

УДК 54.03; 54.16

Е. А. ОВОДОК¹, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹, С. К. ПОЗНЯК¹,
А. М. МАЛЫАНОВА¹, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹, В. С. КУРИЛО²

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ГРАФЕНОМ

¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Приготовлены эпоксидные композиты с равномерным распределением многостенных углеродных нанотрубок и частиц графена. Распределение добавок в полимерной матрице исследовано методом оптической микроскопии. Изучены электрические и механические свойства композитов, их эффективность экранирования электромагнитного излучения в радиодиапазоне. Введение углеродных нанотрубок до 2 масс. % в эпоксидную матрицу приводит к возрастанию удельной электропроводности эпоксидных композитов до 4 См/м и повышению эффективности экранирования электромагнитного излучения до 14 дБ (9,25 ГГц). Перколяционный порог для эпоксидного композита, наполненного углеродными нанотрубками, составляет 0,013 масс. %. Введение частиц графена в эпоксидную матрицу незначительно влияет на электропроводность и механические свойства композитов. Добавление частиц графена к композитам, содержащим углеродные нанотрубки, повышает их эффективность экранирования электромагнитного излучения, не оказывая значительного влияния на прочность.

Epoxy composites with a uniform distribution of multi-wall carbon nanotubes and graphene particles have been prepared. The distribution of the additives in the polymer matrix was studied by optical microscopy. The electrical and mechanical properties of the composites, the efficiency of shielding electromagnetic radiation in the radio range have been investigated. The introduction of 2 wt. % of carbon nanotubes into the composites led to an increase in the electrical conductivity of epoxy composites up to 4 S/m and an increase in the efficiency of shielding electromagnetic radiation up to 14 dB (9.25 GHz). The percolation threshold for the epoxy composites filled with carbon nanotubes was 0.013 wt. %. The introduction of graphene particles into the composites did not significantly affect the conductivity and mechanical properties of the composites. The addition of graphene particles to composites containing carbon nanotubes increased the efficiency of electromagnetic radiation shielding but did not significantly affect the tensile strength.

Ключевые слова: полимерный композит; многостенные углеродные нанотрубки; графен; электропроводность; экранирование электромагнитного излучения.

Keywords: polymer composite; multilayer carbon nanotubes; graphene; electrical conductivity; shielding of electromagnetic radiation.

Полимерные композиционные материалы с включенными наночастицами разных веществ активно изучаются в связи с широким спектром их потенциального применения, что обусловлено не только их электрофизическими, фотохимическими, защитными свойствами, но и возможностью регулировать их механические и функциональные свойства путем подбора наполнителей, вводимых в полимерную матрицу [1, 2]. Одним из наиболее часто используемых полимерных материалов при получении композитов являются эпоксидные полимеры. Это связано со свойствами эпоксидных материалов, таких как высокая прочность, жесткость, химическая устойчивость, малый вес, низкое остаточное напряжение в эпоксидных изделиях из-за низкой степени усадки материалов при отверждении [3, 4]. Эпоксидные смолы широко используются при производстве покрытий, конструкционных композиционных изделий, текстильной отделке, литье, в качестве строительных материалов и во многих других областях [5, 6].

Эпоксидные полимерные материалы – изоляторы. Удельное сопротивление таких материалов $>10^9$ Ом · м [7]. Однако для применения в некоторых областях композиты на основе полимерных материалов должны обладать электрической проводимостью. Одной из важных областей применения полимерных композиционных материалов является создание покрытий, предотвращающих накопление электростатического заряда (антистатические покрытия). В соответствии с международным стандартом IEC 61340-5-1 покрытия подразделяются на проводящие – с сопротивлением $R < 10^6$ Ом · м; антистатические – рассеивающие статический заряд и характеризующиеся сопротивлением от 10^6 Ом · м до 10^9 Ом · м и изолирующие – с сопротивлением $>10^9$ Ом · м. Другая важная область применения полимерных композитов – защита от электромагнитного излучения [8]. Для повышения эффективности экранирования электромагнитного излучения необходимо достижение высокой проводимости защитного материала.

Для повышения электропроводности полимерных композитов используют добавки аморфного углерода, углеродных волокон, графита. Однако для того, чтобы добиться необходимого сопротивления покрытия, необходимо введение большого количества таких добавок (>10 масс. %) [9]. Использование наноразмерных добавок позволяет добиваться достижения требуемой проводимости полимерного композита при гораздо меньших количествах вводимой добавки. Для этих целей используют углеродные нанотрубки (многостенные [10] и одностенные [11]), а также графен [12]. В работах [13, 14] отмечается, что введение небольших количеств углеродных нанотрубок в композит приводит не только к изменению его электрических свойств, но и улучшает механические характеристики композита. Кроме того, добавки на основе углерода характеризуются хорошей совместимостью с полимерной матрицей, небольшим весом и приемлемыми электрическими параметрами [15].

Цель данной работы – приготовление на основе эпоксидной смолы проводящих композитов, равномерно наполненных многостенными углеродными

ми нанотрубками (MCNT), частицами графена (GNP), смесями MCNT/GNP в различном количестве, изучение их электрических, механических свойств и эффективности экранирования электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод получения. Композиты получали на основе эпоксидной смолы Biresin CR122 и отвердителя СН122-5. Их модифицировали добавками многостенных углеродных нанотрубок (MCNT) NC7000™, которые имеют средний диаметр 9,5 нм и среднюю длину 1,5 мкм, и частицами графена (GNP) Elicarb®. MCNT диспергировали в эпоксидной смоле с использованием двух методик. Согласно методике 1MCNT механически диспергировали непосредственно в эпоксидной смоле без какой-либо предварительной обработки. По методике 2MCNT предварительно диспергировали в гексане обработкой ультразвуком. Затем полученную дисперсию смешивали с эпоксидной смолой. Остаточный гексан удаляли вакуумированием образцов при нагревании. Таким же образом, с использованием предварительного диспергирования в гексане, получали композиты, наполненные GNP и MCNT/GNP. Затем при механическом перемешивании к эпоксидной дисперсии добавляли отвердитель, заливали в силиконовые формы, отверждали композит при комнатной температуре в течение 12 ч и прогревали при 80 °С в течение 2 ч.

Методы исследования. Качество диспергирования углеродных добавок в композите оценивали с помощью оптического микроскопа Olympus BX51. Для этого фотографировали поверхность композита. Морфологические особенности образцов исследовали, используя сканирующий электронный микроскоп LEO-1420.

Для исследования электропроводности композитов готовили в формах цилиндрические образцы, которые имели высоту 1,0 см и диаметр 1,8 см. На концы цилиндра наносили контакты из серебряной пасты. Сопrotивление измеряли мультиметром KEITHLEY 2000 стандартным двухточечным методом.

Для определения эффективности экранирования электромагнитного излучения были приготовлены образцы толщиной 1,5 мм. Измерения проводили с помощью анализатора Agilent 8722 ET в диапазоне частот от 9 до 11 ГГц.

Измерения деформации образцов под воздействием нагрузки проводили с помощью машины Tiniu Olsen H25KT, оснащенной видеоэкстензометром PoE1. Для этого образцы помещали в зажимы разрывной машины и затем растягивали до разрушения. Геометрия исследуемой области образцов: длина – 3,5 см, ширина – 0,5 см и толщина – 0,15 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая микроскопия. Качество диспергирования углеродных добавок в композите оценивали методом оптической микроскопии. Было установлено, что композиты на основе эпоксидного полимера с равномерным распределе-

нием частиц по объему получают при условии предварительного диспергирования углеродных добавок в гексане ультразвуком. На рис. 1 представлены фотографии полученных по методике 2 пленочных образцов композитов, содержащих 0,05 масс. % MCNT и 1 масс. % GNP. Данные свидетельствуют, что MCNT равномерно распределяются в полимерной матрице, формируя при этом проводящую сеть. Небольшие концентрации углеродных нанотрубок (до 0,1 масс. %) позволяют заполнить весь объем композита, значительно повышая его электропроводность. При введении GNP в композит частицы графена образуют агломераты, которые равномерно заполняют полимерную матрицу, но остаются разделенными друг от друга слоем полимера (рис. 1, б). Введение углеродных нанотрубок непосредственно в эпоксидную смолу не позволяет их тщательно диспергировать и равномерно распределить в слое полимера, крупные агломераты остаются нерасщепленными.

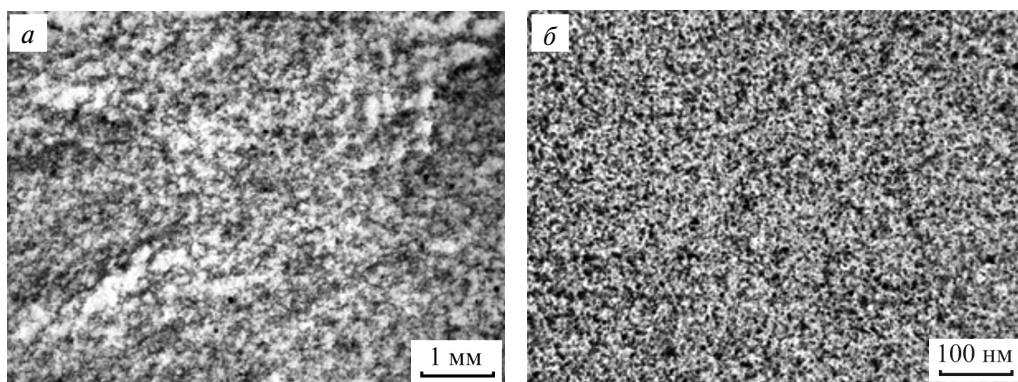


Рис. 1. Фотографии пленочных образцов эпоксидных композитов, наполненных 0,05 масс. % MCNT (а) и 1 масс. % GNP (б)

Электропроводность композитов. Удельная электропроводность эпоксидного полимера (σ) в отсутствие добавок очень низкая, менее 10^{-9} См/м. Добавление MCNT в эпоксидную матрицу приводит к значительному увеличению σ композита (рис. 2, а), которая составляет до 4 См/м при содержании MCNT в нем 2 масс. %. Для композита, полученного по методике 2, значительный рост электропроводности композита наблюдается в диапазоне концентраций MCNT от 0,06 до 0,1 масс. %. Для такого композита перколяционный порог составляет 0,013 масс. % (рис. 2, б). Следует отметить, что электропроводность композита с увеличением концентрации MCNT изменяется в меньшей степени при диспергировании углеродных нанотрубок по методике 1 (см. рис. 2, а). В этом случае наблюдается менее эффективное диспергирование агломератов нанотрубок и формируется менее упорядоченная проводящая сеть в композите. В отличие от MCNT введение GNP в полимер до 10 масс. % не повышает проводимость композита. Электропроводность композитов, наполненных

обеими добавками (MCNT и GNP), близка к проводимости композитов с таким же количеством углеродных нанотрубок. Отсюда следует, что частицы графена не создают дополнительных путей в проводящей сети.

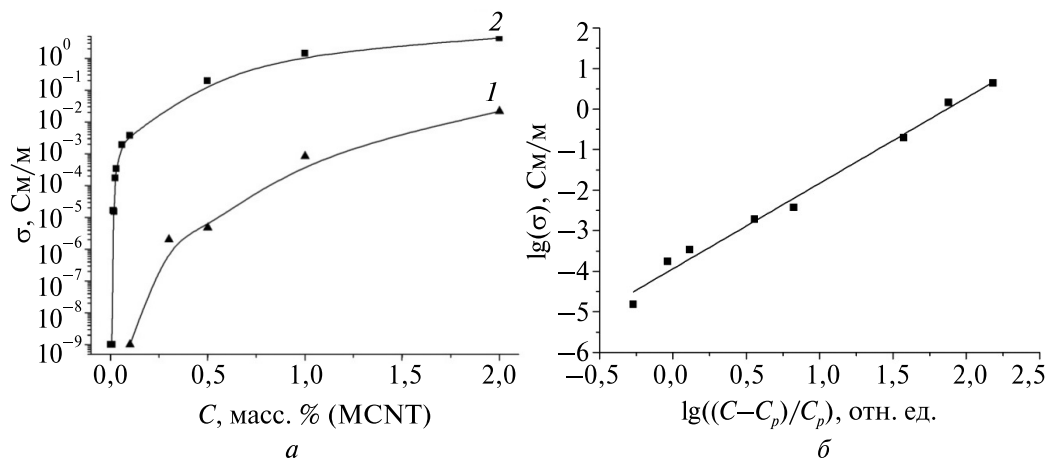


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности композитов, полученных по методикам 1 (1) и 2 (2), от концентрации (C) MCNT в них (а); логарифмическая зависимость σ от $(C-C_p)/C_p$ для композита, полученного по методике 2 (б) (C_p – перколяционный порог проводимости)

Эффективность формирования проводящей сети углеродными нано-трубками обусловлена формой их частиц (рис. 3, а). Они имеют средний диаметр 9,5 нм и среднюю длину 1,5 мкм. Для частиц графена плоской округлой формы формирование проводящей сети в полимерной матрице затруднительно (рис. 3, б). Как было показано выше, агломераты частиц графена остаются разделенными между собой слоем полимера.

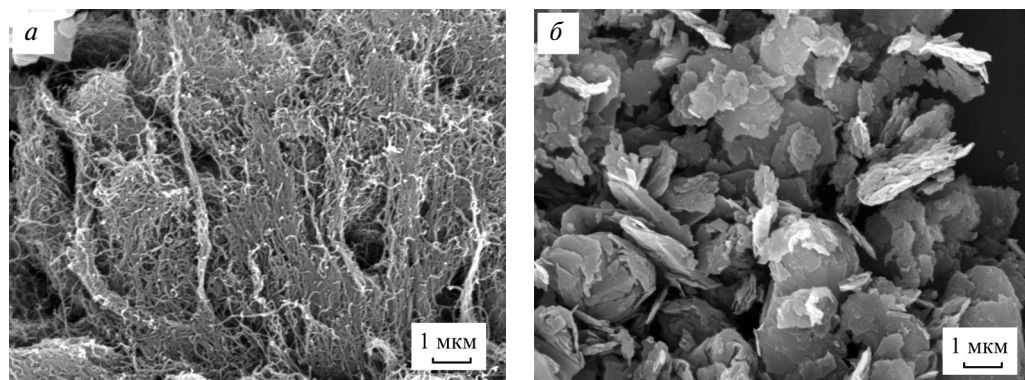


Рис. 3. СЭМ-снимки порошков MCNT (а) и GNP (б)

Экранирование электромагнитного излучения. Электромагнитное излучение (ЭИ) в радиодиапазоне при взаимодействии с электропроводящими сетями может вызывать в них возмущения, обусловленные появлением наведенного напряжения и тока, тем самым оказывать влияние на качество работы точного электронного оборудования [16]. Для качественной работы такого оборудования используют защитные материалы, экранирующие электромагнитные помехи. Это достигается за счет ослабления падающего ЭИ посредством отражения и/или поглощения, которое происходит за счет взаимодействия ЭИ со свободными подвижными носителями заряда и электрическими, магнитными диполями внутри материала [17]. Электромагнитная (ЭМ) волна, падающая на экранирующий материал, разделяется на волну, отраженную, поглощенную, внутреннюю отраженную, и волну, прошедшую через материал (схема представлена на рис. 4). Эффективность материала, используемого для защиты от ЭИ, оценивается по величине эффективности экранирования от электромагнитных помех (*EMI SE*):

$$EMI SE (dB) = SE_R + SE_A + SE_M, \quad (1)$$

где SE_R – эффективность экранирования в результате потерь на отражение; SE_A – эффективность экранирования в результате потерь на поглощение; SE_M – эффективность экранирования в результате потерь на внутреннее отражение (вторичное отражение).

Для большинства экранирующих сред SE_M имеет очень низкое значение по сравнению с двумя другими членами формулы (1), поэтому *EMI SE* можно оценить как сумму потерь, связанных с отражением и поглощением:

$$EMI SE (dB) \approx SE_R + SE_A. \quad (2)$$

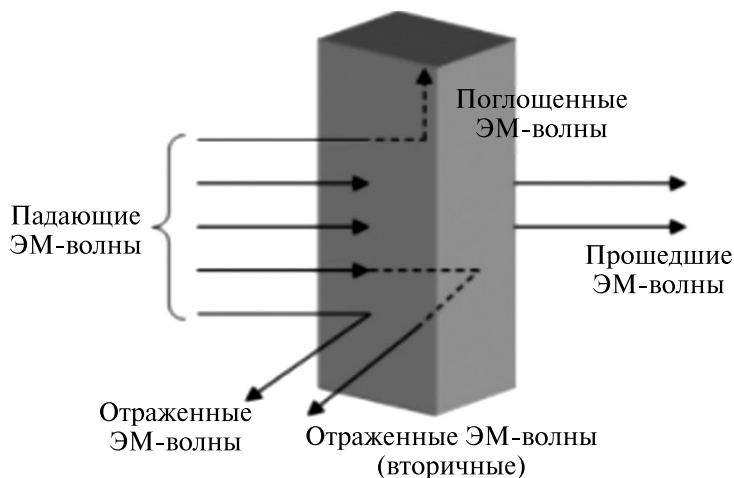


Рис. 4. Схема взаимодействия ЭМ-волн с экранирующим материалом

В работе эффективность экранирования электромагнитных помех полученных материалов оценивали в диапазоне от 9 до 11 ГГц на образцах малой толщины – 1,5 мм. На рис. 5 представлены зависимости $EMI SE$ от содержания добавок для композитов, наполненных углеродными нано-трубками в отсутствие и совместно с GNP. Композиты, наполненные только MCNT, начинают экранировать радиоизлучение, когда количество нанотрубок в них превышает 0,05 масс. %. Величина $EMI SE$ значительно возрастает с увеличением содержания MCNT до 1 масс. %. При дальнейшем увеличении количества MCNT рост величины $EMI SE$ замедляется. При наполнении композита до 2 масс. % MCNT величина $EMI SE$ составляет ≈ 14 дБ на частоте 9,25 ГГц (см. рис. 5). Следует отметить, что приготовление качественных образцов с большим содержанием углеродных нанотрубок затруднительно из-за значительно возрастающей вязкости эпоксидной дисперсии. Поэтому при необходимости повышения эффективности экранирования ЭИ следует увеличивать толщину композитного слоя.

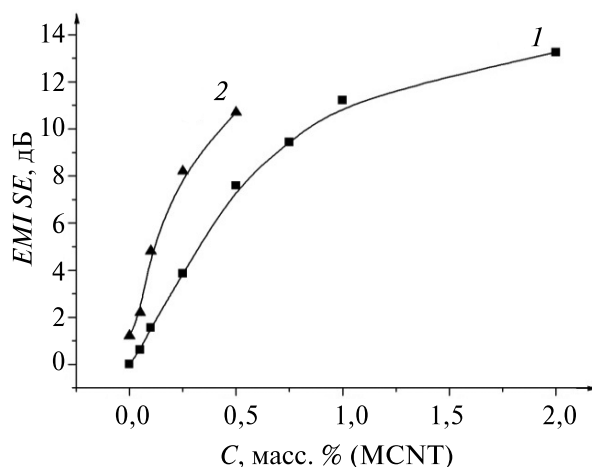


Рис. 5. Зависимость $EMI SE$ от концентрации MCNT в композитах в отсутствие GNP (1) и совместно с 5 масс. % GNP (2) при 9,25 ГГц

Введение частиц графена (5 масс. %) в композит вызывает лишь небольшое увеличение $EMI SE$ относительно ненаполненного образца (см. рис. 5). В то же время добавление GNP совместно с MCNT в композит приводит к возрастанию величины $EMI SE$ относительно величины, достигаемой в случае композитов, наполненных этими добавками по отдельности. Как было показано ранее, добавление GNP в композит с MCNT не повышает его электропроводности. Это может быть связано с тем, что наночастицы графена не участвуют в формировании проводящей сетки в полимерной матрице, но при этом образуют вместе с MCNT локальные кластеры, которые улучшают эффективность защиты композитов от электромагнитных помех.

Механические свойства композитов. Зависимость предела прочности на разрыв композитов, наполненных MCNT и GNP, от количества введенных добавок представлена на рис. 6. Для ненаполненного эпоксидного образца предел прочности на разрыв составляет 70 МПа. Это значение заметно уменьшается с увеличением количества вводимых MCNT. Углеродные нанотрубки, формируя проводящую сеть в эпоксидной матрице, создают локальные микронапряжения, которые вызывают механическое разрушение композита под действием приложенной силы. Величина локальных микронапряжений растет с увеличением содержания MCNT. Введение наночастиц графена до 1 масс. % не оказывает заметного влияния на предел прочности композитов на основе эпоксидной смолы. Предел прочности композитов, включающих MCNT и GNP, отличается незначительно от свойств композитов, наполненных MCNT без GNP (см. рис. 6).

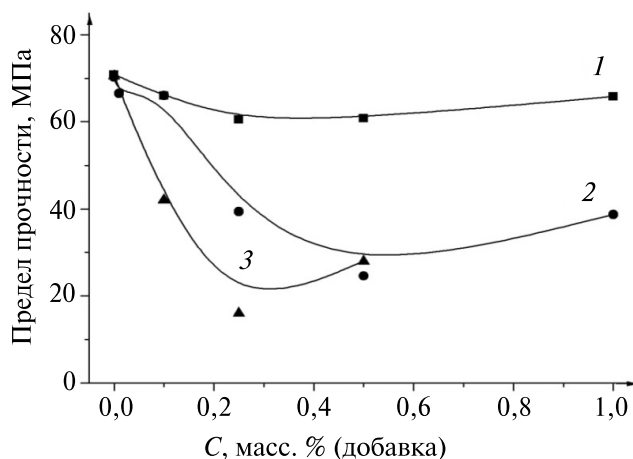


Рис. 6. Зависимость предела прочности композитов от концентрации индивидуальных добавок GNP (1), MCNT (2) и композита с 5 масс. % GNP от концентрации MCNT (3)

Таким образом, варьируя содержание добавок MCNT и GNP, возможно получение композитов, характеризующихся различным электрическим сопротивлением и эффективностью экранирования электромагнитного излучения в радиодиапазоне, и сохранение прочности композитов, требуемой для конкретных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены эпоксидные композиты, наполненные многостенными углеродными нанотрубками и частицами графена. Разработанная методика введения углеродсодержащих добавок, включающая их предварительное диспергирование в гексане с последующим межфазным переводом в эпоксидную смолу,

позволяет равномерно распределять добавки в эпоксидной матрице. Установлено, что введение 2 масс. % углеродных нанотрубок в эпоксидную матрицу повышает электропроводность композита до 4 См/м. Перколяционный порог для такого композита составляет 0,013 масс. % МСНТ. При возрастании электропроводности композита пропорционально повышается эффективность экранирования электромагнитного излучения в радиодиапазоне, достигая 14 дБ (9,25 ГГц) при введении 2 масс. % МСНТ.

Введение частиц графена в композиты эпоксидная матрица – углеродные нанотрубки незначительно влияет на их проводимость и механические свойства. При добавлении частиц графена к композитам, содержащим углеродные нанотрубки, эффективность экранирования электромагнитного излучения повышается, не оказывая значительного влияния на предел прочности композита.

Работа выполнена в рамках НИР 2.1.04.02 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», 2021–2025. This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement № 777810.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Lubineau G., Rahaman A.* A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements // *Carbon*. 2012. Vol. 50, № 7. P. 2377–2395.
2. *Bauhofer W., Kovacs J. Z.* A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* 2009. Vol. 69, № 10. P. 1486–1498.
3. *Banerjee P., Bhattacharjee Y., Bose S.* Lightweight epoxy-based composites for EMI Shielding Applications // *J. Electron. Mater.* 2020. Vol. 49, № 3. P. 1702–1720.
4. *Sprenger S.* Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 130. P. 1421–1428.
5. *Gantayat S., Rout D., Swain S. K.* Carbon nanomaterial-reinforced epoxy composites: a review // *Polymer. Plast. Tech. Eng.* 2018. Vol. 57, № 1. P. 1–16.
6. *Saba N., Jawaid M., Alothman O. Y.* [et al.]. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications // *J. Reinf. Plast. Compos.* 2016. Vol. 35, № 6. P. 447–470.
7. *Yuen S. M., Ma C. C. M., Wu H. H.* [et al.]. Preparation and thermal, electrical and morphological properties of multiwalled carbon nanotube and epoxy composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 103, № 2. P. 1272–1278.
8. *Liang J., Wang Y., Huang Y.* [et al.]. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites // *Carbon*. 2009. Vol. 47, № 3. P. 922–925.
9. *Reis J. M. L., Martins S. A., da Costa Mattos H. S.* Combination of temperature and electrical conductivity on semiconductor graphite/epoxy composites // *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 2020. Vol. 42, № 8. P. 1–5.
10. *Lisunova M. O., Mamunya Y. P., Lebovka N. I., Melezhyk A. V.* Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene / multi-walled carbon nanotubes composites // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43, № 3. P. 949–958.

11. *Moisala A., Li Q., Kinloch I. A., Windle A. H.* Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites // *Compos. Sci. Technol.* 2006. Vol. 66, № 10. P. 1285–1288.
12. *Wang F., Drzal L. T., Qin Y., Huang Z.* Processing and characterization of high content multilayer grapheme / epoxy composites with high electrical conductivity // *Polym. Compos.* 2016. Vol. 37, № 9. P. 2897–2906.
13. *Allaoui A., Bai S., Cheng H. M., Bai J. B.* Mechanical and electrical properties of a MWNT / epoxy composite // *Compos. Sci. Technol.* 2002. Vol. 62, № 15. P. 1993–1998.
14. *Montazeri A., Khavandi A., Javadpour J., Tcharkhtchi A.* Viscoelastic properties of MWNT / epoxy composites using two different using cycles // *Mater. Des.* 2010. Vol. 31, № 7. P. 3383–3388.
15. *Zhang W., Dehghani-Sanij A. A., Blackburn R. S.* Carbon based conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, № 10. P. 3408–3418.
16. *Nayak L., Khastgir D., Chaki T. K.* A mechanistic study on electromagnetic shielding effectiveness of polysulfone / carbon nanofibers nanocomposites // *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48, № 4. P. 1492–1502.
17. *Theilmann P., Yun D. J., Asbeck P., Park S. H.* Superior electromagnetic interference shielding and dielectric properties of carbon nanotube composites through the use of high aspect ratio CNTs and three-roll milling // *Org. Electron.* 2013. Vol. 14, № 6. P. 1531–1537.

Поступила в редакцию 19.07.2021