

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНОГО КОМПОЗИТУ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Мельник Л. І.

1. Вступ

Розвиток сучасної техніки пов'язаний зі створенням нових матеріалів з заданими властивостями. Одним із шляхів вирішення цього завдання є отримання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Однак вони повинні мати строго регламентовані фізико-механічні характеристики, такі як: висока ударна міцність, низька водопроникність, відповідні тепло- і електропровідність і при цьому зберігати герметичність і гарну адгезію. Для отримання необхідних характеристик використовують полімерні композиційні матеріали з наповнювачами різної природи.

В даний час епоксидні олігомери є одними з найпоширеніших зв'язуючих. Завдяки комплексу цінних властивостей епоксидних смол – чудовій адгезії, добрим фізико-механічним властивостям, мінімальній усадці, – низький рівень внутрішніх напружень [1]. Основною областю застосування епоксидних смол є герметизуючі та ремонтні матеріали, захисні покриття.

Серед неорганічних тонко- і середньодисперсних наповнювачів досить широкого поширення набули вуглецеві наповнювачі. Ці матеріали викликають зацікавленість через те, що мають багато властивостей металів (високі електропровідність та теплопровідність) та такі характеристики, як низька питома вага, корозійна стійкість, інертність по відношенню до багатьох хімічних речовин [2].

Особливе місце серед вуглеграфітових матеріалів займає терморозширений графіт, отриманий шляхом глибокої термохімічної обробки природного дисперсного графіту. Терморозширений графіт (ТРГ) – специфічний матеріал, який успадкував від графіту високу стійкість до температурної та хімічної дії та придбав додаткові властивості гнучкості та міцності на стиск і розтяг [3]. Ці властивості роблять його чудовим матеріалом.

В останні десятиліття одним з найбільш перспективних підходів є введення в епоксидні смоли наномодифікаторів – вуглецевих нанотрубок, наноалмазів [4]. Прикладний інтерес пояснюється значним поліпшенням ряду механічних, теплофізичних та інших властивостей епоксидних олігомерів, наповнених невеликою кількістю (до 2 мас. %) наночасток.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктами дослідження в даній роботі виступали епоксидні композиційні матеріали з різними видами вуглецевого наповнювача. Технологічний процес виготовлення епоксидних композицій проводився у відповідності до технологічного режиму (табл. 1).

Таблиця 1

Норми технологічного режиму виготовлення епоксидних композицій

| Стадії процесу | Параметри |
|---|------------------------------------|
| I. Підготовка наповнювача: Ультразвукове подрібнення в ацетоні Час диспергування Частота ультразвуку | ≥ 2 год. 50 кГц |
| II. Підготовка композиції: Ультразвукове диспергування з епоксидною смолою Час диспергування Частота ультразвуку В'язкість епоксидного лаку за ВЗ-4 | ≥ 5 год. 50 кГц 30–45 с |
| III. Отримання композиції Ультразвукове диспергування одержаної композиції з додаванням пластифікатору та отверджувача Час диспергування Частота ультразвуку | 0,5 год. 50 кГц |
| IV. Отвердження композиції Температура отвердження | 20 °С |

Об'ємні зразки для дослідження отримували прямою заливкою композиції у фторопластові форми, з послідуочим отвердженням у формах при звичайних умовах.

Одним з найбільш проблемних місць в технології виготовлення композиційних матеріалів є значна пористість досліджуваних вуглецевих наповнювачів. Тому ультразвукове подрібнення є одним з варіантів вирішення проблеми – одержання покриттів на основі дослідних систем.

3. Мета та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету визначити вплив багат шарових вуглецевих нанотрубок і терморозширеного графіту на електричні властивості епоксидного композиту.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

1. Дослідити основні фізико-хімічні властивості вуглецевих наповнювачів.
2. Визначити електропровідність епоксидних композитів з вуглецевими наповнювачами.
3. Дослідити діелектричні властивості епоксидних композитів з вуглецевими наповнювачами.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Електропровідні адгезиви використовуються в безлічі застосувань для прикріплення до підкладки голих матриць і інших електронних компонентів, таких як резистори або конденсатори. Наприклад, свинцеві рамки, друковані

плати (гнучка електроніка), керамічні підкладки (LTCC) або ДСВ і т. д. Такі пристрої, наприклад, використовуються для зв'язку (наприклад, мобільні телефони, планшети, комп'ютер), перетворення потужності (наприклад, силові електронні модулі), освітлення (наприклад, світлодіоди) і т. ін. У цих цілях існує ряд вимог до електропровідного клею. Він повинен бути механічно сумісний і високопровідний. Потрібен мати низькі температури обробки і сумісність з широким спектром підкладок. Інші вимоги включають еластичність і гнучкість, біосумісність, стабільні фізичні і хімічні властивості, хорошу температурну стабільність, низьку ціну і так далі.

Проте, основною вимогою, очевидно, є низький питомий електричний опір матеріалу і хороший контакт з підкладкою і електронними компонентами [5].

Незважаючи на електропровідність, в деяких застосуваннях також важлива теплопровідність, особливо якщо матеріал використовується для зв'язування, наприклад, тепловодів з електронними компонентами. Хоча деякі з відомих адгезивів мають гарну об'ємну теплопровідність, вони показують обмежену теплопровідність при використанні. Вважається, що деякі з цих проблем пов'язані з недостатнім контактом між електропровідним адгезивом і електронним компонентом або підкладкою.

Зустрічаються дослідження епоксидних композицій з підвищеною термостійкістю з використанням в якості наповнювача нітриду бору з попередньою обробкою його поверхні силоксановими модифікаторами [6–9].

Хоча існує цілий ряд різних електропровідних адгезивів, все ще існує потреба в електропровідних клеях з покращеними властивостями. Отверджені епоксидні смоли мають мікрогетерогенну структуру глобулярного типу, причому формування структури спостерігається вже в рідкій фазі на початкових стадіях отвердження. Структури інших типів в епоксидних полімерах не виявлені [10]. Глобули в епоксидних смолах складаються з більш щільної речовини, ніж навколишня їх матриця. Розмір глобулярних часток (порядку 10^3 А) залежить від складу композиції, типу отверджувача і умов отвердження (з підвищенням температури розмір часток зменшується). Наявність глобул в епоксидних системах може бути пов'язана з гетерогенністю процесу отвердження. У міру зменшення розміру глобул зростає електрична міцність полімеру, зменшується його щільність. Зі зменшенням відстані між вузлами сітки зростають температура склування, міцність при стисканні, хімічна термостійкість, але при цьому зазвичай збільшується і крихкість полімеру [11].

Важливішою характеристикою наповнювачів є їх морфологія і питома поверхня, від якої залежить ефективність взаємодії з полімерною матрицею [6]. Це особливо важливо в тому випадку, коли полімерні матеріали піддаються обробці поверхнево-активними речовинами (ПАР), модифікаторами та пластифікаторами чи отверджувачами.

Серед неорганічних тонко- і середньодисперсних наповнювачів найбільше поширення отримали вуглецеві наповнювачі, крейда, каолін, природний діоксид кремнію тощо [12].

Вуглець не належить до найпоширеніших у природі елементів – із загального числа атомів земної кори на його частку припадає лише 0,14 %. Однак цей

елемент є основою будови всього тваринного і рослинного світу. Тому серед хімічних елементів вуглець займає особливе місце.

В останні роки розповсюдження знайшли нові форми вуглецевих наповнювачів – вуглецеві нанотрубки (ВНТ), алмазні нанопорошки, які мають власну атомну структуру, розміри, морфологію та виявляють широке розмаїття фізико-хімічних властивостей.

Вуглецеві нанотрубки – циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів, що складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються зазвичай напівсферичною голівкою [13]. Вуглецеві нанотрубки – це штучно отримана структура, що являє собою сукупність атомів у вигляді трубок з порожниною всередині довжиною до 100 нм і діаметром 1–2 нм. Трубочата форма має три контактні поверхні: зовнішню, внутрішню поверхні та кінці трубок [14].

ВНТ не лише міцні, але й гнучкі, і нагадують своєю поведінкою не крихкі соломинки, а жорсткі еластичні трубки. При механічному навантаженні, яке перевищує критичне, при дії тепла і випромінювання вони не рвуться та не ламаються, а просто перебудовуються, «самолікуються». Це пов'язано з тим, що при сильній деформації гексагональної структури утворюється дефект у вигляді конденсованої пари п'ятичленного чи семичленного циклу. Такі дефекти, переміщуючись по поверхні, перегруповують атоми. Саме таким чином реставрується первинна форма поверхні нанотрубки [15].

ТРГ займає особливе місце серед інших форм графіту [16]. Це обумовлено особливостями кристалічної структури і морфологією його частинок. Відмінними властивостями терморозширеного графіту є червоподібна форма частинок.

Терморозширення природного графіту призводить до зменшення насипної густини в десятки разів, а отже до збільшення загальної пористості та питомої ефективної поверхні, що призводить до збільшення міцності епоксидного композиту. А введення вуглецевих нанотрубок забезпечує збільшення міцності на 50–80 %. Навіть при малих концентраціях (до 1 %) спостерігається збільшення міцності, пружності, термостабільності та інших властивостей композицій [16]. Велика поверхнева енергія призводить до агрегації (злипання) наночастинок. Проблема введення наночастинок в матрицю полімеру на сьогодні остаточно не вирішена. Для досягнення максимального позитивного ефекту від модифікації необхідно, насамперед, забезпечити рівномірний розподіл часток в полімерній матриці і розбити агрегати частинок, які утворилися при суміщенні компонентів. В якості методу підвищення рівномірності розподілу часток і диспергування агрегатів часто використовують ультразвукову обробку композиції [17].

При обробці композиції ультразвуком (УЗ) необхідно враховувати два суперечливих фактора. З одного боку зростання потужності УЗ дозволяє більш ефективно розбивати агрегати частинок і рівномірно розподіляти частки в об'ємі, що позитивно позначається на характеристиках матеріалу. З іншого боку ультразвук впливає на структуру термореактивної матриці, і зростання його потужності, можливо, здатне призводити до деструкції окремих зв'язків. Для епоксидної композиції рекомендоване значення інтенсивності ультразвукових коливань складає 30 кВт/м².

ТРГ також має досить високу питому електропровідність (близько 10^5 (Ом·м)⁻¹), що дає можливість використовувати ТРГ в якості електропровідних наповнювачів при створенні електропровідних полімерних композитів [18].

Епоксидні композити з концентрацією ТРГ більше 2,5 мас. % є провідниками електричного струму. Слід зазначити, що епоксидні композити модифіковані ТРГ мають досить низькі пороги протікання (близько 3 мас. %) і перколяційний перехід відбувається в вузькому інтервалі концентрацій ТРГ.

Інтенсивний розвиток в області розробки нових електропровідних полімерних композицій з використанням нанодисперсних вуглецевих наповнювачів (нанотрубки, ультрадисперсні форми графіту, вуглецеві волокна та нитки) зумовлений широкими можливостями використання цих матеріалів. Не зважаючи на значний об'єм досліджень в даній області проблема до кінця не вивчена і потребує додаткових досліджень, тому тема є перспективною.

5. Методи дослідження

Об'єктами дослідження в даній роботі є епоксидні композиційні матеріали. В якості матриці вибрана епоксидна смола марки ЕД-22 (ГОСТ 10587-84), пластифікатор ДБФ (ГОСТ 8728-88), отверджувач ПЕПА (ТУ 2413-357-00203447-99). В якості вуглецевого наповнювача вибрані:

- багатощарові вуглецеві нанотрубки (ТУ У 24.1-03291669-009:2009);
- ТРГ, одержаний з графіту ГАК-2 за способом [19], чистий та після ультразвукового (УЗ) подрібнення в ацетоні з використанням ультразвукової ванни ВК-9050 (КНР) протягом 2 годин.

Поставлені задачі вирішувались з використанням основних положень композиційного матеріалознавства. Експериментальні дослідження по одержанню епоксидних композиційних матеріалів та оцінці їх електрофізичних властивостей виконані з використанням сучасних методів фізико-хімічних досліджень. Виміри електроопору проводилися чотиризондовим потенціометричним методом при постійній напрузі [3]. Визначення діелектричної проникності та діелектричних втрат проводили згідно ГОСТ 6433.4-71. Дослідження фізико-хімічних властивостей наповнювачів проводилось у відповідності до методик [20].

6. Результати досліджень

6.1. Дослідження основних фізико-хімічних властивостей вуглецевих наповнювачів

Структура і властивості наповнювача здійснюють вплив на властивості полімерної композиції, а зважаючи на значну розвинену поверхню вуглецевих наповнювачів доцільно було визначити їх фізичні властивості (табл. 2).

Таблиця 2

Фізичні властивості вуглецевих наповнювачів

| Параметри | ТРГ | ТРГ з УЗ подрібненням | ВНТ |
|---|-------|--------------------------|--------|
| Насипна густина, г/см ³ | 0,006 | 0,061 | 0,0431 |
| Істинна питома маса, г/см ³ | 0,550 | 1,243 | 0,267 |
| Загальна пористість, % | 94,35 | 44,26 | 70,46 |
| Питома ефективна поверхня, м ² /г: | | | |
| за повітропроникністю | 60,2 | 71,2 | 18,5 |
| по змочуванню водою | 43,1 | 27,6 | 132,9 |
| по змочуванню бензолом | 13,7 | 6,3 | 45,2 |

Дані наведені у табл. 2 свідчать про те, що ультразвукове подрібнення ТРГ призводить до збільшення на порядок насипної густини, збільшення у 2 рази істинної питомої маси, зменшення загальної пористості у 2 рази. Питома ефективна поверхня зростає:

- по змочуванню водою з 43,1 до 71,2;
- по змочуванню бензолом з 13,7 до 27,6 м²/г.

ВНТ і ТРГ значно краще змочуються бензолом (в 12–16 разів), ніж водою, що свідчить про високу гідрофобність та низький енергетичний стан їх поверхні.

Мала величина густини вуглецевих наповнювачів вказує на значну внутрішню пористість їх частинок. Інакше кажучи, переважна частка об'єму частинки наповнювача представлена порами.

Той факт, що пікнометрична густина вуглецевих наповнювачів набагато більша за її насипну густину, є незаперечним свідченням, що пори переважно відкриті. Велике значення питомої поверхні вуглецевих наповнювачів – наслідок того, що лінійні розміри пор набагато менші, ніж лінійні розміри частинки матеріалу, а стінки пор є тонкими в порівнянні з лінійним розміром пор. З метою оцінки загальної пористості вуглецевих наповнювачів проведено дослідження пікнометричної густини.

Структура ВНТ і ТРГ суттєво відрізняється як за розмірами і формою, так і щільністю упаковки, що впливає на їх електрофізичні властивості. Частинки ВНТ мають трубчасту форму (розмір часток ТРГ становить в середньому: зовнішній діаметр 10–40 нм, довжина кілька сотен нм). Частинки ТРГ мають черв'якоподібну (розмір часток ТРГ становить в середньому: довжина 4 мм, діаметр 0,3 мм). УЗ подрібненням отримуємо частинки із середнім розміром 15 мкм (середньодисперсний наповнювач). Наявність суттєвих відмінностей в структурі вуглецевих нанотрубок та терморозширених графітів досить відчутно впливає і на їх електрофізичні та механічні властивості. Встановлено, що питомий опір у напрямку, перпендикулярному вісі пресування для різних ТРГ при

кімнатній температурі може досягати $7,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, в той час як для вуглецевих нанотрубок цей показник складає $5,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.

Є принаймні три фактори, які можуть суттєво впливати на електричні властивості досліджуваних композицій: середньостатистичні розміри електропровідного кластера, кількість активних центрів на поверхні часток графітового наповнювача і вміст неелектропровідних включень.

Аналіз наведених результатів для ТРГ дозволяє вважати, що найбільш розвинену поверхню має ТРГ з УЗ подрібненням. Можна припустити, що під час утворення ТРГ (у процесі термообробки) на поверхні з'являються активні центри, що ймовірно пов'язано з дефектами структури та деформаціями кристалічної ґратки. Крім того, подальше ультразвукове подрібнення і змішування з епоксидною матрицею спричинюють руйнування часток ТРГ, при якому утворюються вільні радикали і енергетично активні поверхні. Подрібнення графіту і можливі деформації у базисній площині можуть збільшити кількість π -електронів, внаслідок чого збільшується адсорбційна активність часток ТРГ з УЗ подрібненням. Отже, подрібнення сприяє формуванню просторових структур у полімерній матриці і зростанню розмірів електропровідних кластерів.

6.2. Електропровідність епоксидних композитів з вуглецевими наповнювачами

Електрофізичні властивості ПКМ на основі вуглецевих наповнювачів композицій залежать від багатьох чинників [1]. Зважаючи на це, доцільно було дослідити вплив вмісту вуглецевого наповнювача на електричну провідність.

Електрофізичні характеристики ПКМ оцінювалися за зміною електроопору при кімнатній температурі. Параметри дослідних зразків для дослідження електропровідності склали в середньому $5 \times 5 \times 0,25$ см.

Результати дослідження електричного опору (табл. 3, 4) та залежності електричного опору від концентрації ВНТ і ТРГ представлені на рис. 1, 2.

Таблиця 3

Об'ємний електричний опір епоксидних композицій наповнених вуглецевими нанотрубками

| Вміст ВНТ, мас. % | 0 | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 |
|------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|------|
| Електричний опір, Ом·м | $5,37 \cdot 10^{14}$ | $8,13 \cdot 10^{12}$ | $4,36 \cdot 10^9$ | $6,60 \cdot 10^7$ | $1,51 \cdot 10^4$ | $2,29 \cdot 10^2$ | 18,62 | 0,28 |

Таблиця 4

Об'ємний електричний опір епоксидних композицій наповнених терморозширеним графітом ТРГ

| Вміст ТРГ, мас. % | 0 | 2,5 | 5 | 10 | 30 | 50 | 70 |
|------------------------|----------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Електричний опір, Ом·м | $5,37 \cdot 10^{14}$ | 1,39 | $7,90 \cdot 10^{-2}$ | $9,86 \cdot 10^{-3}$ | $9,05 \cdot 10^{-5}$ | $3,85 \cdot 10^{-5}$ | $3,22 \cdot 10^{-5}$ |

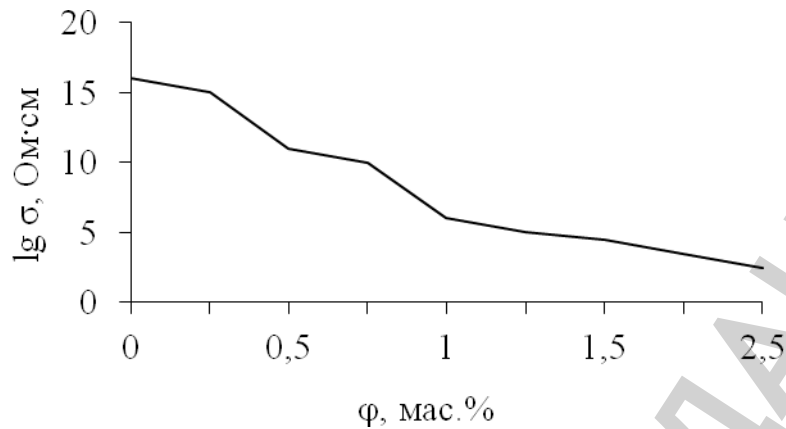


Рис. 1. Залежність логарифму об'ємного електричного опору від концентрації вуглецевих нанотрубок

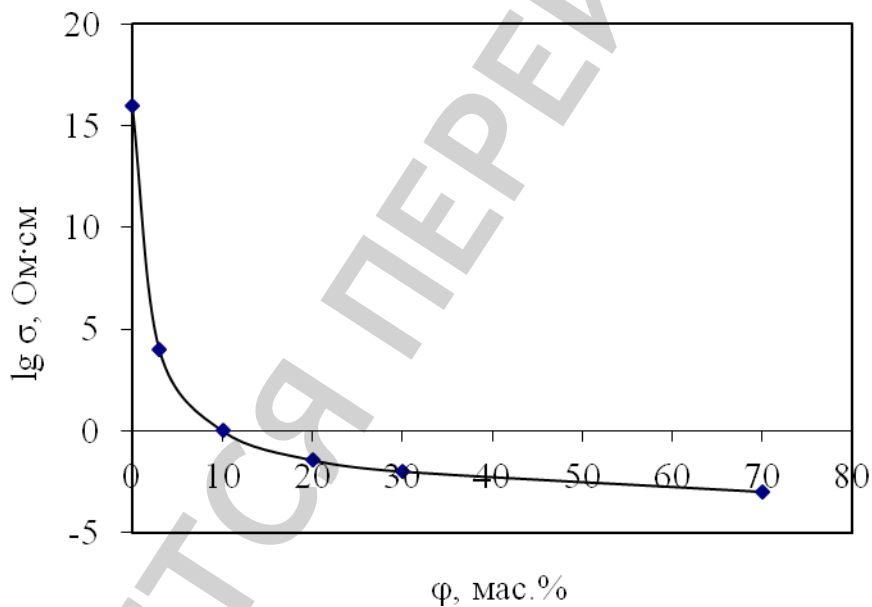


Рис. 2. Залежність логарифму об'ємного електричного опору від концентрації терморозширеного графіту

Показано, що зі збільшенням вмісту ВНТ, ТРГ електричний опір композитів зменшується, а це означає, що їх провідність збільшується.

Залежності логарифму електричного опору зразків ПКМ від концентрації вуглецевих наповнювачів мають степеновий вигляд, тому для їх опису доцільно скористатися теорією протікання (перколяції). Згідно з цією теорією, структура полімерних композитів з наповнювачем схильна до самоорганізації з утворенням кластерів. З точки зору теорії протікання система епоксидна смола – вуглецевий наповнювач подібна до моделі тривимірної сітки з електропровідними вузлами з частинок наповнювача та блокованими вузлами із частинок полімеру. При невеликому вмісті вуглецевого наповнювача, його частинки розповсюджуються в епоксидній матриці довільним чином і не утворюють сітку, яка проводить елект-

ричний струм. Зі збільшенням вмісту вуглецевого наповнювача, його частинки починають взаємодіяти одна з одною, кластери з'єднуються між собою утворюючи безперервний кластер, тобто сітку, яка пронизує об'єм композиту.

Поблизу порогу протікання спостерігається різке зменшення електроопору (так званий перколяційний перехід), тобто властивості композиту змінюються від ізолятора до провідника.

Епоксидні композити наповнені ВНТ мають дуже низькі пороги протікання і перколяційний перехід спостерігається при вмісті ВНТ близько 1 мас. %. Епоксидні композити наповнені ТРГ також мають досить низькі пороги протікання і перколяційний перехід відбувається у вузькому інтервалі концентрацій, при вмісті ТРГ близько 5 мас. %.

Якщо порівняти ці вуглецеві наповнювачі, то можна сказати, що ВНТ будуть кращим електропровідним наповнювачем, ніж ТРГ. Перколяційний перехід епоксидних композитів, наповнених ВНТ, відбувається в меншому інтервалі концентрацій, ніж для ТРГ. Але ВНТ мають один суттєвий недолік: введення ВНТ в епоксидні зв'язуючи в кількостях більше 2,5 мас. % буде недоцільним, оскільки при таких концентраціях знижуються фізико-механічні показники композитів, а собівартість збільшується. І тому все ж таки при використанні ТРГ у великих кількостях можна отримати епоксидні композиції з більшими значеннями електричної провідності.

6.3. Діелектричні властивості епоксидних композитів з вуглецевими наповнювачами

Епоксидна смола належить до полярних діелектриків. Особливістю діелектрика є здатність поляризуватись в електричному полі. Існує кілька механізмів поляризації діелектриків. Основними з них є орієнтаційна та електронна поляризації. У загальному випадку в діелектрику одночасно мають місце кілька механізмів поляризації, кількісною характеристикою яких є діелектрична проникність ϵ . Діелектрична проникність ϵ залежить від частоти зміни зовнішнього електричного поля. Це обумовлено тим, що усі процеси зміщення та орієнтації частинок діелектрика в змінному електричному полі будуть мати місце до тих пір, поки стала часу цих процесів буде менше півперіоду зміни зовнішнього поля. У реальних діелектриках може спостерігатись кілька дисперсій ϵ залежно від того, які види поляризації мають місце.

У епоксидних композиціях частинки вуглецевого наповнювача при прикладанні зовнішнього електричного струму стають макродиполями, наведений (індукований) дипольний момент яких змінюється в залежності від частоти змінного струму. При цьому відбувається міграційна (Максвелл-Вагнеровська) поляризація, яка супроводжується перетворенням частини електричної енергії в тепло внаслідок виникнення мікрострумів у частинках. Фізичною причиною появи міграційної поляризації є наявність в неоднорідних матеріалах об'ємних фаз з різною електропровідністю. Це призводить до збирання вільних носіїв заряду на межах більш провідної фази та створенню відповідних макродиполів. При внесенні неоднорідних матеріалів в електричне поле вільні електрони починають переміщатися в межах кожного включення, утворюючи поляризовані області.

Процеси встановлення і зняття міграційної поляризації порівняно повільні і можуть продовжуватися секунди, хвилини і навіть години. Дисперсія міграційної поляризації є найбільш низькочастотною і виявляє себе у частотному діапазоні 10^4 – 10^4 Гц. Наступними починають відключатись релаксаційні механізми поляризації, час встановлення яких 10^{-11} – 10^{-6} с. В останню чергу відключаються деформаційні види поляризації, із яких найбільш високочастотною є електронна пружна поляризація. Її дисперсія спостерігається на частотах 10^{13} – 10^{16} Гц.

Вплив частоти змінного струму на дійсну і уявну частину діелектричної проникності наведено на рис. 3, 4.

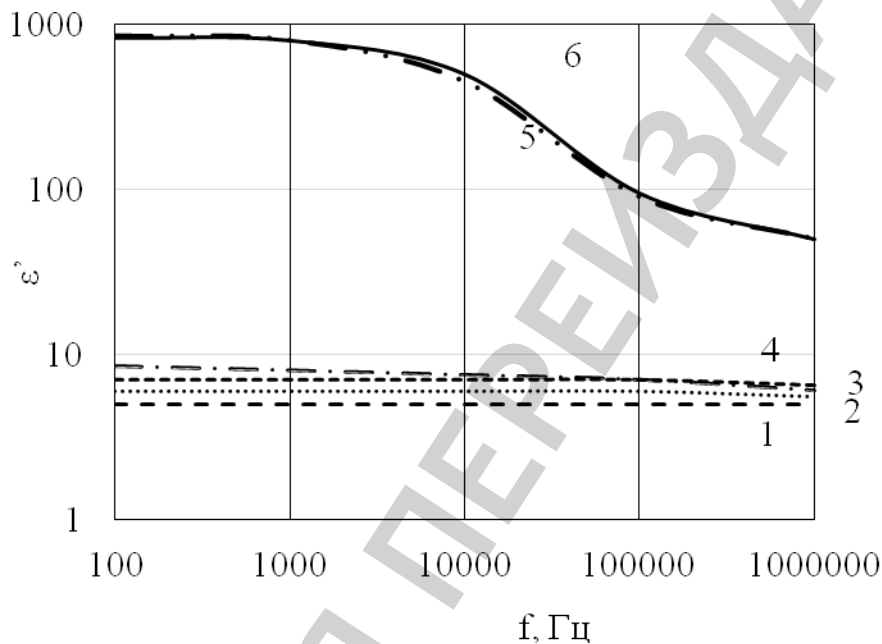


Рис. 3. Залежність дійсної частини діелектричної проникності ϵ' епоксидних композитів на основі вуглецевих нанотрубок від частоти змінного струму f при вмісті вуглецевих нанотрубок: 1 – 0 мас. %, 2 – 0,25 мас. %, 3 – 0,5 мас. %, 4 – 1 мас. %, 5 – 1,5 мас. %, 6 – 2 мас. %

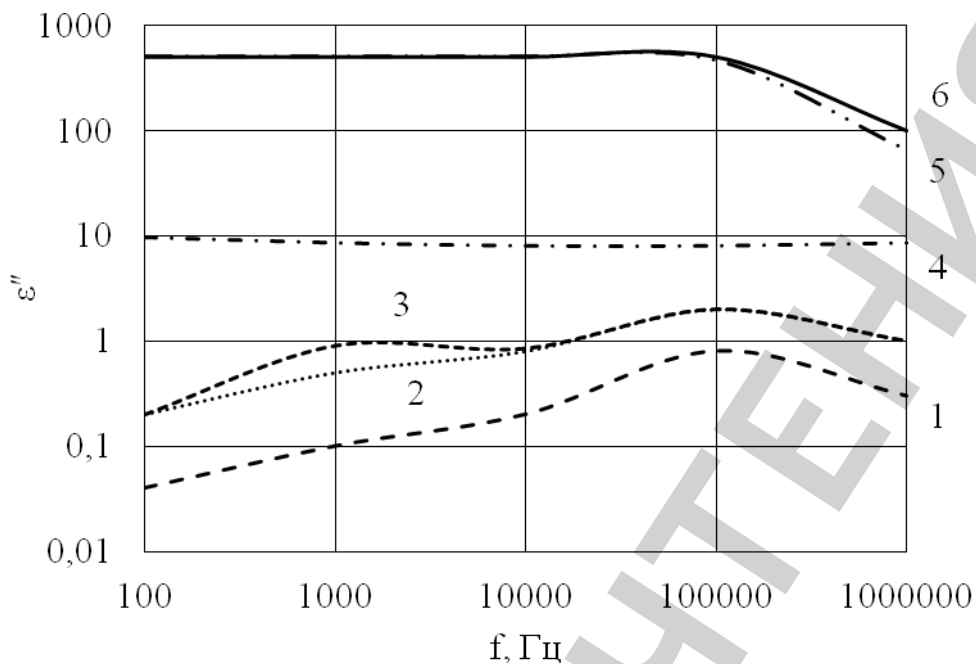


Рис. 4. Залежність уявної частини діелектричної проникності ϵ'' (діелектричних втрат) епоксидних композитів на основі вуглецевих нанотрубок від частоти змінного струму f при вмісті вуглецевих нанотрубок: 1 – 0 мас. %, 2 – 0,25 мас. %, 3 – 0,5 мас. %, 4 – 1 мас. %, 5 – 1,5 мас. %, 6 – 2 мас. %.

Розглядаючи діелектричну проникність епоксидних композитів на прикладі композиту на основі ВНТ спостерігаємо порушення монотонності в залежності від концентрації наповнювача (рис. 3). Можна припустити, що при малому вмісті ВНТ (до 0,5 мас. %) сітчаста структура композиту починає формуватися, розмір диполів ВНТ малий, діелектрична проникність зростає за рахунок орієнтаційної поляризації. Однак зі зростанням концентрації і через велику різницю в поверхневій енергії епоксидної смоли і нанотрубок структура композиту стає нестійкою і нанотрубки утворюють агломерати, поверхня яких менше, ніж сумарна поверхня складових їх нанотрубок. В результаті орієнтаційна поляризація зменшується. Подальше зростання діелектричної проникності зі збільшенням концентрації наповнювача в композиті пояснюється збільшенням кількості агломератів і пучків нанотрубок, що зменшує діелектричний прошарок між провідними структурами і призводить до зростання електричної ємності. При концентрації ВНТ 1 % спостерігаємо різке збільшення величини діелектричної проникності. Це можна пояснити тим, що при вмісті ВНТ близько 1 мас. % окремі кластери ВНТ з'єднуються в безперервну сітку і виникає можливість утворення струмопровідного ланцюжка, при цьому довжина макродиполів збільшується. Діелектрична проникність зростає за рахунок міграційної поляризації. Процес міграційної поляризації встановлюється дуже повільно і не встигає за зміною величини і напрямку електричного поля. Тому міграційна поляризація зменшується з ростом частоти і тому спостерігається збільшення діелектричних втрат (міграційних втрат).

Зі збільшенням частоти змінного струму до 10^5 Гц спостерігаємо збільшення діелектричних втрат орієнтаційної поляризації (рис. 4). Із збільшенням концентрації ВНТ роль орієнтаційної поляризації зменшується і діелектричні втрати майже не залежать від частоти змінного струму. Із збільшенням концентрації ВНТ збільшується неоднорідність композиції, переважають процеси міграційної поляризації, які встановлюються дуже повільно і спостерігається збільшення міграційних втрат.

Що стосується впливу виду та вмісту наповнювача на діелектричну проникність та діелектричні втрати дослідних композицій (рис. 5, 6), то можна відмітити, що системи мають подібні залежності.

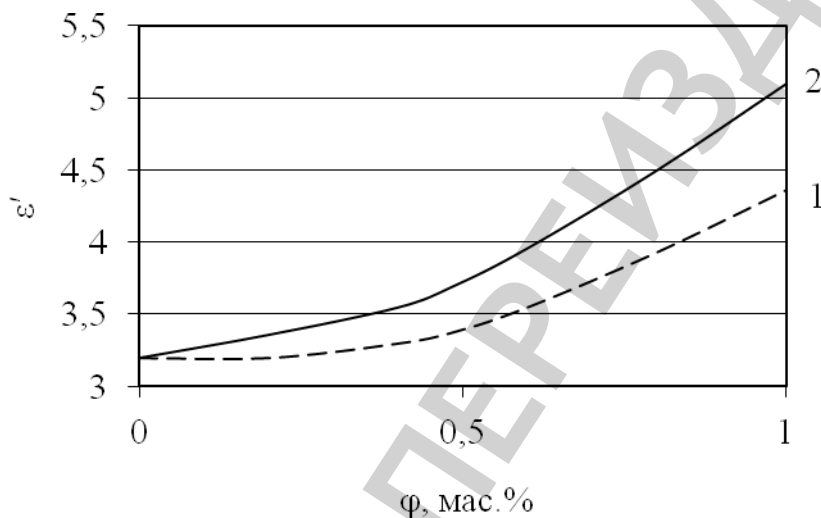


Рис. 5. Залежність дійсної частини діелектричної проникності ϵ' епоксидних композитів від концентрації вуглецевого наповнювача ϕ при частоті 10 кГц: 1 – з вмістом терморозширеного графіту, 2 – з вмістом вуглецевих нанотрубок

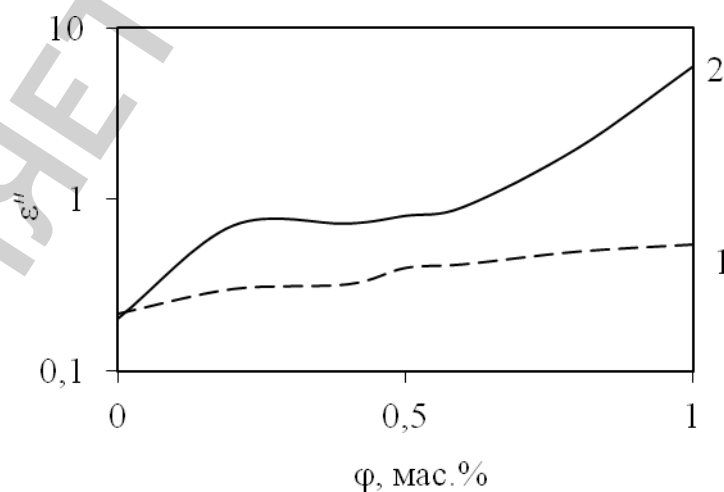


Рис. 6. Залежність уявної частини діелектричної проникності ϵ'' (діелектричних втрат) епоксидних композитів від концентрації вуглецевого наповнювача ϕ при частоті 10 кГц: 1 – з вмістом терморозширеного графіту, 2 – з вмістом вуглецевих нанотрубок

Слід відмітити, що інтенсивність залежності діелектричних втрат та діелектричної проникності дещо вища у систем на основі вуглецевих нанотрубок. Це можна пояснити тим, що при малих концентраціях у системах на основі ТРГ переважають процеси орієнтаційної поляризації.

7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. Використання ультразвуку в технології отримання композиційних матеріалів на основі епоксидних зв'язуючих та вуглецевих наповнювачів дасть змогу отримати струмопровідні покриття в тонкому шарі з дуже розвиненою поверхнею наповнювача. Це забезпечить струмопровідність при малих концентраціях наповнювача. Також використання саме епоксидного зв'язуючого в якості полімерної матриці забезпечить відмінні адгезійні властивості композиту.

Weaknesses. Використання ультразвукових технологій збільшує час приготування композиції, потребує додаткових витрат енергії та води.

Opportunities. В подальшому необхідно звернути увагу на механічні властивості дослідних систем, що дасть можливість використовувати розроблені системи і в якості вільних плівок.

Threats. Існують подібні системи на основі інших полімерних зв'язуючих, що можуть створити конкуренцію даній розробці, але саме використання епоксидної смоли забезпечить холодне отвердження виробу та відмінну адгезію. Використання ультразвуку руйнує структуру вуглецевого наповнювача, але в той же час питома поверхня залишається досить розвинутою.

8. Висновки

1. Проведено аналіз фізичних властивостей вуглецевих наповнювачів, який дозволяє вважати, що вуглецеві нанотрубки з найбільш розвиненою поверхнею сприяють формуванню просторових структур у полімерній матриці та зростанню розмірів електропровідних кластерів. Визначено, що значно краще (в 12–16 разів) змочуються ВНТ і ТРГ бензолом, ніж водою, що свідчить про високу гідрофобність та низький енергетичний стан їх поверхні.

2. Експериментально встановлено, що питомий опір в напрямку, перпендикулярному вісі формування зразків, що містять терморозширений графіт звичайний, і після ультразвукового подрібнення, при кімнатній температурі може досягати $7,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, а при застосуванні вуглецевих нанотрубок становить $5,1 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Перколяційний поріг для систем епоксидна смола – терморозширений графіт складає ~ 5 мас. %, а для систем епоксидна смола – вуглецеві нанотрубки ~ 1 мас. %.

3. Досліджено діелектричні властивості епоксидних композитів з вуглецевими наповнювачами. При концентрації ВНТ 1 % спостерігаємо різке збільшення діелектричної проникності дослідних систем. Зі збільшенням частоти змінного струму до 10^5 Гц спостерігаємо збільшення діелектричних втрат орієнтаційної поляризації.

Література

1. Тренисова, А. Л. Получение композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера и нанонаполнителей [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. Л. Тренисова. – Москва, 2009. – 16 с.
2. Мелешко, А. И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты [Текст] / А. И. Мелешко, С. П. Половников. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2007. – 192 с.
3. Мельник, Л. І. Закономірності формування і застосування термостійких струмопровідних силосанграфітових матеріалів [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Л. І. Мельник. – Київ, 2009. – 167 с.
4. Asai, K. Crystallization behavior of nano-composite based on poly(vinylidene fluoride) and organically modified layered titanate [Text] / K. Asai, M. Okamoto, K. Tashiro // Polymer. – 2008. – Vol. 49, № 19. – P. 4298–4306. doi:[10.1016/j.polymer.2008.07.037](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.037)
5. Epoxy resin-based electroconductive composition [Electronic resource]: WIPO Patent Application WO/2016/018191 / Hagedorn H.-W., Lower Y., Dickel T., Stenger K., Yong L. X., Teo K. W., Fritzsche S., Schafer M.; Assignee: Heraeus Deutschland GMBH&Co. Kg, Heraeus Materials Singapore Pte., Ltd. – Appl. № SG2015/000131, Filed June 19, 2015, Publ. February 04, 2016. – Available at: \www/URL: <http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Epoxy-resin-based-electroconductive-composition/WO2016018191A1.html>
6. Chung, S.-L. Thermal Conductivity of Epoxy Resin Composites Filled with Combustion Synthesized h-BN Particles [Text] / S.-L. Chung, J.-S. Lin // Molecules. – 2016. – Vol. 21, № 5. – P. 670. doi:[10.3390/molecules21050670](https://doi.org/10.3390/molecules21050670)
7. Gu, J. Thermal conductivity epoxy resin composites filled with boron nitride [Text] / J. Gu, Q. Zhang, J. Dang, C. Xie // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. – Vol. 23, № 6. – P. 1025–1028. doi:[10.1002/pat.2063](https://doi.org/10.1002/pat.2063)
8. Wattanakul, K. Effective surface treatments for enhancing the thermal conductivity of BN-filled epoxy composite [Text] / K. Wattanakul, H. Manuspiya, N. Yanumet // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 119, № 6. – P. 3234–3243. doi:[10.1002/app.32889](https://doi.org/10.1002/app.32889)
9. Kim, K. Fabrication of thermally conductive composite with surface modified boron nitride by epoxy wetting method [Text] / K. Kim, J. Kim // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40, № 4. – P. 5181–5189. doi:[10.1016/j.ceramint.2013.10.076](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.076)
10. Gladkikh, S. N. Heat-conducting adhesives based on modified epoxy resins [Text] / S. N. Gladkikh, L. I. Kuznetsova, L. I. Naumova, A. I. Vyalov // Polymer Science. Series D. – 2009. – Vol. 2, № 4. – P. 238–242. doi:[10.1134/s1995421209040108](https://doi.org/10.1134/s1995421209040108)
11. Shirshova, N. Composition as a Means To Control Morphology and Properties of Epoxy Based Dual-Phase Structural Electrolytes [Text] / N. Shirshova, A. Bismarck, E. S. Greenhalgh, P. Johansson, G. Kalinka, M. J. Marczewski, M. S. P. Shaffer, M. Wienrich // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118, № 49. – P. 28377–28387. doi:[10.1021/jp507952b](https://doi.org/10.1021/jp507952b)

12. Кац, Е. А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей [Текст] / Е. А. Кац. – М.: ЛКИ, 2008. – 296 с.
13. Дячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения [Текст] / П. Н. Дячков. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
14. Harris, P. J. F. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century [Text] / P. J. F. Harris. – Cambridge University Press, 1999. – 279 p. doi:[10.1017/cbo9780511605819](https://doi.org/10.1017/cbo9780511605819)
15. Сухно, И. В. Углеродные нанотрубки [Текст]. Часть 1. Высокотехнологические приложения / И. В. Сухно, В. Ю. Бузько. – Краснодар: КубГУ, 2008. – 55 с.
16. Черниш, І. Г. Природний графіт та матеріали на його основі [Текст] / І. Г. Черниш // Хімічна промисловість України. – 1994. – № 4. – С. 4–8.
17. Мельник, Л. І. Структура і фізико-хімічні властивості природних та терморозширених графітів [Текст] / Л. І. Мельник, Р. П. Волинець, Д. О. Будя // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2010. – № 6. – С. 141–146.
18. Мельник, Л. І. Струмопровідні композиції на основі вуглецевих наповнювачів і епоксидного зв'язуючого [Текст] / Л. І. Мельник, Д. О. Будя, О. О. Васильєва // Тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної web-конференції «Композиційні матеріали». – Київ, 2012. – С. 165–167.
19. Спосіб одержання металізованого терморозширеного графіту [Електронний ресурс]: патент України № 40256, МПК С01В31/04 / Цуруль М. Ф., Харьков Є. Й., Мацуй Л. Ю., Вовченко Л. Л., Морозовська Н. О. – № 2000116217, заявл. 02.11.2000, опубл. 16.07.2001, Бюл. № 6. – Режим доступу: \www/URL: <http://uapatents.com/3-40256-sposib-oderzhannya-metalizovanogo-termorozshirenogo-grafitu.html>
20. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 240 с.