

УДК 537.876

*Е. С. ЯКОВЕНКО¹, Л. Ю МАЦУЙ¹, Л. Л. ВОВЧЕНКО¹, В. В. ОЛЕЙНИК¹,
В. Л. ЛАУНЕЦ¹, А. В. ТРУХАНОВ²*

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОРИЕНТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 05.12.2014)

Введение. Структуры на основе углерода играют важную роль в получении материалов для поглощения и экранирования электромагнитного излучения (ЭМИ) [1, 2] благодаря их низкой массе и соответствующим электронным свойствам. Растет интерес к созданию композитов, в которых используются нанокуглеродные материалы в связи с тем, что наноразмерные наполнители имеют ряд преимуществ с точки зрения их структурных и электрических свойств по сравнению с традиционными углеродными наполнителями (углеродные волокна, сажа и т. д.) [3, 4]. Несмотря на тот факт, что экранирующие свойства в сочетании с механическими, электрическими, тепловыми, оптическими и многими другими свойствами в последнее время широко исследуются многими исследовательскими группами, данные о них достаточно разрозненные и не всегда являются удовлетворительными. Введение в полимерную матрицу углеродного наполнителя позволяет изменить диэлектрические свойства материала. Ориентирование углеродного наполнителя позволяет усилить эти свойства в одном направлении и ослабить в другом [5]. В результате материал более эффективно экранирует ЭМИ.

Цель данной работы – изучение электрической проводимости, диэлектрической проницаемости, ослабления ЭМИ в диапазоне частот 26–55,5 ГГц в композитных материалах (КМ) на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в эпоксидной смоле с ориентированным распределением наполнителя.

Материалы и методика экспериментов. В качестве полимерной матрицы использовали низковязкую эпоксидную смолу Ларит285 и отвердитель Н285, в качестве наполнителя – МУНТ. Содержание МУНТ варьировалось от 0,05 до 1 мас. %. Для получения композитов с ориентированным распределением МУНТ в полимерной матрице хорошо диспергированную смесь МУНТ и эпоксидной смолы (диспергация достигалась воздействием ультразвука частотой 40 кГц и мощностью 50 Вт на протяжении 15 мин) после смешивания с отвердителем разливали в силиконовые формы, на торцах которых предварительно закреплены две медные пластины в качестве электродов. После выливания в форму композитного раствора на данные пластины на протяжении 1 ч подавалось переменное напряжение частотой 15 ГГц, при этом напряженность электрического поля составляла 125 кВ/м. Значение амплитуды электрического поля контролировалось универсальным вольтметром В7-17А. После этого композиты выдерживались при комнатной температуре до окончательной полимеризации, затем просушивались в сушильном шкафу в течение 5 ч при температуре от 40 до 80 °С (температура увеличивалась на 10 °С каждый час).

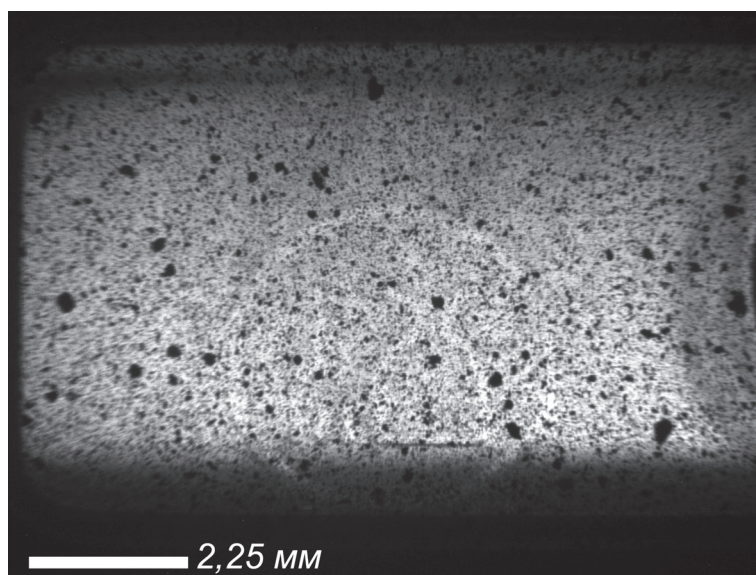
Размеры образцов для исследований их взаимодействия с электромагнитным излучением соответствовали сечению металлических волноводов и составили 7,2×3,4×3,4 и 5,2×2,6×2,6 мм³.

Характер распределения МУНТ исследовался методом оптической микроскопии с помощью бинокулярного стереоскопического микроскопа МБС-1, оснащенного цифровой камерой Etrek DCM510. Электродинамические характеристики образцов изучались в диапазонах частот 26–

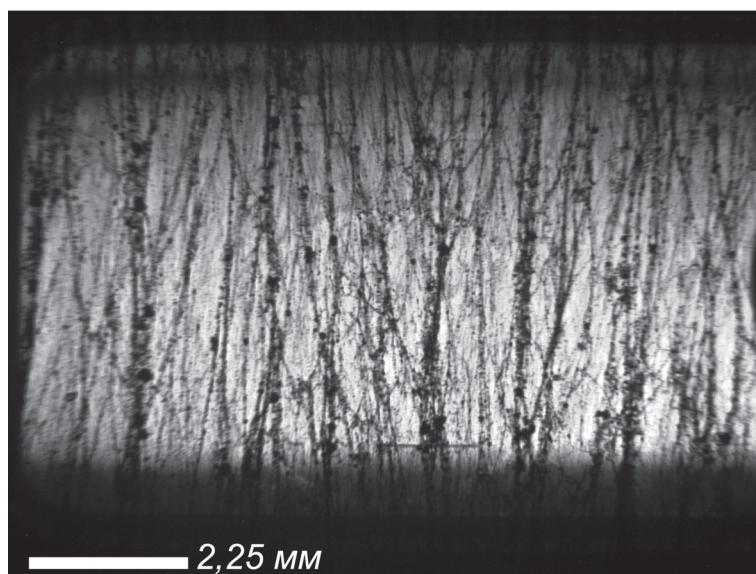
37,5 и 37–53 ГГц. Экранирующие свойства измерялись модернизированными приборами Р2-65 и Р2-68, значение диэлектрической проницаемости композитов – методом волноводной измерительной линии. Измерения проводились в режиме короткого замыкания. Метод измерения электродинамических свойств исследуемых материалов подробно описан в [6].

Результаты эксперимента и их обсуждение. Анализ результатов исследования характера распределения наполнителя в полимерной матрице при формировании композита в электрическом поле методом оптической спектроскопии показал [7], что при взаимодействии переменного электрического поля и композитного раствора эпоксидная смола/МУНТ последние ориентируются по направлению силовых линий электрического поля. На рис. 1 приведены фотографии распределения МУНТ в полимерном композите с концентрацией наполнителя 0,05 мас.% МУНТ/Ларит285 при различных условиях проведения процессов полимеризации.

Как видно из рис. 1, *а*, распределение МУНТ в эпоксидной матрице при формировании композита без воздействия электрического поля достаточно однородно, что обеспечивается предвари-



а



б

Рис. 1. Оптические изображения композитного материала с концентрацией наполнителя 0,05 мас.% МУНТ/Ларит285: *а* – полимеризация без воздействия электрического поля; *б* – полимеризация при воздействии электрического поля частотой 15 кГц и напряженностью 80 кВ/м

тельным диспергированием раствора МУНТ в эпоксидной смоле Ларит285. Для композитов, полученных при воздействии электрического поля частотой 15 кГц и напряженностью 80 кВ/м, наблюдается заметное структурирование наполнителя в матрице, проявляющееся в виде формирования цепочек МУНТ вдоль направления приложения электрического поля.

Исследования электропроводимости полученных композитов показали наличие анизотропии электрофизических свойств в образцах МУНТ/Ларит285, полученных при воздействии на них электрического поля. Для композита с концентрацией наполнителя 0,05 мас.% МУНТ/Ларит285 величина проводимости по направлению приложения переменного поля σ_a превышает ее значение в перпендикулярном направлении σ_b в 290 раз, а для композита с концентрацией наполнителя 1 мас.% МУНТ/Ларит285 – в 25 раз (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Концентрационная зависимость анизотропии электропроводимости КМ МУНТ/Ларит285

$C_{\text{МУНТ}}$, мас. %	0,05	0,1	0,2	0,4	1
σ_a , См/м	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$60,24 \cdot 10^{-6}$	$6,92 \cdot 10^{-6}$	$14,01 \cdot 10^{-6}$	$6,28 \cdot 10^{-6}$
σ_b , См/м	$0,01 \cdot 10^{-6}$	$0,34 \cdot 10^{-6}$	$0,38 \cdot 10^{-6}$	$5,35 \cdot 10^{-6}$	$0,25 \cdot 10^{-6}$

В диапазоне частот 26–53 ГГц проведены исследования диэлектрической проницаемости как ориентированных КМ МУНТ/Ларит285 с концентрацией наполнителя $C_{\text{МУНТ}} \leq 1$ мас.% при параллельной ($\mathbf{E} \parallel$ оси МУНТ) и перпендикулярной ($\mathbf{E} \perp$ оси МУНТ) ориентациях вектора электрической поляризации волны \mathbf{E} и осей углеродных нанотрубок (УНТ), так и неориентированных КМ. На рис. 2 показана зависимость диэлектрической проницаемости образцов КМ от концентрации МУНТ при различной электрической поляризации волны вектора \mathbf{E} и осей УНТ в композите.

Результаты исследования электродинамических характеристик КМ МУНТ/Ларит285 с ориентированными МУНТ показывают их зависимость от поляризации вектора \mathbf{E} , падающего на образцы излучения.

Как видно из рис. 2 и табл. 2, где приведены данные по относительному изменению диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{км}}/\epsilon_{\text{Ларит285}}$, при параллельной ориентации вектора \mathbf{E} и осей УНТ значения диэлектрической проницаемости больше, чем при его перпендикулярной ориентации.

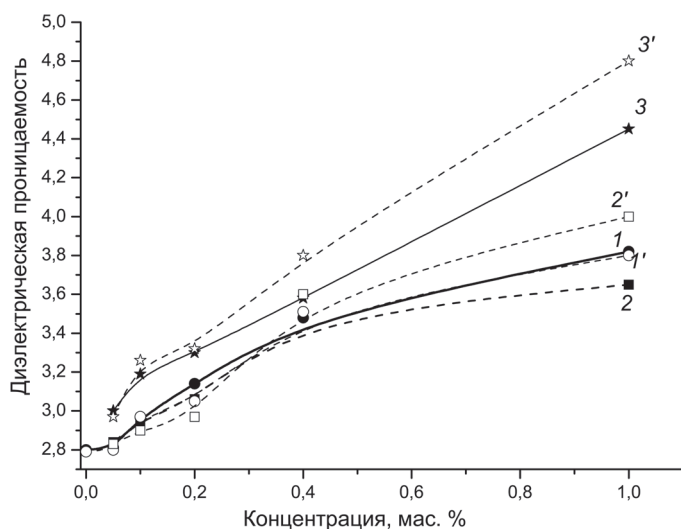


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации МУНТ в КМ при различных ориентациях вектора поляризации волны ЭМИ и осей трубок в композите при разных частотах падающего ЭМИ: $f = 26$ ГГц (кривые 1, 2, 3), $f = 53$ ГГц (кривые 1', 2', 3'). Кривые 1, 1' – неориентированные МУНТ, 2, 2' – вектор $\mathbf{E} \perp$ оси ориентирования МУНТ, 3, 3' – вектор $\mathbf{E} \parallel$ оси ориентирования МУНТ

Для КМ МУНТ/Ларит285 с изотропным распределением МУНТ в полимерной матрице наблюдается выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации наполнителя при $C_{\text{МУНТ}} \leq 1$ мас.%, однако частотная зависимость в диапазоне 26–53 ГГц практически не наблюдается. Ориентирование МУНТ в КМ приводит не только к усилению концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости, но и появлению ее зависимости от частоты (понижение значения $\epsilon_{\text{км}}$ при повышении частоты падающего ЭМИ).

Проведено исследование эффективности ослабления ЭМИ в КМ МУНТ/Ларит285 как для композитов с ориентированным, так и для композитов с неориентированным распределением МУНТ в их объеме. На рис. 3 представлена частотная зависимость коэффициента ослабления ЭМИ для КМ МУНТ/Ларит285. Как

Т а б л и ц а 2. Относительное изменение диэлектрической проницаемости КМ МУНТ/Ларит285 при повышении концентрации МУНТ для ориентированных и неориентированных КМ при разных частотах падающего ЭМИ

С _{МУНТ} , мас.%	Относительное изменение диэлектрической проницаемости $\epsilon_{км}/\epsilon_{Ларит}$, %					
	Неориентированные МУНТ	E оси МУНТ		E ⊥ оси МУНТ		
		f = 53 ГГц			f = 26 ГГц	
0,05	0,36	7,14	1,43	0	6,07	1,07
0,1	5,96	13,93	5,36	6,07	16,43	3,57
0,2	12,14	17,86	9,29	8,93	18,57	6,07
0,4	24,29	27,86	24,64	25,36	35,71	28,57
1	36,43	62,14	30,36	35,71	71,43	42,86

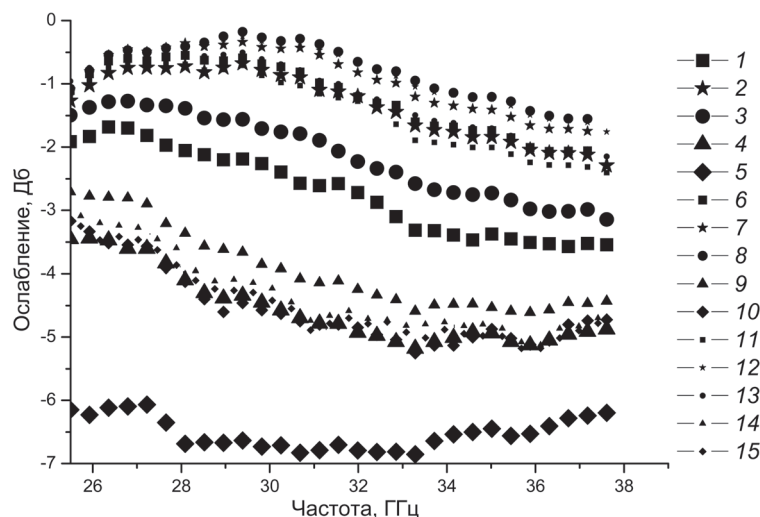


Рис. 3. Зависимость коэффициента ослабления ЭМИ от частоты для КМ МУНТ/Ларит285; 1–5 – ось ориентации МУНТ совпадает с направлением распространения ЭМИ, 6–10 – ось ориентации МУНТ перпендикулярна направлению распространения ЭМИ, 11–15 – неориентированный композит; 2, 7, 12 – 0,05 мас.%; 3, 8, 13 – 0,1 мас.%; 1, 6, 11 – 0,2 мас.%; 4, 9, 14 – 0,4 мас.%; 5, 10, 15 – 1 мас.%

видно из рисунка, в диапазоне частот 26–37,5 ГГц наблюдается увеличение поглощения электромагнитного излучения УНТ. Это подтверждает тот факт, что углерод, в частности УНТ, за счет высокой поляризуемости в переменном электрическом поле способен эффективно поглощать электромагнитную энергию [1, 8, 9].

Применение композитов с МУНТ, ориентированными в полимерной матрице при помощи внешнего электрического поля, значительно увеличивает эффективность экранирования ЭМИ.

Ослабление ЭМИ растет с увеличением концентрации МУНТ в КМ. Для ориентированных композитов взаимодействие с ЭМИ усиливается при параллельной ориентации вектора **E** и осей МУНТ – растет вносимое ослабление, а при перпендикулярной ориентации взаимодействие уменьшается и ослабление становится меньше, хотя остается соизмеримым с неориентированным КМ с такой же концентрацией МУНТ (рис. 3).

Закключение. В результате пространственной ориентации МУНТ в КМ под действием внешнего электрического поля возникает анизотропия структурных, электрических и электродинамических свойств (электропроводности, диэлектрической проницаемости, коэффициента ослабления ЭМИ в композите). Данный эффект усиливается с увеличением содержания МУНТ в КМ.

Показано, что ослабление ЭМИ растет в случае параллельной ориентации вектора **E** и осей УНТ. В случае перпендикулярной ориентации вектора **E** ЭМИ относительно осей МУНТ вносимое ослабление меньше.

Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости для неориентированных КМ не зависит от частоты. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости возрастает с увеличением концентрации МУНТ в КМ.

Литература

1. *Qin F., Brosseau C.* // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 061301-1–24.
2. *Wang G.-S.* et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol.1, issue 24. P. 7031–36.
3. *Li B.* et al. // *Tech. Proceed. of NSTI-Nanotech.* 2013. Vol.1. P. 276–279.
4. *Liu L., Das A., Megaridis C. M.* // *Carbon.* 2014. Vol.69. P. 1–16.
5. *Vovchenko L.* et al. // *Physica E.* 2012. Vol. 44, issue 6. P. 928–931.
6. *Vovchenko L.* et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. Vol.497. P. 46–54.
7. *Яковенко О. С.* и др. // *Вісник КНУ. Сер. фіз.-мат. науки.* 2014. № 2. С. 283–290.
8. *Vovchenko L.* et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol.535. P. 179–188.
9. *Vovchenko L.* et al. // *Intern. Journ. of Nanoscience.* 2008. Vol. 7. P. 263–268.

E. S. YAKOVENKO, L. Yu. MATZUI, L. L. VOVCHENKO, V. V. OLIYNYK, V. L. LAUNETZ, A. V. TRUKHANOV

DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS WITH ALIGNED CARBON NANOTUBES

Summary

The results of investigation of electrodynamic properties of polymer composite materials with multiwall carbon nanotube filler are presented. The influence of the filler alignment inside the composite material on its interaction with electromagnetic radiation is investigated.