

УДК 537.312

**А. Г. Баннов**, кандидат технических наук, доцент (НГТУ);  
**Н. Ф. Уваров**, доктор химических наук, профессор (НГТУ, ИХТТМ СО РАН);  
**Г. Г. Кувшинов**, доктор технических наук, профессор (СГУ);  
**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой (БГТУ);  
**Э. Т. Крутько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ);  
**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**К. В. Вишнеvский**, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ГРАНУЛИРОВАННОГО НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Работа посвящена установлению влияния фракционного состава гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства эпоксидных композитов. В работе определены электропроводность и диэлектрическая проницаемость композиционных материалов в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц. Установлено, что на электрофизические свойства композитов эпоксидная смола / нановолокнистый углеродный наполнитель существенно влияет granulометрический состав вводимого наполнителя.

The effect of fractional structure of the granulated nanofiber carbon filler on the electrical properties of epoxy resin composites has been investigated. The conductivity and permittivity of composite materials has been measured in the frequency range of 100 Hz – 1 MHz. It was shown that on the electrical properties of epoxy resin / carbon nanofiber composites effects the grain-size distribution of the applied filler.

**Введение.** Углеродные наноматериалы представляют большой интерес для многих исследователей по всему миру. По числу упоминаний в научной литературе лидирующее место занимают углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные нановолокна (УНВ). Благодаря широкому комплексу интересных свойств, таких как высокая прочность, высокая электро- и теплопроводность, данные разновидности углеродных наноматериалов обладают перспективами применения во многих областях, в частности, в качестве катализаторов и носителей катализаторов [1, 2], наполнителей для полимерных композиционных материалов [3, 4] электрохимических датчиков [5], электродных материалов для суперконденсаторов [6, 7] и др. В последнее время все большее внимание уделяется изучению свойств композиционных материалов на базе УНВ, перспективы применения которых связаны с их дешевизной и простотой получения, что достаточно важно в случае создания промышленного производства данных материалов. Среди широкого круга научных проблем создания полимерных композитов на базе УНВ актуальным вопросом является разработка способа получения эпоксидных композитов с улучшенными свойствами. В частности, способ получения композита влияет на дисперсность наполнителя и его распределение в полимерной матрице [8]. В работе [9] было проанализировано влияние различных способов

получения эпоксидных композитов (механическое перемешивание, ультразвуковое диспергирование в растворителе и в эпоксидной смоле) на их электрофизические свойства.

В работе [10] было установлено, что дисперсность наполнителя в значительной степени влияет на электрофизические свойства композитов. Аналогичные эффекты были опубликованы Cardoso и коллегами в работе [11]. В работе [12] авторы использовали две методики получения композитов с применением ультразвукового диспергирования УНВ в системе растворитель – эпоксидная смола. Было установлено, что способ введения эпоксидной смолы при получении композита значительно влияет на радиопоглощающие свойства композитов в области 8–20 ГГц. В работе [13] авторы используют электрические поля для получения композитов эпоксидная смола / УНВ с анизотропными свойствами. Формирование проводящих сетей наполнителя в направлении приложения электрического поля позволяет успешно управлять электропроводностью композитов.

В отличие от большинства работ, в которых наполнителем являются порошкообразные нановолокна, в данной работе в качестве наполнителя использовали гранулированный нановолокнистый углеродный наполнитель. В работе было установлено влияние фракционного состава гранулированного нано-

волокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства эпоксидных композитов.

**Методика эксперимента.** Нановолокнистый гранулированный материал НВУ-1 (рис. 1), используемый в данной работе, был получен каталитическим разложением метана в пилотном реакторе с виброожиженным слоем [14].

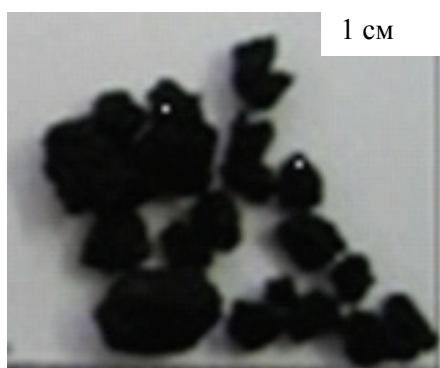


Рис. 1. Внешний вид гранул НВУ-1

Микрофотографии НВУ-1, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, приведены на рис. 2.

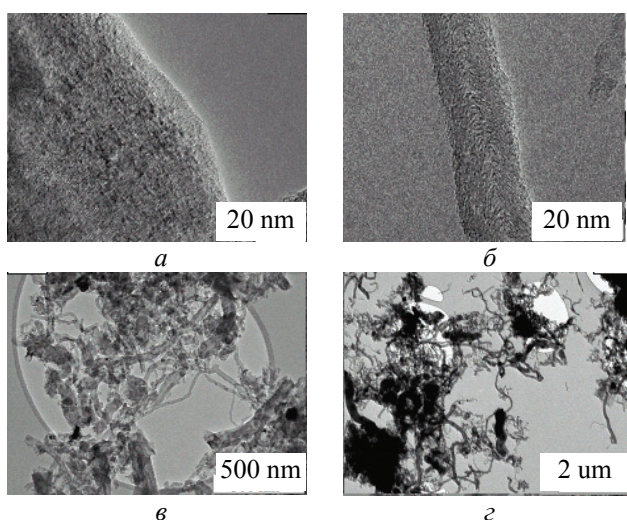


Рис. 2. Снимки образца гранулированного нановолокнистого углеродного материала с различным увеличением (а-г)

Для приготовления образцов композиционных материалов использовали эпоксидную смолу (ЭС) марки DER 331 (DOW Chemicals Co.) и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ЗАО «Уралхимпласт»). Смолы и отвердитель смешивались в массовом соотношении 6 : 1. Образец НВУ-1 был разделен на фракции с помощью набора лабораторных сит. Заданная фракция НВУ-1 смешивалась с ЭС.

Были получены образцы композитов с концентрацией НВУ-1 (р) 10 мас. %. В качестве наполнителя использовали как отдельные фракции НВУ-1, так и их смеси. Для детального рассмотрения в настоящей работе были представлены следующие образцы композитов с различным фракционным составом наполнителя (таблица).

#### Фракционный состав образца наполнителя НВУ-1 и его концентрация в композите

Номер образца	Размер частиц используемой фракции НВУ-1, мкм	Концентрация НВУ-1 в композите, мас. %
1	63–80	10
2	315–500	10
3	100–315 315–500	6,67 3,33
4	80–100 100–315	3,33 6,67
5	80–100	10
6	<100	10

Образцы композиционных материалов имели цилиндрическую форму. Высота и диаметр образцов составляли 3–5 и 31,4 мм соответственно. Частотные зависимости электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь композитов определяли на анализаторе диэлектрических свойств и импеданса Novocontrol Beta K при комнатной температуре в диапазоне частот 0,09 Гц – 1 МГц. Удельная объемная электропроводность определялась по формуле (1):

$$\sigma = \frac{h \cdot G}{S}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность, См/м;  $G$  – электропроводность образца, См;  $S$  – площадь образца, м<sup>2</sup>;  $h$  – толщина образца, м.

Диэлектрическая проницаемость определялась с помощью выражения (2):

$$\varepsilon = \frac{C \cdot h}{\varepsilon_0 \cdot S}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость образца;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $C$  – емкость образца, Ф.

**Основная часть.** Поскольку исходный образец НВУ-1 представляет собой гранулированный материал с размером частиц в диапазоне 0,05–8 мм, то гранулометрический состав данного наполнителя может в значительной степени влиять на электропроводность и диэлектрическая проницаемость композитов.

Проводимость композитов ЭС / НВУ-1 с добавлением наполнителя различного фракционного состава при его содержании 10 мас. % варьировалась в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-9}$  См/м (рис. 3).

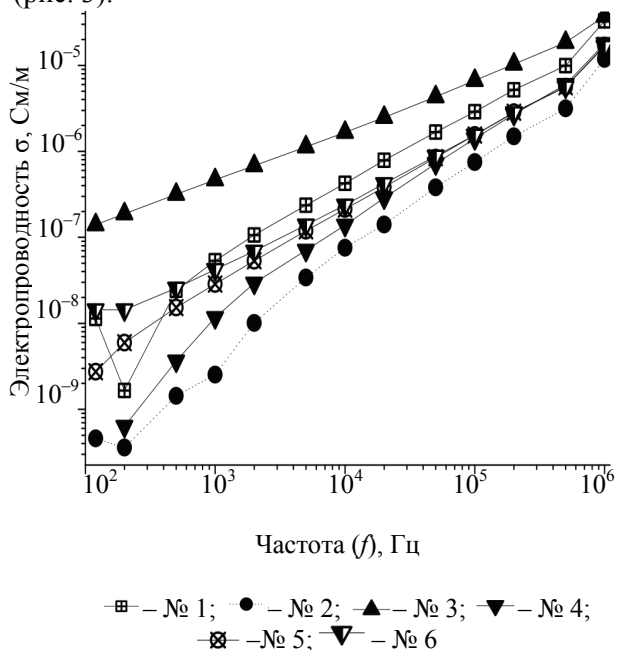


Рис. 3. Влияние фракционного состава НВУ-1 на электропроводность композита ЭС / НВУ-1

При рассмотрении образцов, которые были получены без использования смесей фракций видно, что наилучшими электрофизическими свойствами обладал образец с добавлением частиц НВУ-1 размером 63–80 мкм. С целью повышения проводимости композитов в качестве наполнителя были использованы смеси фракций 80–100 и 100–315 мкм, 100–315 и 315–500 мкм. Наибольшей электропроводностью обладал композит с добавлением смеси фракций 100–315 мкм и 315–500 мкм (образец № 3). Наполнитель в данном случае представляет собой смесь более крупных частиц размером 315–500 мкм с фракцией 100–315 мкм в соотношении 1 : 2. Поскольку проводимость образцов № 2 наихудшая среди всех исследуемых композиций, то введение в состав наполнителя частиц более мелкой фракции 100–315 мкм способствует повышению электропроводности благодаря снижению эффективного расстояния между ближайшими включениями углеродного материала.

На рис. 4 представлена зависимость изменения диэлектрической проницаемости композитов от фракционного состава наполнителя. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) композита с фракцией 315–500 мкм НВУ-1 (образец № 2) практически не зависит от частоты, что указывает на слабый вклад межфазной поляризации,

в результате формирования низкой поверхности раздела между матрицей и наполнителем. Аналогичное поведение  $\epsilon(f)$  присутствует во всех остальных образцах с добавлением фракций 80–100 мкм, <100 мкм и смеси фракций 80–100 и 100–315 мкм. Несмотря на слабую зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, образец № 1 (содержит частицы размером 63–80 мкм) обладает повышенным высокочастотным значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\infty} = 15$ . Образец № 3 (наполнен смесью фракций 100–315 и 315–500 мкм) несмотря на улучшенную проводимость, показывает малое высокочастотное значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\infty} = 6$  при концентрации 10 мас. % и данная величина незначительно изменяется с повышением частоты. Для последнего композита характерна степенная зависимость  $\epsilon(f)$  в двойных логарифмических координатах, что указывает на большой вклад межфазных эффектов в поляризационные процессы. Это может говорить о том, что наполнитель в данном случае формирует большую поверхность раздела фаз, что вносит свой вклад в поляризацию на низких частотах, этот эффект исчезает с повышением частоты.

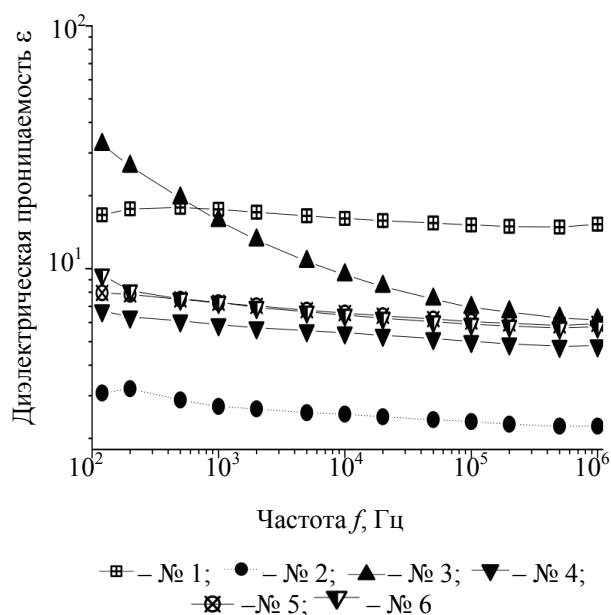


Рис. 4. Влияние фракционного состава НВУ-1 на диэлектрическую проницаемость композита ЭС / НВУ-1

Резюмируя вышесказанное, отметим, что для повышения проводимости эпоксидных композитов эффективнее использовать в качестве наполнителя смесь частиц НВУ-1 с размером 100–315 мкм и 315–500 мкм с большей долей мелкой фракции. Для повышения высокочастотной диэлектрической проницаемости предпочтительнее использовать наполнитель с

размером частиц 63–80 мкм. Для сравнения: диэлектрическая проницаемость композита с добавлением частиц размером менее 100 мкм при  $p = 45$  мас. % (максимальная концентрация) составляет  $\epsilon_{\infty} = 17$ , что не намного выше значения проницаемости композита с фракцией 63–80 мкм ( $\epsilon_{\infty} = 15$ ) при  $p = 10$  мас. %. Таким образом, подбор оптимального фракционного состава НВУ-1 может обеспечить значительно более высокую диэлектрическую проницаемость композитов при существенно низких концентрациях наполнителя.

В заключении хотелось бы отметить, что использование различных фракций гранулированного нановолокнистого углеродного наполнителя для управления электрофизическими свойствами эпоксидных композитов достаточно эффективно. Стоит учитывать, что для применения материала НВУ-1 в качестве наполнителя необходимо использовать всего лишь разделение на фракции без применения измельчения наполнителя.

**Заключение.** Было обнаружено, что использование определенного фракционного состава нановолокнистого углеродного наполнителя эффективно для повышения электрофизических свойств композитов в определенных областях частот с целью использования материалов, в качестве экранов для защиты от электромагнитного излучения. Использование определенного фракционного состава позволит частично избежать дорогостоящей технологической операции – измельчения.

### Литература

1. New effective catalysts based on mesoporous nanofibrous carbon for selective oxidation of hydrogen sulfide / V. V. Shinkarev [a. o.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 85, No. 3–4. P. 180–191.
2. Nanofibrous carbon with herringbone structure as an effective catalyst of the H<sub>2</sub>S selective oxidation / V. V. Shinkarev [a. o.] // *Carbon*. 2010. Vol. 48. No. 7. P. 2004–2012.
3. Carbon nanofibers for composite applications / E. Hammel [a. o.] // *Carbon*. 2004. Vol. 42. No. 5–6. P. 1153–1158.
4. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber / polymer composites / G. G. Tibbetts [a. o.] // *Compos. Sci. Technol.* 2007. Vol. 67. No. 7–8. P. 1709–1718.
5. A new electrochemical sensor based on W-doped titania-CNTs composite for detection of pentachlorophenol / W. Q. Zhang [a. o.] // *Indian Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 50A. No. 2. P. 15–21.
6. Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density / Q. Cheng [a. o.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, No. 39. P. 17 615–17 624.
7. Lang J., Yan X., Xue Q. Facile preparation and electrochemical characterization of cobalt oxide / multi-walled carbon nanotube composites for supercapacitors // *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196. No. 18. P. 7841–7846.
8. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes / J. Li [a. o.] // *Advanced Functional Materials*. 2007. Vol. 17. No. 16. P. 3207–3215.
9. Effect of the preparation methods on electrical properties of epoxy resin / carbon nanofiber composites / A. G. Bannov [a. o.] // *Nanotechnologies in Russia*. 2012. Vol. 7. No. 3–4. P. 169–177.
10. Quantitative evaluation of the dispersion achievable using different preparation methods and DC electrical conductivity of vapor grown carbon nanofiber / epoxy composites / P. Cardoso [a. o.] // *Polymer Testing*. 2012. Vol. 31. No. 5. P. 697–704.
11. The role of disorder on the AC and DC electrical conductivity of vapour grown carbon nanofibre / epoxy composites / P. Cardoso [a. o.] // *Compos. Sci. Technol.* 2012. Vol. 72. 2. P. 243–247.
12. Nanni F., Travaglia P., Valentini M. Effect of carbon nanofibres dispersion on the microwave absorbing properties of CNF / epoxy composites // *Compos. Sci. Technol.* 2009. Vol. 69. No. 3–4. P. 485–490.
13. Prasse T. W., Cavaille J-Y., Bauhofer W. Electric anisotropy of carbon nanofibre / epoxy resin composites due to electric field induced alignment // *Compos. Sci. Technol.* 2003. Vol. 63. No. 13. P. 1835–1841.
14. Реализация процесса получения гранулированного каталитического волокнистого углерода в масштабе пилотного реактора / С. Г. Заварухин [и др.] // *Химическая промышленность*. 1998. № 5. С. 48–52.

Поступила 20.02.2014