

*Р.В. Акатенков, И.В. Аношкин, А.А. Беляев, В.В. Битт,
В.А. Богатов, Т.П. Дьячкова, К.Е. Куцевич, С.В. Кондрашов,
А.М. Романов, В.В. Широков, Н.В. Хоробров*

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА РАДИОЭКРАНИРУЮЩИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

Показано, что, наряду с характеристиками углеродных нанотрубок (УНТ) – аспектное соотношение, количество функциональных групп на поверхности, радиоэкранирующие свойства нанокompозита определяются структурной организацией УНТ в его объеме. Оптимальной, с точки зрения получения максимального ослабления электромагнитного излучения (ЭМИ) в радиодиапазоне, является структурная организация, элементы которой содержат сетки из пересекающихся УНТ. В этом случае возможно получение коэффициентов ослабления ЭМИ (на частоте 10 ГГц, у образцов нанокompозита толщиной 2 мм) на уровне 20 дБ при концентрации УНТ: 3% (по массе).

Ключевые слова: *углеродные нанотрубки, проводящие полимеры.*

Ослабление электромагнитного излучения (ЭМИ) в радиодиапазоне нанокompозитами с углеродными нанотрубками (УНТ) достаточно хорошо изучено [1–7]. Описаны зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от концентрации УНТ в эпоксидных [1, 3, 4], полиамидных [6], керамических SiO₂- [2] и Al₂O₃-матрицах [5]. Показано, что величины действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости быстро возрастают при увеличении концентрации, и можно добиться величины ослабления ЭМИ в 20–30 дБ в диапазоне частот 8–12 ГГц при концентрациях УНТ: 10–20%.

В работе [3] отмечен нелинейный характер зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от концентрации УНТ, который, по мнению авторов, может быть связан с перестройкой структуры пучков нанотрубок в композите. Авторы [4] предположили, что различные уровни ослабления, полученные для различных вариантов использованных УНТ, связаны с различием в их морфологии в составе нанокompозита.

В литературных источниках по данной проблеме нет единого мнения о влиянии отношения длины к диаметру УНТ (аспектное соотношение) на диэлектрические характеристики и, соответственно, на уровень ослабления ЭМИ радиодиапазона. Так, в работе [8] показано, что увеличение аспектного соотношения со 139 до 240 приводит к увеличению эффективности ослабления на 40%. Однако в статье [3] такая корреляция не обнаружена.

В работе [9] показана высокая эффективность пленок из УНТ для ослабления ЭМИ в радиодиапазоне. Расчеты, выполненные на основании измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, показывают, что пленки из УНТ толщиной 10 нм обеспечивают уровень ослабления ЭМИ на частоте 10 ГГц, равный 28 дБ.

Следует отметить, что одинаковая эффективность ослабления ЭМИ пленками достигается при толщине слоя из нанотрубок на 4 порядка меньшей (по сравнению с нанокompозитами). Одна из возможных причин многократного увеличения эффективности может быть связана с различной организацией нанотрубок (взаимная ориентация, количество пересечений, расстояние между трубками в точке пересечения, наличие полимерной про-

слойки между нанотрубками, распределение нанотрубок по объему и т. д.) в пленках и нанокомпозитах.

Цель данной работы состоит в исследовании влияния структурной организации нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства нанокомпозитов, приготовленных с использованием идентичных (аспектное соотношение, наличие дефектов) УНТ.

Методы измерения

Метод измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне СВЧ в измерительной волноводной линии (ИВЛ) основан на проведении непосредственных измерений распределения напряженности электрического поля вдоль ИВЛ при отсутствии или наличии образца испытываемого материала. Измерения проводятся в двух режимах:

- «короткое замыкание» (КЗ), когда к концу ИВЛ присоединена коротко замыкающая пластина;
- «холостой ход» (ХХ), когда к концу ИВЛ присоединен коротко замыкающий поршень, создающий в конце ИВЛ узел напряженности магнитного поля.

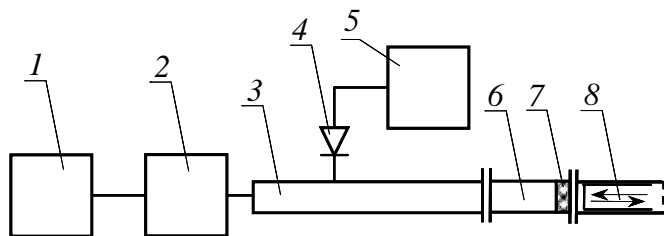


Рис. 1. Функциональная схема измерительного стенда:

1 – генератор СВЧ; 2 – аттенюатор; 3 – измерительная волноводная линия; 4 – перемещающийся зонд с детектором; 5 – усилитель низких частот с индикатором; 6 – измерительная волноводная ячейка; 7 – испытуемый образец; 8 – волноводная секция с поршнем короткого замыкания

По данным измерений рассчитывают величины нормированных (безразмерных) комплексных проводимостей, отнесенных к входной поверхности образца: $Y_{вх.КЗ}$ – для режима КЗ и $Y_{вх.ХХ}$ – для режима ХХ. Далее – для определения относительной комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) образца – используют функциональную связь этой величины с толщиной образца и его входной проводимостью в режимах КЗ и ХХ. Функциональная схема измерительного стенда показана на рис. 1.

Измерение поверхностного сопротивления нанокомпозитов проводили в соответствии с ГОСТ Р 50499–93 (МЭК 93–80). Исследования структуры образцов нанокомпозитов выполнены с помощью просвечивающей электронной микроскопии на электронном сканирующем микроскопе JSM 6490LV (Япония).

Методики приготовления нанокомпозитов

Для приготовления нанокомпозитов использовали углеродные нанотрубки «Таунит-М» двух видов диаметром 20–30 нм и 15–20 нм, длиной >2 мкм. В ряде случаев использованы УНТ «Таунит-М», которые были подвергнуты функционализации в смеси серной и азотной кислот (УНТ_{кф}) и в газовой фазе (УНТ_{фф}).

Для приготовления нанокомпозита полисульфон/УНТ, полисульфон марки ПСК-1 растворяли в диметилацетамиде, в полученный раствор добавляли необходимое количество углеродных нанотрубок и диспергировали в ультразвуковой ванне «Сапфир» в течение 60 мин при температуре 60°C. Полученную дисперсную смесь медленно приливали к дистиллированной воде, отделяли осадок, промывали его ацетоном и высушивали при температуре 130°C до постоянной массы. Нанокомпозит прессовали в пресс-форме при температуре 170°C.

В работе использовали следующие виды образцов:

- ПСК/УНТ_{исх} – с исходными углеродными нанотрубками;
- ПСК/УНТ_{фгф} и ПСК/УНТ_{кф} – с нанотрубками, функционализированными в газовой фазе и в смеси кислот.

Для приготовления эпоксинаноккомпозита (ЭС/ПСК/УНТ_{фгф}) необходимое количество УНТ_{фгф} диспергировали в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны «Сапфир» в течение 60 мин при температуре 60°C. Полученную дисперсию фильтровали через фильтровальную бумагу; осадок, содержащий нанотрубки, вводили в совместный расплав ПСК-1 и эпоксидианового олигомера при температуре 170°C и перемешивали в течение 15 мин со скоростью 30 об/мин. Затем композицию охлаждали до температуры 120°C, добавляли отвердитель (диаминодифенилсульфон) и перемешивали в течение 10 мин. Охлажденный наноккомпозит отверждали в пресс-форме при температуре 170°C в течение 4 ч.

Для приготовления образцов СК/УНТ_{исх} и СК/УНТ_{фгф} необходимое количество углеродных нанотрубок диспергировали в этилацетате с использованием ультразвуковой ванны «Сапфир» в течение 60 мин при температуре 60°C. В полученную дисперсию приливали раствор уретанового каучука в этилацетате и перемешивали с помощью высокоскоростного диспергатора (фирма IKA ULTRA-TURRAX T-25) в течение 2 мин. Композицию разливали в форму из антиадгезионной бумаги. Растворитель удаляли испарением. Полученный наноккомпозит сушили при температуре 60°C в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Образец ПСК/УНТ_{фгф} (Л) приготовлен методом литья под давлением предварительно перемешанных в шаровой мельнице полисульфона марки ПСК-1 и необходимого количества УНТ_{фгф}.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены результаты исследования полученных наноккомпозитов методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Содержание УНТ во всех образцах составляет 1% (по массе). Анализ приведенных результатов показывает, что структуры наноккомпозитов различны.

Образец ПСК/УНТ_{исх} содержит отдельные, не связанные между собой агрегаты из почти параллельно ориентированных углеродных нанотрубок размером 5–10 мкм (рис. 2, а, б).

В образце ПСК/УНТ_{кф} нанотрубки практически равномерно распределены по всему объему, каждая из них покрыта слоем полисульфона толщиной 50–80 нм (рис. 2, в, г).

В образце ЭС/ПСК/УНТ_{фгф} углеродные нанотрубки сетью покрывают шарики (диаметр 0,5–1 мкм) из полисульфона (рис. 2, д, е).

Образец СК/УНТ_{фгф} имеет слоистую структуру (рис. 2, ж). На рис. 2, з приведена ПЭМ-фотография пленки этого же образца, полученная из сильно разбавленного раствора наноккомпозита в этилацетате.

В табл. 1 приведены значения величин действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для ряда исследованных наноккомпозитов (концентрация УНТ: 1%) при частоте 10 ГГц, также даны значения коэффициентов ослабления для экранов из этих композитов толщиной 2 мм, рассчитанные по значениям составляющих измеренной комплексной диэлектрической проницаемости. Диаметр УНТ_{исх} и УНТ_{фгф} составляет 20–30 нм.

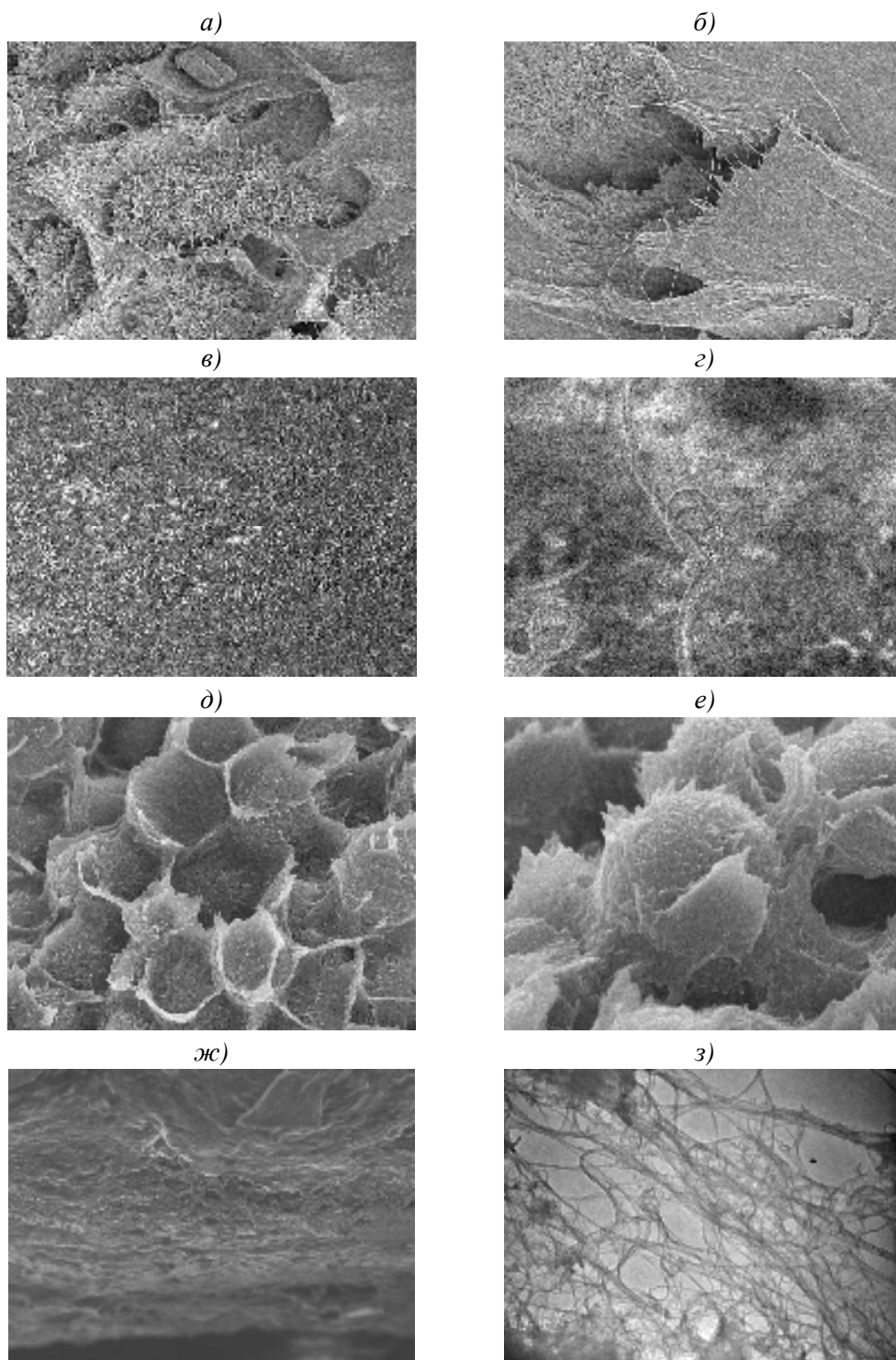


Рис. 2. Структуры (*а, в* – $\times 10000$; *б* $\times 20000$; *г, е* – $\times 50000$; *д* – $\times 25000$; *ж, з* – $\times 1500$) нано-композигов с углеродными нанотрубками (УНТ), исследованных методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ):

– скол образца (СЭМ) со структурой ПСК/УНТ_{Исх} (*а, б*), ПСК/УНТ_{Кф} (*в, г*), ЭС/ПСК/УНТ_{Фгф} (*д, е*);

– образцы со структурой СК/УНТ_{Фгф} при исследовании среза (*ж*; СЭМ) и тонкой пленки (*з*; ПЭМ)

Таблица 1

Измеренные значения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и рассчитанного коэффициента ослабления для различных образцов нанокompозитов

Состав нанокompозита	ϵ'	ϵ''	$\text{tg } \delta$	Коэффициент ослабления, дБ
ПСК/УНТ _{исх}	5,01	0,81	0,16	2,6
ПСК/УНТ _{фгф}	5,48	1,01	0,18	3,0
ПСК/УНТ _{кф}	4,06	0,62	0,15	1,92
ЭС/ПСК/УНТ _{фгф}	5,91	1,8	0,3	3,86
СК/УНТ _{фгф}	7,21	2,95	0,4	5,15
ПСК/УНТ _{фгф} (Л)	5,0	0,56	0,15	2,4

Анализ представленных результатов показывает, что значения диэлектрических констант и тангенса угла диэлектрических потерь представленных композитов существенно различаются при одной и той же концентрации активного наполнителя. Расчет ослабления ЭМИ в дБ на частоте 10 ГГц образцами толщиной 2 мм показывает, что величина ослабления возрастает в ряду: ПСК/УНТ_{кф}, ПСК/УНТ_{фгф} (Л), ПСК/УНТ_{исх}, ЭС/ПСК/УНТ_{фгф}, СК/УНТ_{фгф}.

В табл. 2 приведены значения величин действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для образцов нанокompозитов, которые наполнены УНТ_{исх} и УНТ_{фгф} (концентрация наполнителя: 3%) с различной степенью функционализации (количеством функциональных карбоксильных групп COOH) при частоте 10 ГГц, а также значения величины поверхностного сопротивления исследованных образцов. Проведен расчет величины коэффициента ослабления для образца толщиной 2 мм. При изготовлении нанокompозитов использованы УНТ диаметром 15–20 нм.

Таблица 2

Измеренные значения действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и рассчитанного коэффициента ослабления, а также величины поверхностного сопротивления для образцов нанокompозитов с различной степенью функционализации наполнителя

Степень функционализации нанокompозита СК/УНТ _{фгф}	ϵ'	ϵ''	$\text{tg } \delta$	Коэффициент ослабления, дБ	Поверхностное сопротивление, кОм/кВ
Без функционализации (исходное состояние)	13,8	18,59	1,34	12,93	0,7
COOH \leq 0,05	21	21,8	1,03	13,5	0,62
COOH \leq 0,05*	41,38	44,56	1,07	18,68	1,2
COOH=0,3	10,53	7,36	0,69	8,21	13
COOH=0,4	12	7,12	0,57	8,23	21
COOH=1,7	9,88	4,16	0,42	6,5	160

* Диаметр УНТ_{фгф}: 20–30 нм.

Анализ приведенных данных показывает, что с увеличением степени функционализации величина поверхностного сопротивления возрастает, а коэффициент ослабления монотонно уменьшается. Стоит отметить существенную зависимость величин действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от диаметра использованных углеродных нанотрубок.

Обсуждение результатов

Направление развития эволюции системы, которая содержит диспергированные углеродные нанотрубки, определяется ее стремлением к минимуму поверхностной энергии диспергированных частиц. При этом результат развития строения нанокompозита зависит от соотношения сил взаимодействия в системах УНТ–УНТ и УНТ–диспергирующая среда.

Можно предположить, что при приготовлении нанокompозита (ПСК/УНТ_{исх}, ПСК/УНТ_{фгф}) силы взаимодействия между углеродными нанотрубками существенно больше, чем сила их взаимодействия с растворенными молекулами полимера. В результате УНТ агрегируют в пучки, в которых существует ближний порядок ориентации их продольных осей.

В случае использования УНТ, функционализированных в смеси кислот, взаимодействие между УНТ ослаблено, и избыток поверхностной энергии может быть скомпенсирован за счет «полимерной шубы», образующейся на поверхности нанотрубок. Трубки равномерно распределяются по объему полимера.

В системе, которая содержит большее число фаз (ЭС/ПСК/УНТ_{фгф}) в состоянии с минимальной поверхностной энергией, реализуется вариант, в котором УНТ локализуются на каплях полисульфона диаметром 0,8–1,2 мкм. Стоит отметить, что при отсутствии УНТ размер фазовых включений полисульфона составляет 3–5 мкм.

В растворе каучука УНТ агрегируют в виде флоккул со случайным распределением ориентации осей нанотрубок. При улетучивании растворителя происходит усадка, флоккулы «расплющиваются», образуя слои со случайной ориентацией оси УНТ.

Анализ ослабления ЭМИ на частоте 10 ГГц для описанных нанокompозитов позволяет сделать вывод о существенном влиянии различной структурной организации идентичных по своим параметрам (диаметр, длина, наличие дефектов на поверхности) УНТ на значения диэлектрических характеристик нанокompозита.

Наибольшее ослабление вносят нанокompозиты ЭС/ПСК/УНТ_{фгф} и СК/УНТ_{фгф}. Анализ приведенных микрофотографий позволяет выделить общую черту этих нанокompозитов – УНТ на поверхности полисульфона и в «расплющенной» флоккуле образуют сеть из пересекающихся нанотрубок.

Как было отмечено в работе [10], проводящие свойства (по постоянному и переменному току) системы из пересекающихся нанотрубок определяются проводимостью перехода (junction) между УНТ в точках их пересечения. Для «перескока» носителя заряда с одной нанотрубки на другую ему приходится преодолеть потенциальный барьер. В случае наличия высокого постоянного потенциала между трубками или при поглощении электроном энергии в переменном электрическом поле (максимальную энергию электрон приобретет в случае, когда продолжительность пробега электрона между точками пересечения сравнима с периодом падающей электромагнитной волны), проводимость системы, а следовательно, и омические потери – возрастают. С этим процессом, вероятно, связана высокая эффективность ослабления ЭМИ пленками из УНТ, отмеченная ранее [9].

Таким образом, для обеспечения ослабления ЭМИ радиодиапазона оптимальными являются структуры нанокompозитов ЭС/ПСК/УНТ_{фгф} и СК/УНТ_{фгф}. Стоит отметить, что уровень ослабления, измеренный для нанокompозита СК/УНТ_{фгф} ($\epsilon' = 41,38$, $\epsilon'' = 44,56$, $\operatorname{tg} \delta = 1,07$) при концентрации УНТ: 3% (диаметр УНТ: 20–40 нм) для толщины 2 мм на частоте 10 ГГц, составляет 18 дБ. Это эквивалентно уровню ослабления, кото-

рый достигается в аналогичных условиях в нанокompозитах [1, 2, 5] при концентрациях УНТ на уровне 9–15%.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что, наряду со структурной организацией УНТ в нанокompозите, на величину ослабления ЭМИ в радиодиапазоне и его (нанокompозита) проводимость влияют свойства использованных УНТ – в первую очередь, дефектность структуры поверхности нанотрубки, о чем свидетельствует существенная зависимость исследованных свойств от степени функционализации нанотрубок.

Крайне неожиданным является влияние на диэлектрические свойства нанокompозитов диаметра УНТ. ПЭМ исследования не позволили установить различия по длине УНТ_{фгф} различного диаметра. Однако увеличение диаметра УНТ_{фгф} с 15–20 нм ($\epsilon' = 20$, $\epsilon'' = 21$, $\text{tg } \delta = 1,04$) до 20–40 нм ($\epsilon' = 41,38$, $\epsilon'' = 44,56$, $\text{tg } \delta = 1,07$) приводит к увеличению значений действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в ~2 раза. При этом значение $\text{tg } \delta$ остается практически постоянным.

Показано, что, наряду с характеристиками углеродных нанотрубок (аспектное соотношение, количество функциональных групп на поверхности), радиоэкранирующие свойства нанокompозита определяются структурной организацией УНТ в его объеме. Оптимальной, с точки зрения получения максимального ослабления ЭМИ в радиодиапазоне, является структурная организация, элементы которой содержат сетки из пересекающихся УНТ. В этом случае возможно получение коэффициентов ослабления ЭМИ на частоте 10 ГГц, у образцов нанокompозита толщиной 2 мм, на уровне 20 дБ при концентрации УНТ: 3% (по массе).

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang Y., Ning L., Yanfeng M., Feng D., Feifei L., Xiaobo H., Xiao L., Hongjun G., Yongsheng C. The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites //Carbon 10. 2007. P. 1016–1028.
2. Changshu X., Yubai P., Xuejian L., Xingwei S., Xiaomei S., Jingkun G. Microwave attenuation of multiwalled carbon nanotube-fused silica composites //Applied physics letters. 2005. V. 87. P. 123103.
3. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне //Журнал технической физики. 2010. Т. 80. № 2. С. 83–87.
4. Vivo B.De., Guadagno L., Lambeertii P., Raimo R., Sarto M.S., Tamburrano A., Tucci V., Vertuccio L. Electromagnetic Properties of Carbon NanoTube //Epoxy Nanocomposites. 978-1-4244-4108-2/09/2009.
5. Huang Q., Holland T.B., Mukherjee A.K., Chojnack E., Malloy M., Tigner M. Carbon nanotube RF absorbing materials //Proceedings of SRF2009, Berlin, Germany THPP0036.
6. Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) Composites in a Waveguide of Square Cross Section /Challa R.K., Kajfez D., Demir V., Gladden J.R., Elsherbini A.Z. //IEEE Microwave and wireless components letters. 2008. V. 18. № 3. P. 161–163.
7. Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites / Ning L., Huang Y., Feng D., Xiaobo H., Xiao L., Hongjun G., Yanfeng M., Feifei L., Yongsheng C., Eklun P.C. //Nano Letters. 2006. V. 6. №6. P. 1141–1145.
8. Hua X., Anlage S.M. Microwave shielding of transparent and conducting single-walled carbon nanotube films //Applied physics letters. 2007. V. 90. P. 183119.

9. Hua Xu Frequency- and electric-field-dependent conductivity of single-walled carbon nanotube networks of varying density / Hua X., Shixong Z., Anlage S.M. //Physical review. B 2008. V. 77. P. 075418.
10. Bekyarova E. Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks / Bekyarova E., Itkis M.E., Cabrera N., Zhao B., Yu A., Gao J., Haddon R.C. //J. Am. Chem. Soc. 2005. №127. P. 5990–5995.