

УДК 538.62, 548:537.611.46

А.О. ПЛЮЩ¹, О.Г. ПОДДУБСКАЯ¹, П.П. КУЖИР¹, С.А. МАКСИМЕНКО¹, Т. ИВАНОВА²,
Р. МЕРИЙ МЕРИ², Ю. БИТЕНИЕКС², Я. ЗИЦАНС², В.И. СУСЛЯЕВ³, М.А. ПЛЕТНЕВ⁴

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ОТКЛИКА КОМПОЗИТОВ ПВА/МУНТ И СТИРОЛ-АКРИЛОВЫЙ СОПОЛИМЕР/МУНТ *

Рассматривается электромагнитный отклик полимерных композитов с различной концентрацией многостенных углеродных нанотрубок в радиочастотном (20 Гц – 1 МГц) и микроволновом (26–36 ГГц) диапазонах. В качестве матрицы использовались широко доступные полимерные материалы, такие, как латекс ПВА (поливинилацетат) и стирол-акриловый сополимер. Из анализа полученных экспериментальных данных было показано, что в приложениях, связанных с электромагнитной экранировкой, предпочтительно использовать стирол-акриловый сополимер, так как применение данного типа матрицы позволяет снизить порог перколяции в таких композитах и, как следствие, достичь необходимый уровень экранировки при меньшей концентрации наполнителя, при этом уникальные свойства выбранного полимера позволяют расширить область применения новых материалов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, композитные материалы, электромагнитный отклик, электромагнитная экранировка.

Введение

Уникальные свойства полимерных композитов, такие, как химическая стойкость, температурная стабильность, высокая прочность и при этом поразительная гибкость, легкость и их доступность, делают их одними из наиболее перспективных функциональных материалов. Разработка методики и создания новых, дешевых покрытий поглощающих или отражающих электромагнитное излучение в широком диапазоне частот [1–11] является одним из быстро развивающихся направлений. При этом наиболее часто такие материалы представляют собой композиты с различными проводящими включениями, что позволяет, с одной стороны, сохранить уникальные свойства полимерной матрицы, а с другой стороны, варьируя форму, проводимость и концентрацию частиц наполнителя, получить необходимый электромагнитный отклик в исследуемом частотном диапазоне.

В качестве наполнителей традиционно выступали различные металлические частицы, однако хорошей и, что не менее важно, более дешевой альтернативой в последнее десятилетие рассматриваются различные нанокремниевые материалы, такие, как углеродные нанотрубки (УНТ) [3, 4], фуллерены и луковичные структуры углерода [1, 5], графеновые чешуйки [2] и различные графитоподобные частицы [9]. При этом следует отметить, как это было уже продемонстрировано в работах, посвященных данной тематике, более высокий уровень электромагнитной экранировки может быть достигнут, если в качестве проводящих включений использовать УНТ, что, прежде всего, связано с геометрией рассматриваемых частиц (соотношения диаметра к длине). Так, в работах [6–8] было показано, что полимерные покрытия толщиной до 1 мм, в которых в качестве матрицы использовалась эпоксидная смола, а в качестве наполнителя – УНТ с концентрацией до 2 вес. %, демонстрируют высокий уровень электромагнитной экранировки (~ 6 дБ), при этом не ухудшая механические и температурные свойства исходного полимера. Следует отметить, что это значение сильно зависит как от геометрических свойств УНТ, так и от их дополнительной обработки (химической функционализации поверхности, времени ультразвуковой обработки и т.д.) [8].

Немаловажным фактором при создании композитов является правильный выбор используемой полимерной матрицы, так как это является еще одним определяющим параметром, влияющим на степень диспергации УНТ и их последующую агломерацию в течение времени полимеризации матрицы и, как следствие, на результирующий электромагнитный отклик. Как это уже было отме-

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 14.577.21.0141 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.», а также в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

чено, наиболее часто при создании композитов в качестве матрицы используется эпоксидная смола, полистирол, полиуретан, полиметилметакрилат и др.

Данная работа является своеобразным продолжением наших предыдущих работ по разработке материалов с контролируемым электромагнитным откликом. В работе рассматриваются полимерные композиты с многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). В качестве матрицы были выбраны доступные и широко используемые материалы, такие, как ПВА (поливинилацетат) и стирол-акриловый сополимер (SAC). Важно отметить, что SAC широко применяется для защиты поверхностей в строительстве и других областях благодаря водонепроницаемости и устойчивости к различным агрессивным воздействиям. Однако информации об его применении в качестве матрицы для композитов в области электромагнитной экранировки крайне мало, что является дополнительным стимулом для дальнейших исследований.

Методика синтеза композиционных материалов и методы их исследования

Многослойные углеродные нанотрубки были получены методом CVD (Baytubes[®] C 150P, Bayer Material Science AG, Germany) и в соответствии с информацией производителя имеют следующие характеристики: насыпная плотность 130–150 кг/м³; длина > 1 мкм; внешний диаметр (11±3) нм; внутренний диаметр (4±2) нм; степень очистки составляет порядка 95 %; размер исходных агломератов 0.1–1 мм [12].

В качестве полимерных матриц при изготовлении композитных материалов использовался латекс ПВА марки Finndisp и SAC (FINNDISP A 10). Методика приготовления полимерных композитных материалов с разной концентрацией МУНТ в деталях рассмотрена в работах [10, 11], поэтому только вкратце остановимся на основных этапах. Исходные УНТ сначала в течение 30 мин диспергировались в 1 %-м растворе SDS (додецилсульфат натрия) с использованием ультразвукового диспергатора, после чего полученную дисперсию смешивали с соответствующим количеством водной суспензии полимера. Использование данного типа поверхностно-активного вещества позволяет эффективно разбить большие агломераты и стабилизировать полученную суспензию [13, 14]. Подготовленная таким образом суспензия отливалась в чашку Петри и сушилась при комнатной температуре в течение нескольких дней. Для улучшения свойств матрицы и качества распределения трубок образцы дополнительно подвергались тепловой обработке. Однородность распределения трубок в полимерной матрице контролировалась методами сканирующей электронной спектроскопии. В работе исследовались композиционные материалы с концентрацией МУНТ $x = 0.05, 0.1, 0.5, 1$ и 2 вес. %.

В низкочастотном диапазоне (20 Гц – 1 МГц) диэлектрическая проницаемость исследуемых образцов (частотная зависимость) измерялась с помощью емкостного моста HP4284A. Образец в форме диска диаметром 10 мм помещался в специально подготовленную ячейку (коаксиальную линию с внутренним проводником и проводящим тонким щупом), которая, в свою очередь, калибровалась при аналогичном межэлектродном зазоре для коренного расчета диэлектрической проницаемости.

В микроволновом частотном диапазоне (26–37.5 ГГц, Ka-диапазон) измерение электромагнитного отклика исследуемых образцов проводилось волноводным методом с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВ) и ослабления P2-408 P (VSWR and Transmission Loss Meter R2-408R), предназначенного для измерения модуля коэффициентов отражения и передачи (S_{11}, S_{21} соответственно), КСВ и ослабления волноводных СВЧ-устройств в сечении волновода 7.2×3.4 мм². Согласно методике измерения, образец в форме плоскопараллельной пластинки (7.2×3.4×0.4 мм) помещался в сечение волновода перпендикулярно направлению распространения излучения. Детали методики восстановления комплексной величины диэлектрической проницаемости из измеренных волноводным методом элементов матрицы рассеяния S_{11}, S_{21} рассматриваются в работе [15].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости полимерных композитов с различной концентрацией МУНТ, измеренные в радиочастотном диапазоне.

Анализируя полученные зависимости, можно сделать вывод, что проводимость чистой полимерной матрицы в низкочастотном диапазоне постепенно увеличивается с увеличением частоты.

Аналогичное поведение наблюдается для образцов с небольшой концентрацией наполнителя. Однако, начиная с концентрации ~ 0.5 вес. % для МУНТ/SAC и 2 вес. % МУНТ/ПВА, наблюдаются отклонения от частотной зависимости чистой матрицы. Такое отклонение связано с формированием проводящей сети внутри композита (перколяцией). Предельная концентрация, при которой можно говорить об эффекте перколяции, в литературе носит название порога перколяции и зависит от многих факторов. Так, сравнивая величину проводимости для композитов с МУНТ (рис. 1), но с разными типами матриц, можно сделать вывод, что порог перколяции для SAC-образцов меньше по сравнению с аналогичными ПВА-образцами, что, в свою очередь, может быть связано с лучшей дисперсией МУНТ.

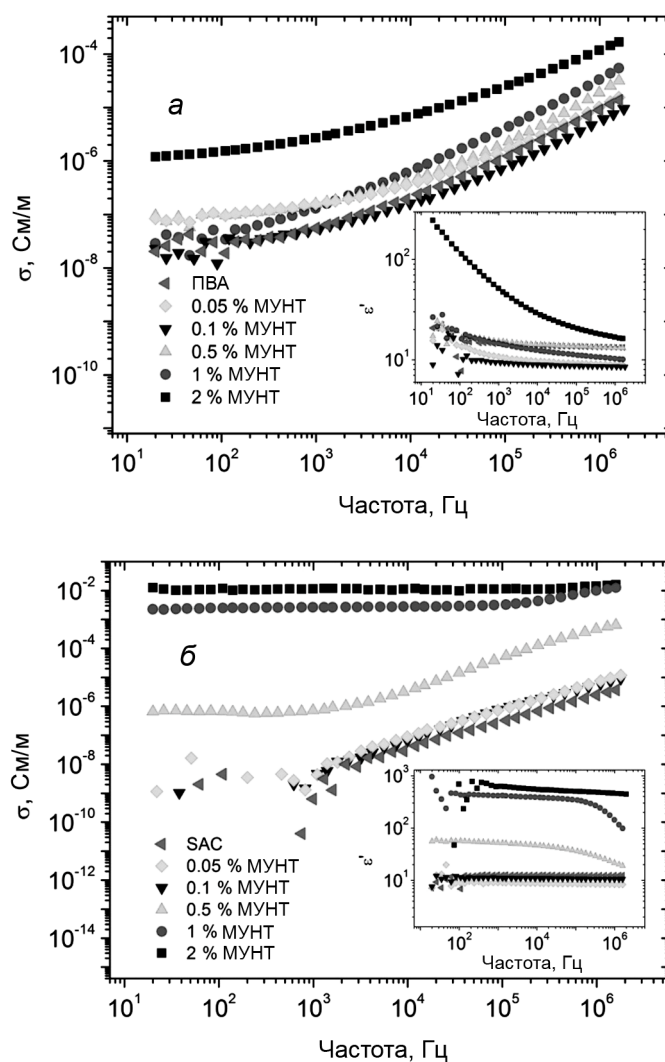


Рис. 1. Частотные зависимости проводимости полимерных композитов с различной концентрацией МУНТ: *a* – ПВА/МУНТ, *б* – SAC/МУНТ. На вставках представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости

На рис. 2 представлены частотные зависимости S -параметров для композитов с различной концентрацией x МУНТ.

Зависимость диэлектрической проницаемости исследуемых материалов в микроволновом частотном диапазоне от концентрации МУНТ представлена на рис. 3.

В микроволновом частотном диапазоне (рис. 2), в отличие от низкочастотного (рис. 1), не наблюдается существенной частотной зависимости электромагнитного отклика, поэтому дальнейший анализ будет проводиться только на одной частоте равной 30 ГГц (рис. 3). Независимо от типа выбранного углеродного наполнителя увеличение концентрации приводит к увеличению величины отражения (R) и поглощения (A), что, в свою очередь, приводит к уменьшению величины прохождения (T). Важно отметить, что, аналогично поведению на низких частотах, существенное

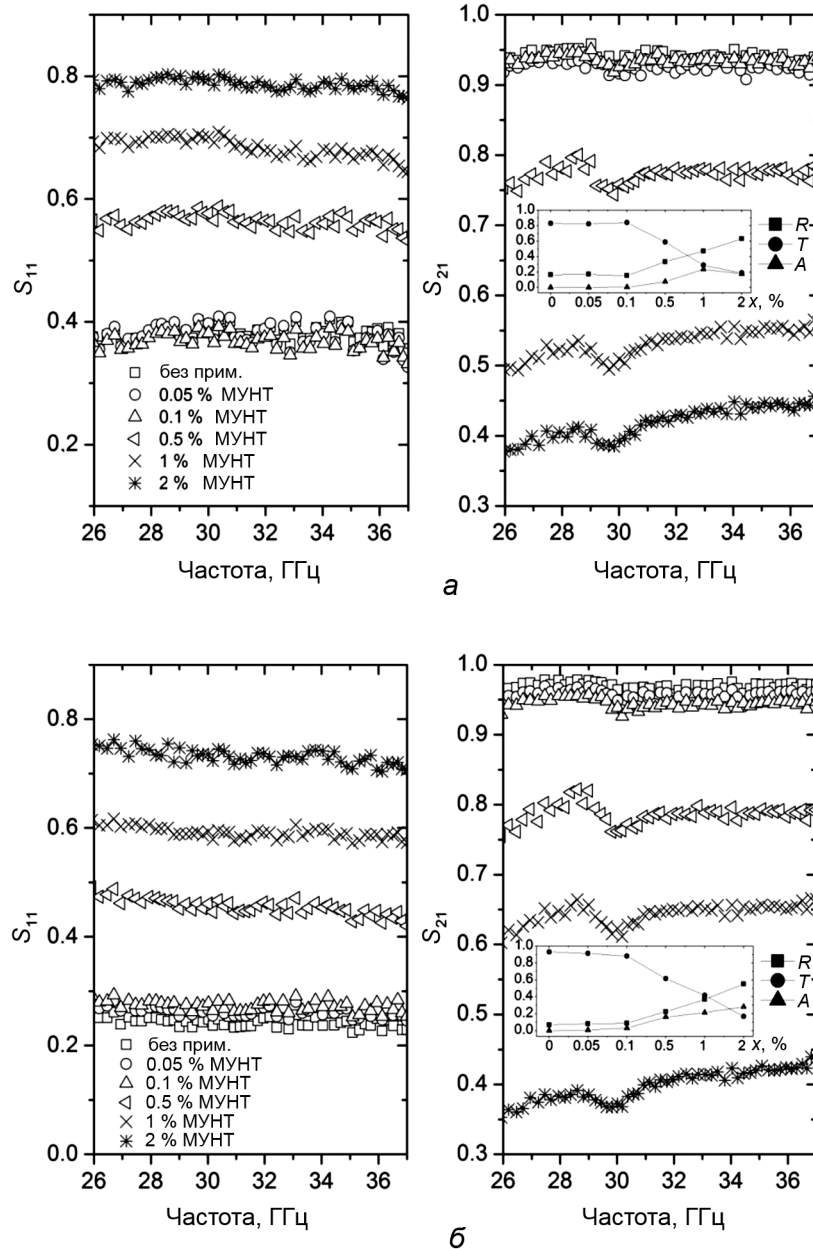


Рис. 2. Частотные зависимости S_{11} и S_{21} , полученные с использованием панорамного измерителя КСВ и ослабления Р2-408 Р: а – МУНТ/ПВА-композиты; б – МУНТ/SAC-композиты. На вставках представлены зависимости коэффициентов T ($T = S_{21}$), R ($R = S_{11}$) и A ($A = 1 - T - R$) от концентрации МУНТ на частоте 30 ГГц. Толщина исследуемых образцов составляла 0.4–0.5 мм

изменение величины $R/T/A$ наблюдается только при концентрациях, превышающих порог перколяции, что четко прослеживается для случая композитов с МУНТ. Электромагнитный отклик композитов с концентрацией МУНТ менее 0.1 % аналогичен электромагнитному отклику чистой матрицы, однако дальнейшее увеличение массовой доли МУНТ приводит к практически линейному изменению рассматриваемых величин. Так, в микроволновом частотном диапазоне для композита ПВА/2 вес. % МУНТ величины T , R и A составляют 19, 63 и 18 % соответственно, а для композита SAC/2 вес. % МУНТ – 17, 55, 28 %, из чего можно сделать вывод, что для электромагнитных приложений матрица SAC является более подходящей. Данный вывод также хорошо согласуется с результатами, полученными в низкочастотном диапазоне.

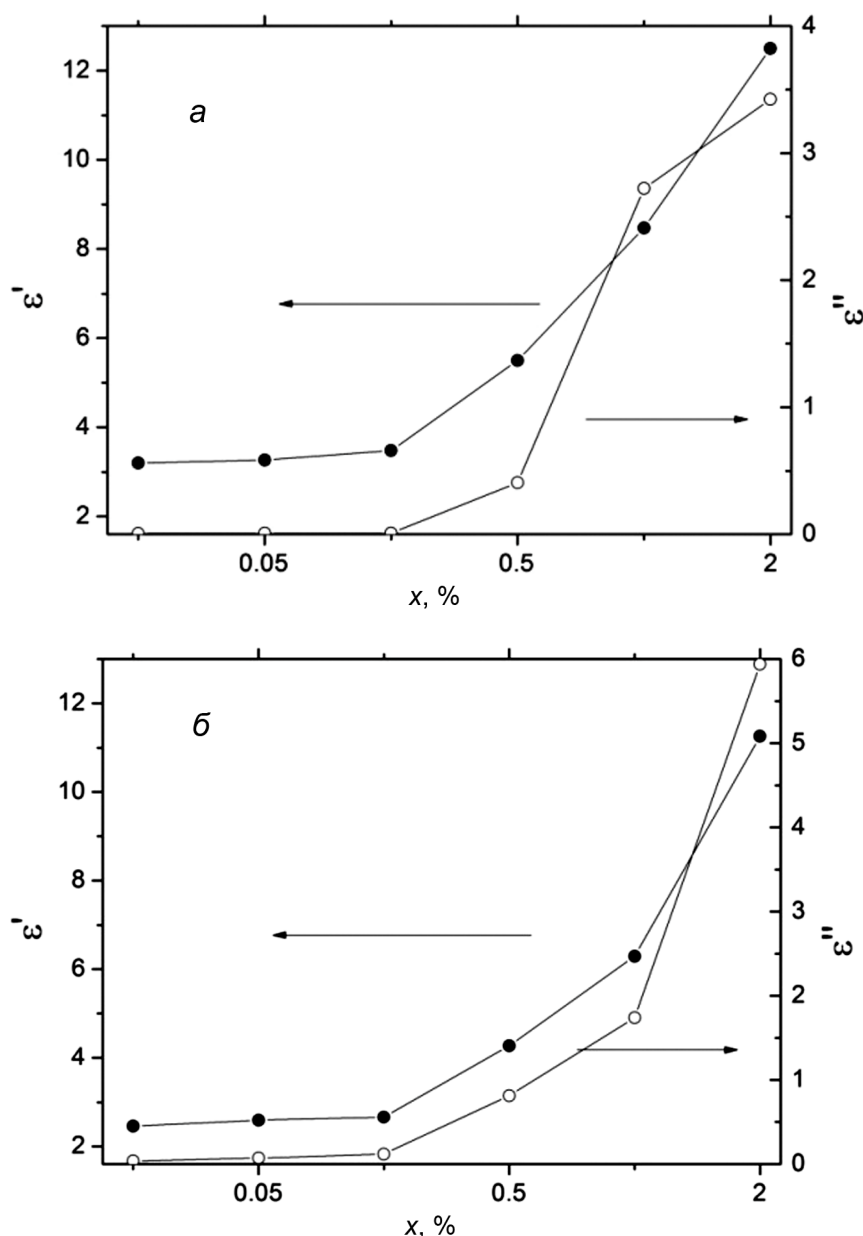


Рис. 3. Зависимость относительных действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости композитов от концентрации МУНТ: *a* – МУНТ/ПМА-композиты; *б* – МУНТ/САС-композиты

Заключение

В работе выполнен сравнительный анализ электромагнитного отклика в радиочастотном и микроволновом частотных диапазонах полимерных композитов на основе МУНТ и двух типов широко используемых полимерных матриц: ПВА и стирол-акриловый сополимер. Было показано, что использование в качестве матрицы стирол-акрилового сополимера приводит к меньшему порогу перколяции по сравнению с композитами на основе ПВА. Важно отметить, что при концентрации 2 вес. % МУНТ проводимость по постоянному току в случае САС-матрицы на несколько порядков больше (10^{-2} См/м) по сравнению с композитами на основе ПВА (10^{-6} См/м), что делает данный тип композитов предпочтительным при дальнейшем использовании. В микроволновом частотном диапазоне данный тип композитов также существенно выигрывает по сравнению с ранее рассмотренными материалами на основе эпоксидной смолы и полиметилметакрилата. Так, в зависимости от типа МУНТ и при той же весовой концентрации наполнителя величина мнимой части диэлектрической проницаемости таких материалов на основе эпоксидной смолы не превы-

шает 2, в то время как в случае SAC-материалов это значение увеличивается практически вдвое и тем самым приводит к росту вклада поглощения в общий уровень экранировки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилов Н.Н., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. и др. // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 2. – С. 68–72.
2. Yousefi N., Sun X., Lin X., et al. // Adv. Mater. – 2014. – V. 26. – P. 5480–5487.
3. Verma P., Saini P., and Choudhary V. // Mater. Design. – 2015. – V. 88. – P. 269–277.
4. Dragoman M., Grenier K., Dubuc D., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 153108.
5. Macutkevicius J., Banys J., Kuznetsov V., et al. // Phys. Status Solidi A. – 2013. – V. 210. – P. 2683–2688.
6. Paddubskaya A., Bychanok D., Plyushch A., et al. // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2012. – V. 7. – No. 1. – P. 81–86.
7. Kuzhir P., Paddubskaya A., Plyushch A., et al. // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 114. – P. 164304-1–164304-7.
8. Ivanov E., Kotsilkova R., Krusteva E., et al. // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. – 2011. – V. 49. – P. 431–442.
9. Kranauskaite I., Macutkevicius J., Kuzhir P., et al. // Phys. Status Solidi A. – 2014. – V. 211. – No. 7. – P. 1623–1633.
10. Maksimov R.D., Bitenieks J., Plume E., et al. // Mech. Composit. Mater. – 2010. – V. 46. – P. 345.
11. Merijs-Meri R., Zicans J., Ivanova T., et al. // Polymer Composite. – 2015. – V. 36. – No. 11. – P. 1048–1054.
12. Tessonnier J.-P., Rosenthal D., Hansen T.W., et al. // Carbon. – 2009. – V. 47. – No. 7. – P. 1779–1798.
13. Nam H.T., Choi Y.S., Jeong N., and Chung I.J. // Polymer. – 2005. – V. 46. – No. 17. – P. 6308–6315.
14. Strano M.S., Dyke C.A., Usrey M.L., et al. // Science. – 2003. – V. 301. – No. 5639. – P. 1519–1522.
15. Chen L.F., Ong C.K., Neo C.P., et al. Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization. – John Wiley & Sons, 2004.

¹ Научно-исследовательский институт ядерных проблем БГУ,
г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 22.10.15.

² Институт полимерных материалов, Рижский технический университет,
г. Рига, Латвия

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

⁴ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова,
г. Ижевск, Россия

Плющ Артем Олегович, мл. науч. сотр., e-mail: artyom.plyushch@gmail.com;

Поддубская Олеся Германовна, мл. науч. сотр., e-mail: paddubskaya@gmail.com;

Кужир Полина Павловна, к.ф.-м.н., зав. лаб. наноэлектромагнетизма, e-mail: polina.kuzhir@gmail.com;

Максименко Сергей Афанасьевич, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр., e-mail: sergey.maksimenko@gmail.com;

Иванова Татьяна, науч. сотр.;

Мерий Мери Рома, науч. сотр., e-mail: remo.meri@gmail.com;

Битениекс Юрий, науч. сотр., e-mail: Juris.Bitenieks@ktf.rtu.lv;

Зицанс Ян, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией, e-mail: zicans@ktf.rtu.lv;

Суслев Валентин Иванович, к.ф.-м.н., доцент, зав. лаб. терагерцовых исследований, e-mail: susl@mail.tsu.ru;

Плетнев Михаил Андреевич, д.х.н., директор центра, нач. управления по инновационной работе, e-mail: pletnevml@list.ru.