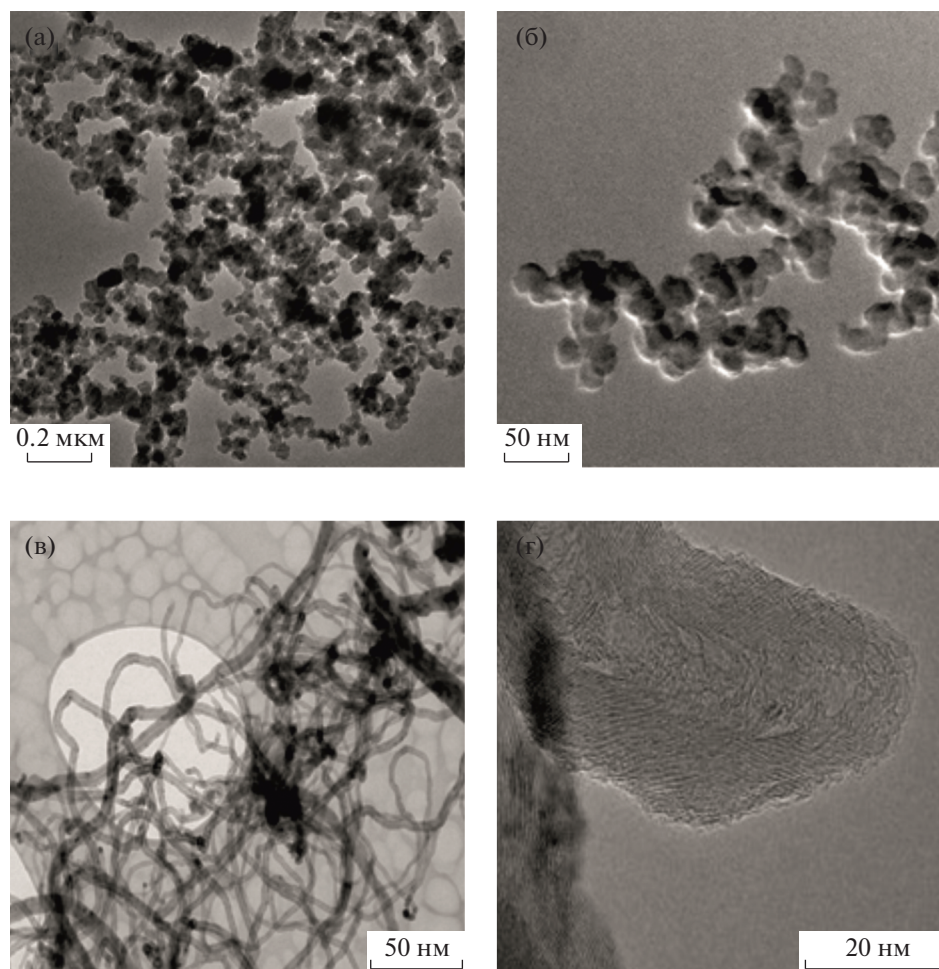


Рис. 1. ПЭМ-изображения наполнителей: а, б – ТУ, в, г – МУНТ.

валась на несколько порядков при увеличении концентрации выше 17.29 phr.

В настоящей работе исследованы электрофизические характеристики эпоксидных композитов, наполненных углеродными материалами. Исследованы электрофизические свойства композитов эпоксидная смола/ТУ и эпоксидная смола/ТУ/МУНТ в зависимости от частоты переменного поля.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В работе использовали эпоксидную смолу DER-331 на основе бисфенола А (DOW Chemical, Germany). Технический углерод (Alfa Aesar™) и МУНТ (Shenzhen Nano-Tech Port Co.) использовали в качестве наполнителей. На рис. 1 представлены изображения ТУ и МУНТ, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Наполнители не подвергались какой-либо химической обработке.

Диапазон концентраций ТУ составлял от 0 до 5 phr. Помимо исследования системы ЭС/ТУ проводили измерения электрофизических свойств системы ЭС/ТУ с добавлением МУНТ. К системе с содержанием 5 phr добавляли МУНТ в интервале от 0 до 0.025 phr. В табл. 1 представлены обозначения полученных образцов.

Дисперсный состав ТУ определяли на лазерном анализаторе частиц “MicroSizer 201” (“ВА ИНСТАЛТ”, Россия). Источник излучения – He–Ne- лазер, детектор – фотодиодная матрица. Образцы анализировали с помощью ультразвукового (УЗ) излучения и без УЗ-излучения. Частота УЗ-излучения – 50 кГц, мощность УЗ – 200 В. Показатель преломления частиц – 1.8. Показатель преломления растворителя – 1.333. Коэффициент пропускания – 84. На рис. 2 представлен дисперсный состав ТУ и МУНТ.

Перемешивание систем осуществляли с помощью устройства с верхнеприводной мешалкой IKA Eurostar Power Control-Visc P7. Тип мешалки – якорная эмалированная, число лопа-

стей – 2. Тип внутреннего устройства мешалки – одиночный цилиндр. Соотношение размеров $h/d = 20/15$. Коэффициент сопротивления $z = 0.65$. Число оборотов составило 8–290 об./мин. Максимальная вязкость, допустимая для перемешивания, – 150000 МПа · с. Эпоксидную смолу нагревали до 60°C, добавляли нужное количество углерода. Механическое перемешивание проводили в течение 20 мин. После этого в систему добавляли отвердитель ПЭПА (полиэтиленполиамин) в соотношении эпоксидная смола : ПЭПА 6 : 1. Полученную смесь отверждали в силиконовых формах под вакуумом в течение 24 ч. Образцы имели цилиндрическую форму, высотой 4–6 мм и диаметром 7 мм. На рис. 2 представлены изображения изученных образцов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Структуру технического углерода и МУНТ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2200FS-CS, JEOL Co.).

Измерения электрофизических свойств проводили с помощью измерителя иммитанса (RLC) E7-25 (“МНИПИ”, Беларусь). Диапазон частот

Таблица 1. Обозначение исследуемых образцов композитов

Обозначение	Содержание ТУ, <i>phr</i>	Содержание МУНТ, <i>phr</i>
DER-331	0	0
DER-331/ТУ-0.1	0.1	0
DER-331/ТУ-0.25	0.25	0
DER-331/ТУ-0.5	0.5	0
DER-331/ТУ-0.75	0.75	0
DER-331/ТУ-1	1	0
DER-331/ТУ-2.5	2.5	0
DER-331/ТУ-5	5	0
DER-331/ТУ-5/МУНТ-0.01	5	0.01
DER-331/ТУ-5/МУНТ-0.025	5	0.025

составлял от 25 Гц до 1 МГц переменного поля при комнатной температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и морфология наполнителей во многом влияют на поведение электрофизических свойств. ПЭМ-микрофотографии, представлен-

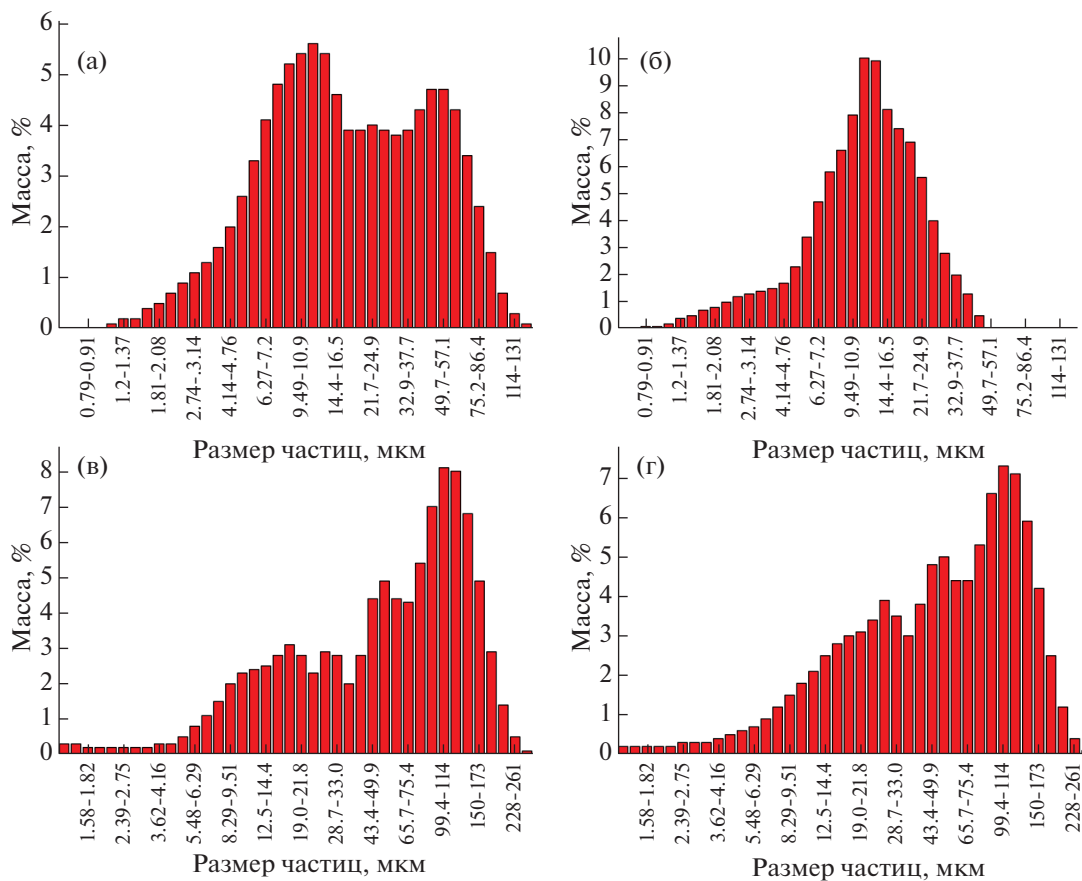


Рис. 2. Дисперсный состав используемого углерода: а – ТУ, б – ТУ с УЗ, в – МУНТ, г – МУНТ с УЗ.

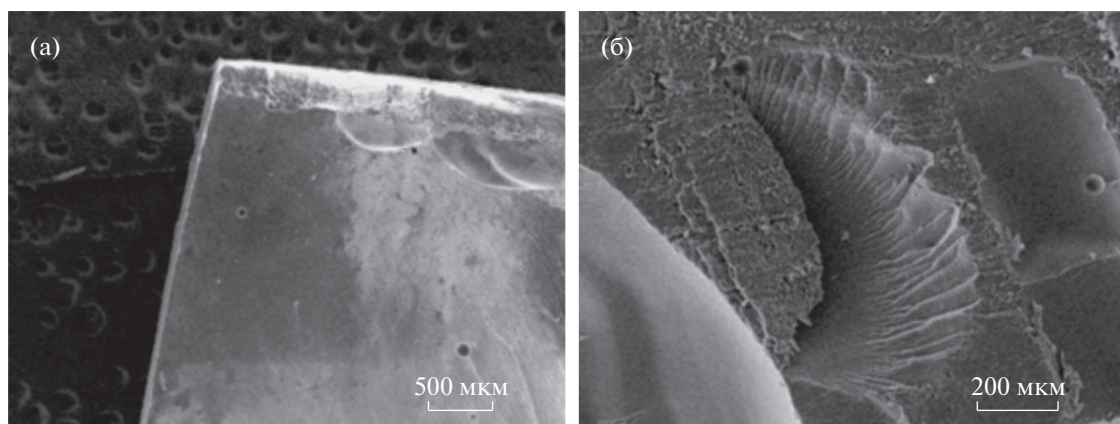


Рис. 3. СЭМ-изображения полученных образцов: а – DER-331/TY-0.5, б – DER-331/TY-5/МУНТ-0.025.

ные на рис. 1а, показали, что сажевые частицы размером 40–50 нм образовывали цепочечные структуры, формирующие агрегат. На рис. 1в видно, что МУНТ не выровнены; их внешний диаметр довольно равномерно распределен от 10 до 20 нм с узким внутренним диаметром от 3 до 5 нм. В нанотрубках присутствовало некоторое количество коротких фрагментов, так как полученные МУНТ подвергались химической обработке. Кристаллическая структура МУНТ оказалась неупорядоченной (рис. 1г).

По данным седиментационного анализа размеры частиц TY варьировались в диапазоне от 5.46 до 99.1 мкм. Также присутствовало небольшое количество крупных агломератов размером больше 100 мкм. При воздействии ультразвука в приборе седиментационного анализа на TY (рис. 2б) часть крупных частиц диспергировалась на более мелкие. Из-за этого наблюдали пик в более узком диапазоне размеров частиц. Максимум распреде-

ления частиц по размерам TY находился в диапазоне 10.9–12.5 мкм, что ниже по сравнению с МУНТ (99.4–114 мкм). Насыпные плотности МУНТ и TY составляли 0.055 и 0.0529 г/см³ соответственно, что говорит о том, что они формируют практически близкие значения объемной концентрации наполнителя в матрице, если считать, что их олигомероемкость равна.

Рассмотрим электрофизические свойства систем на базе TY и эпоксидной смолы DER-331. Как показано на рис. 4, диэлектрическая проницаемость изменяется в диапазоне от 4 до 30 500 в зависимости от частоты переменного поля. Наименьшее значение показала чистая эпоксидная смола, в то время как добавление TY вызывало рост ϵ как на низких частотах, так и высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} . Самые высокие значения диэлектрической проницаемости наблюдались на низких частотах (50–100 Гц). Этот эффект был также обнаружен для различных наноразмерных и обычных наполнителей, таких как углеродные нановолокна [11], МУНТ [12] и др. Максимальные значения диэлектрической проницаемости для системы DER-331/TY наблюдались при 0.75 phr TY, вызванные эффектом перколяции, где максимум значения транспортных свойств соответствует порогу перколяции. На рис. 5 представлена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} от загрузки TY. Повышение концентрации наполнителя приводило к росту диэлектрической проницаемости с достижением максимума, после которого наблюдается падение. Такой резкий скачок наблюдался при 0.75 phr, что можно отнести к порогу перколяции. Аналогичные закономерности наблюдали для систем на основе нановолокнистого углерода [13].

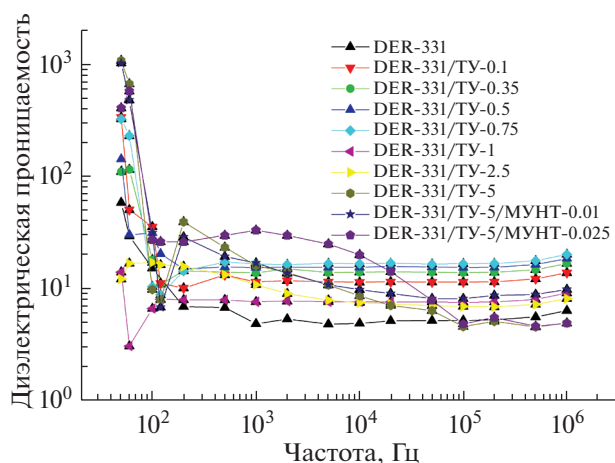


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости композитов от частоты переменного поля.

Если рассматривать добавки малых количеств МУНТ в композиты на основе эпоксидной смолы, то системы продемонстрировали

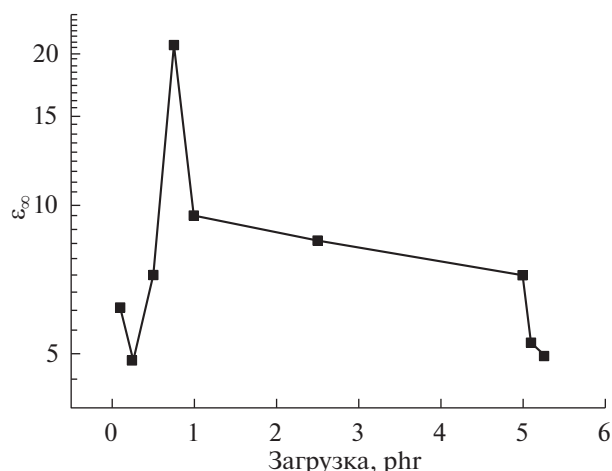


Рис. 5. Зависимость высокочастотной диэлектрической проницаемости композитов DER-331/ТУ и DER-331/ТУ /МУНТ от загрузки ТУ.

типичную концентрационно-перколяционную зависимость. Из графика видно, что при добавлении МУНТ возрастает диэлектрическая проницаемость в диапазоне 100–10000 Гц. При этом ε_∞ не повышается. Этот факт указывает на то, что нанотрубки вносят вклад преимущественно в поляризационные процессы на границе раздела фаз. Отметим, что полученные композиты обладали электрическими свойствами, которые могут обеспечить их применение в области электростатического разряда и электромагнитной защиты [14].

На рис. 6 показаны частотные зависимости электропроводности систем на базе ТУ. Из рисунка следует, что проводимость изменяется в диапазоне от 4×10^{-9} См/м до 10^{-4} См/м. Значения проводимости ниже 10 кГц не показаны, так как высокое сопротивление образцов приводит к ошибкам измерений (при проводимости ниже 10^{-9} См/м). При относительно низких концентрациях углеродных материалов в системе (до 2.5 phr ТУ) лучше видна зависимость увеличения удельной проводимости от частоты. При более высоких концентрациях (2.5 phr ТУ и выше) кривые имеют более линейную зависимость [8–11]. Даже при небольшом добавлении МУНТ с содержанием 0.025 phr наблюдался рост значений удельной проводимости. Отметим, что добавление 0.01 phr МУНТ не привело к ожидаемому росту проводимости, что указывает на недостаточно высокое объемное содержание нанотрубок, которое не формирует достаточного количества контактов между частицами ТУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиты на базе эпоксидного олигомера DER-331 с добавлением технического

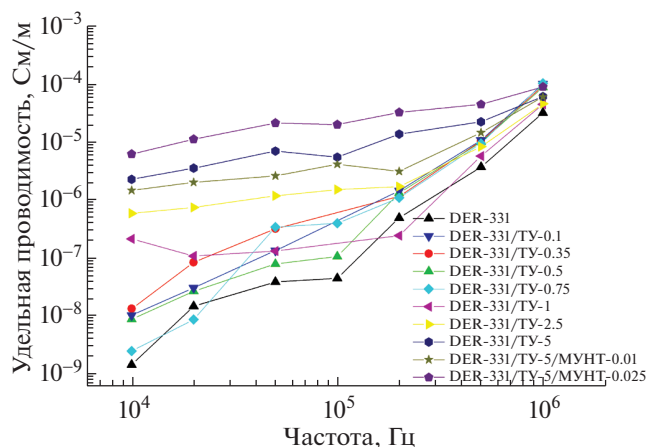


Рис. 6. Зависимость удельной проводимости композитов DER-331/ТУ и DER-331/ТУ /МУНТ от частоты переменного поля.

углерода и многостенных углеродных нанотрубок. Содержание ТУ варьировалось от 0 до 5 phr, а МУНТ – от 0 до 0.025 phr. Измерены электрофизические свойства этих систем: диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость. Диапазон частот составлял от 20 Гц до 1 МГц. Установлено, что проводимость повышалась при увеличении содержания углерода и максимальные значения наблюдались при 5 phr ТУ и 0.025 phr МУНТ. Даже малое добавление МУНТ к системе эпоксидная смола/ТУ позволяет увеличить значения удельной проводимости, а низкочастотная диэлектрическая проницаемость при этом увеличивается на несколько порядков. У высокочастотной диэлектрической проницаемости не заметна большая разница в значениях, так как пропадает эффект межфазной поляризации. Максимальное значение низкочастотной диэлектрической проницаемости было достигнуто при загрузке 5 phr ТУ и 0.01 phr МУНТ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код FSUN-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- González M., Pozuelo J., Baselga J. // Chem. Rec. 2018. V. 18. P. 1410. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700066>
- Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. // Prog. Polym. Sci. (Oxford). 2010. V. 35. P. 941. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>
- Bauhofer W., Kovacs J.Z. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 1586. <https://doi.org/10.3390/ma12010108>
- Bertasi P., Meisak D., Macutkevich J. et al. // Polymers (Basel). 2019. V. 11. P. 387. <https://doi.org/10.3390/polym11122044>

5. *Martin C.A., Sandler J.K.W., Shaffer M.S.P. et al.* // *Compos. Sci. Technol.* 2004. V. 64. P. 2309.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.025>
6. *Du F., Fischer J.E., Winey K.I.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 121404
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.121404>
7. *Shtein M., Nativ R., Buzaglo M. et al.* // *Chem. Mater. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 27. P. 2100.
<https://doi.org/10.1021/cm504550e>
8. *Blanco M., Kortaberria G., Jimeno A. et al.* // *Nanocomposites based on polymer matrix and carbon nanotubes as studied by dielectric spectroscopy.* 2009. V. 661. P. 1131.
9. *Buketov A., Smetanin S., Lysenkov E. et al.* // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 2020. P. 1528.
10. *Kremer F., Schönhals A.* // *Broadband Dielectric Spectroscopy.* 2003. V. 78. P. 739.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200400460>
11. *Bannov A.G., Uvarov N.F., Kuvshinov G.G. et al.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2012. V. 7. P. 482.
12. *Jones K., Zhou Y.X., Jeelani S. et al.* // *Express Polym. Lett.* 2008. V. 2. P. 825.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.59>
13. *Bannov A.G., Uvarov N.F., Kuvshinov G.G.* // *The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013).* 2013. V. 1. P. 194.
14. *Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A. et al.* // *Polymer (Guildf).* 2003. V. 44. P. 6125.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00539-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00539-1)