

05;12

## **Импеданс композитных материалов на основе полистирола и углерода луковичной структуры в диапазоне 10–50 kHz**

© Н.Н. Гаврилов, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева,  
В.Л. Кузнецов, С.И. Мосеенков

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

Институт катализа им. Г.М. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: spectrum@che.nsk.su

Поступило в Редакцию 9 июля 2008 г.

Измерен импеданс композитных материалов полистирола и углерода луковичной структуры (УЛС) в зависимости от массовой доли УЛС. Композиты изготовлены методом вальцевания, в качестве наполнителя использованы образцы УЛС, полученные отжигом детонационных наноалмазов при 2140 К. Проведено исследование однородности распределения УЛС в полимерной матрице в зависимости от числа прокаток. Установлено, что порог перколяции композитов достигается при содержании УЛС 35–40 wt. %.

PACS: 81.07.De, 81.15.Gh, 68.37.Hk

Полимерные композиты, обладающие химической стойкостью, высокой прочностью и гибкостью, являются перспективными конструкционными и функциональными материалами. Одним из направлений использования полимерных композитов является создание покрытий, отражающих или поглощающих электромагнитное излучение в широком частотном диапазоне. С этой целью в полимер добавляют проводящие частицы, обычно металлические. Альтернативой металлическим частицам являются углеродные наноструктуры, использование которых в качестве наполнителя позволяет создавать композиты меньшей массы и с улучшенными механическими свойствами.

В настоящее время широко исследуются электрофизические свойства полимерных композитов на основе различных углеродных наноструктур: графитовых частиц, углеродных нанотрубок, углеродных нано-

волокон, наноалмазов (НА) [1–6]. Материалы, содержащие углеродные нанотрубы, демонстрируют значительное ослабление электромагнитного поля [6], другие углеродные материалы несколько уступают им по эффективности [1–3, 5]. Сравнительно недавно появились работы, посвященные исследованию электрофизических свойств композитных материалов, содержащих углерод луковичной структуры (УЛС) [7–9]. Измерения в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах показали, что полимерные композиты с УЛС перспективны для применения в качестве эффективного материала для поглощения и ослабления электромагнитного излучения [8,9].

УЛС представляет собой вложенные друг в друга замкнутые фуллереноподобные сферы размером от нескольких единиц до десятков нанометров, при этом несколько таких сферических структур могут быть объединены общей графитоподобной оболочкой, образуя устойчивые алломераты. Одним из перспективных способов получения УЛС является отжиг детонационных НА в вакууме или в высокочистом инертном газе [10–14]. Поскольку НА производятся в количестве нескольких тонн в год, этот способ позволяет получать УЛС в больших количествах. Меняя температуру и время отжига, можно управлять степенью дефектности и графитизации УЛС, благодаря этому УЛС представляют значительный интерес для исследования поглощения электромагнитного излучения в широком частотном диапазоне.

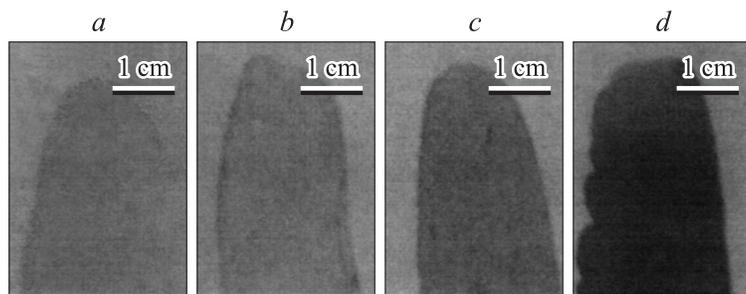
Целью настоящей работы является измерение диэлектрического отклика композита УЛС-полистирол в частотном диапазоне 10–50 кГц. В качестве наполнителя использовались образцы УЛС, полученные при температуре отжига  $T = 2140$  К. Были изготовлены и исследованы композитные материалы с массовой долей УЛС от 0.05 до 40%, определен порог перколяции композитов.

УЛС был получен отжигом детонационных НА в высоковакуумной камере ( $\sim 10^{-5}$  mbar) при температуре 2140 К в течение 0.5 h. В результате отжига частицы НА трансформируются в полые замкнутые многослойные графитовые каркасы размером  $\sim 5-7$  nm [12]. Композитные материалы изготавливались методом вальцевания. Порошок УЛС измельчался в ступке, к навеске порошка добавлялся полистирол в требуемом количестве, затем смесь заливалась толуолом и тщательно перемешивалась до полного растворения полистирола. Приготовленный густой кашицеобразный полуфабрикат наносился на металлическую пластину и подсушивался на воздухе при нормальном давлении и

комнатной температуре в течение 1–3 h в зависимости от объема просушиваемого полуфабриката. После подсушивания производилась многократная прокатка композитного материала через механические вальцы (после очередной прокатки пленка композитного материала складывалась в 4 или 8 раз). Использовались два вида прокатки: „быстрая“ прокатка для гомогенизации образца и „медленная“ прокатка для придания поверхности образца гладкости. После прокатки полученная композитная пластина, проложенная фильтровальной бумагой, досушивалась при комнатной температуре под небольшим сжатием. Толщина пластины составляла 0.15–0.7 mm в зависимости от межвальцового расстояния, которое выдерживалось одинаковым для каждой серии образцов.

Измерения зависимости вещественной  $ReZ$  и мнимой  $ImZ$  частей импеданса измерительной ячейки от частоты  $\omega$  проводились по двух-контактной схеме с помощью импедансметра Z-2000 (производство ООО „Элинс“, г. Черноголовка, Россия). Образец в форме квадрата размером  $10 \times 10$  mm или диска диаметром 13.2 mm помещался в центральную часть измерительной ячейки. При том же межэлектродном зазоре измерялись частотные зависимости вещественной и мнимой части пустой ячейки  $ReZ_{cell}(\omega)$  и  $ImZ_{cell}(\omega)$ , необходимые для расчета электропроводности образца.

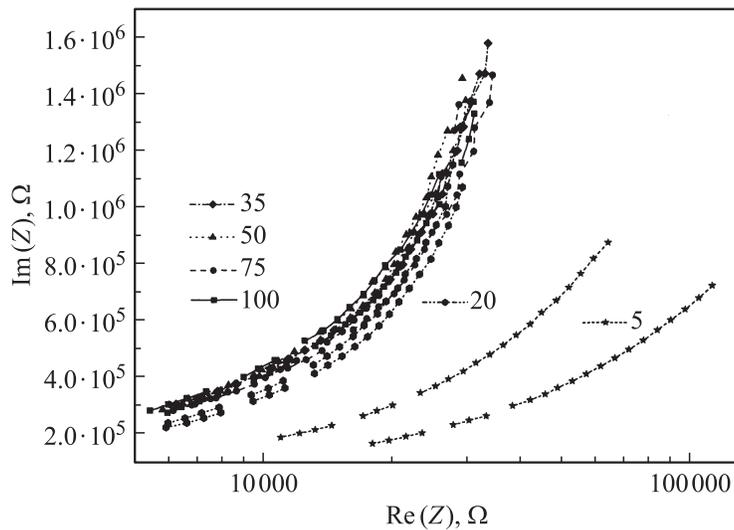
Коэффициент поглощения, проводимость и другие электрофизические параметры композитных образцов зависят от степени агломерации и гомогенизации наночастиц в матрице, поэтому важно контролировать однородность композитного материала. Одним из распространенных способов предотвращения агломерации углеродных наноструктур является химическая модификация их поверхности, однако в этом случае меняются электронные свойства углерода, как правило, падает проводимость. Стандартный для коллоидной химии метод вальцевания, когда разрушение агрегатов в пластичной матрице происходит в основном за счет деформации сдвига, позволяет гомогенизировать композиты без изменения химического состояния поверхности углеродных наночастиц. Для сравнения гомогенности использовались образцы, полученные из суспензий УЛС и полистирола в толуоле с использованием ультразвуковой обработки 22 kHz в течение 15 min. При одной и той же массовой доле углеродных наночастиц полимерные композиты, изготовленные с помощью вальцевания, имеют более темный цвет, чем композиты, полученные ультразвуковым диспергированием с последующей сушкой. На рис. 1 приведены фотографии полистирольных пластин,



**Рис. 1.** Фотография композитных образцов на основе полистирола, содержащих 0.05 wt.% УЛС, изготовленных при 2 (*a*), 10 (*b*), 30 (*c*) и 50 (*d*) циклах вальцевания.

содержащих 0.05 wt.% УЛС, которые были получены в результате 2, 10, 30 и 50 циклов вальцевания. С увеличением числа прокаток образец значительно темнеет. Тестовые эксперименты на полистироле без наполнителя показали, что при числе циклов прокатки 100 и более образцы, имеющие желтоватый цвет, остаются прозрачными. Таким образом, потемнение композита следует отнести к разрушению крупных агрегатов УЛС и более равномерному распределению частиц в образце. Следует отметить, что при низком процентном содержании УЛС в полистироле однородность композита может контролироваться визуально с использованием оптического микроскопа.

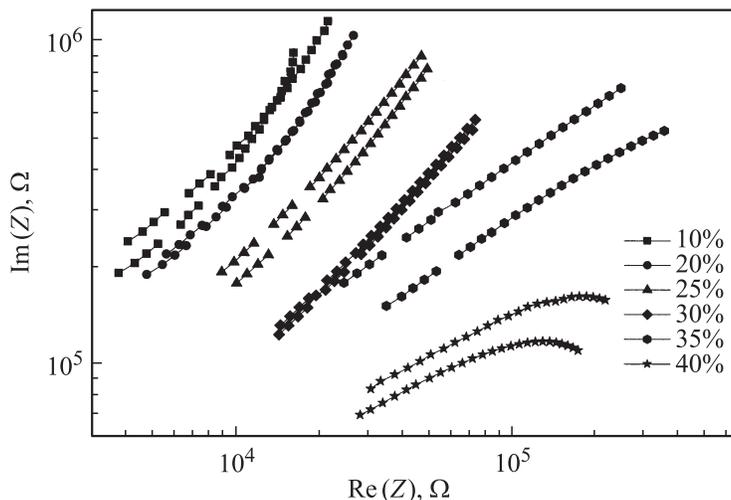
Влияние числа циклов вальцевания на электропроводность композитного материала исследовано для образцов с 10 wt.% УЛС. При данной концентрации УЛС оказывает значительное влияние на электрофизические свойства композита, в то же время механические свойства композитного материала близки к свойствам матрицы — материал остается упругим и несypучим, хорошо обрабатывается. С целью контроля однородности композита измерения проводились для двух экспериментальных образцов, вырезанных из разных частей пластины. На рис. 2 приведены зависимости мнимой части импеданса композита от реальной части (каждая точка соответствует измерению на определенной частоте), цифрами указано количество циклов вальцевания. Композиты, приготовленные при 5 циклах прокатки, наиболее отличаются от остальных образцов. Во-первых, зафиксировано заметное различие между кривыми, полученными для разных участков композитной пластинки, что указывает на неравномерность распределения углерод-



**Рис. 2.** Годографы импеданса композитов полистирола и 10 wt.% УЛС, приготовленных при 5, 20, 35, 50, 75 и 100 циклах вальцевания. Для каждого композита измерены два образца.

ного материала в полимерной матрице. Увеличение числа прокаток до 20 обеспечивает воспроизводимость результатов измерений для композитного образца. Во-вторых, годографы образцов, полученных при 5 циклах прокатки, отличаются от годографов образцов, полученных при 20, 35, 50, 75 и 100 циклах. Совпадение годографов последних четырех образцов в пределах погрешности измерений указывает на близость их электрофизических характеристик. Таким образом, число циклов вальцевания, необходимое для получения однородных УЛС — полистирол композитных материалов, составляет не менее 30.

Для определения порога перколяции проведены измерения для композитов с концентрацией УЛС от 10 до 40 wt.%, изготовленных при 50 циклах вальцевания. При увеличении концентрации УЛС в полистироле более 40 wt.% образец становится хрупким и сыпучим, что не позволяет изготовить композитный материал. На рис. 3 приведены годографы образцов для частотного диапазона 10–50 kHz. Видно, что качественное изменение характера проводимости, а именно существенный вклад активного сопротивления, начинается с концентраций УЛС



**Рис. 3.** Годографы импеданса композитных образцов, содержащих 10, 20, 25, 30, 35 и 40 wt.% УЛС.

35–40 wt.%. Форма годографа определяется соотношением активной и реактивной составляющих импеданса, поэтому его изменения могут служить характеристикой перколяционного перехода.

Проводимость образца  $\sigma$  рассчитывалась по формуле  $\sigma = \frac{d}{SR_2}$ , где  $d$  — толщина образца,  $S$  — его площадь,  $R_2$  — активное сопротивление образца, которое определялось с учетом собственной емкости и активных потерь измерительной ячейки. Ячейка моделировалась простейшей электротехнической схемой, содержащей четыре параллельно соединенных элемента — два резистора и два конденсатора:  $R_1, C_1$  — потери и емкость ячейки,  $R_2, C_2$  — дополнительные потери и емкость за счет образца. Проводимость образцов без наполнителя, измеренная этим способом, не превышает  $10^{-9} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ . Проводимость композитов с 40%-ным содержанием УЛС на 4 порядка выше и составляет  $\sim 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m}^{-1})$ . При этом проводимость порошка УЛС, измеренная при комнатной температуре четырехконтактным способом, еще на 3 порядка выше ( $2-5 \cdot 10^{-2} (\Omega \cdot \text{m}^{-1})$ ) [15].

В заключение следует отметить, что использованный в работе способ вальцевания позволяет получать композитный материал с достаточно равномерным и однородным распределением УЛС. Показано,

что, начиная с 30 циклов прокатки, исследуемый композитный материал можно считать гомогенным для диэлектрических измерений. Порог перколяции для композитов УЛС — полистирол достигается при 35–40 wt. % содержании углеродного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НАТО СБР.NR.SFPP 981051, гранта ИНТАС — СО РАН № 06-1000015-9225 и гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-636.2008.3.

## Список литературы

- [1] *Seo M.A., Lee J.W., Kim D.S.* // Journal of applied physics. 2006. V. 99. P. 066 103.
- [2] *Yonglai Yang, Mool C. Gupta, Kenneth L. Dudley* // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 345 701.
- [3] *Das N.C., Chaki T.K., Rhastgir D., Chakraborty A.* // Advances in polymer technology. 2001. V. 20. N 3. P. 226–236.
- [4] *Yonglai Yang, Mool C. Gupta, Kenneth L. Dudley, Roland W. Lawrence* // Nano letters. 2005. V. 5. N 11. P. 2131–2134.
- [5] *Kim J.-B.* et al. // Compos. Sci. Technol. 2007. doi: 10.1016/j.compscitech.2007.10.035
- [6] *Hornbostel B.* et al. // Physica E. 2007. doi: 10.1016/j.physe. 2007.10.078
- [7] *Portet C.* et al. // Carbon. 2007. P. 2511–2518.
- [8] *Shenderova O.* et al. // Diamond & Related Materials. 2007. V. 16. P. 1213–1217.
- [9] *Shenderova O.* et al. // Diamond & Related Materials. 2007. doi: 10.1016/ j. diamond. 2007. 08.023
- [10] *Titov V.M., Malkov I.L., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L.* // RUS.PAT.N 209370 (priority of 19.10.1993) reg 27.10.1997.
- [11] *Kuznetsov V.L.* et al. // Carbon. 1994. V. 32. P. 873.
- [12] *Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Malkov I.Yu., Titov V.M.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 222. P. 343.
- [13] *Kuznetsov V.L.* et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86 (2). P. 863.
- [14] *Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L.* et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88 (7). P. 4380–4388.
- [15] *Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V., Chuvilin A.L., Romanenko A.I., Okotrub A.V.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 336. P. 397–404.