

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КЛЮЕВ ИВАН ЮРЬЕВИЧ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОРАЗМЕРНЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Москва - 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Научный руководитель: **Куперман Александр Михайлович**
доктор технических наук

Официальные оппоненты: **Кондрашов Станислав Владимирович**
доктор технических наук
ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, заместитель начальника по науке Лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами

Межуев Ярослав Олегович
доктор химических наук, профессор
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, профессор кафедры биоматериалов

Ведущая организация: **ОАО "Композит"**

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 2020 г. на заседании диссертационного совета Д 002.012.01 в Федеральном исследовательском центре химической физики Н.Н. Семенова РАН по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 38, к. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 38, к. 1 и на сайте <http://www.chph.ras.ru/>

Автореферат разослан " ____ " _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

канд. хим. наук

Ладыгина Т. А.

Общая характеристика работы

Актуальность. Развитие электротехники и радиотехники во многом определяется применением новых материалов с широким диапазоном электрофизических и физико-механических характеристик. В последнее время возникла потребность в конструкционных материалах, имеющих большие величины диэлектрической проницаемости и электропроводности в широком диапазоне частот электромагнитного излучения (ЭМИ), при этом обладающих высокими физико-механическими свойствами. Такие материалы должны обладать стабильностью свойств при температурных воздействиях и влажности. Развитие технологии изготовления полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих определяет исследования изменения свойств полимерной матрицы при модифицировании различными наполнителями.

Полимеры, наполненные электропроводящими частицами, являются перспективным материалом для получения принципиально новых композитов, обеспечивающих снижение воздействия электромагнитных полей на электронные компоненты вычислительной техники и биологические объекты. Стойкость материалов к внешним воздействиям (температура, влажность, солнечное излучение и т.д.), расширяет возможности их применения от деталей бытовых приборов до конструкционных блоков и узлов в аппаратуре воздушного, морского и наземного применения.

Цели и задачи работы:

Целью диссертационной работы является получение нанокompозитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных углеродными частицами, и создание на их основе новых композиционных материалов с заданными значениями диэлектрической проницаемости для изготовления электротехнических и радиотехнических деталей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику выбора состава наполнителя для получения композита с заданным уровнем диэлектрической проницаемости, которая включает в себя:

1.1. Выбор типа углеродного наполнителя на основании анализа зависимостей электропроводности от концентрации для наполнителей различного типа.

1.2. Определение зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации наполнителя.

1.3. Верификация разработанной методики.

2. Исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости.

3. Исследование физико- и термо-механических свойств эпоксинанокompозита с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ).

4. Исследование структуры проводящих цепей в эпоксинанокompозите с ОУНТ.

Научная новизна работы:

Разработана и верифицирована методика выбора состава наполнителя для получения композита с заданным уровнем диэлектрической проницаемости.

Показаны диэлектрические характеристики нанокompозитов с ОУНТ в широком диапазоне частот.

Показано, что возможная причина высокого уровня диэлектрической проницаемости полученных нанокompозитов является высокая удельная поверхность наполнителя.

Показано, что модифицирование эпоксидной матрицы ОУНТ практически не изменяет пределов прочности на растяжение и изгиб, но увеличивает его трещиностойкость на 95%.

Практическая значимость работы определяется разработкой методики получения нанокompозитов с заданным уровнем диэлектрической

проницаемости и диэлектрических потерь, которые могут быть использованы в качестве материалов, обеспечивающих снижение воздействия электромагнитных полей на электронные компоненты вычислительной техники, биологические объекты и т.д.

Положения, выносимые на защиту:

Методика выбора наполнителя для получения композитов с заданным уровнем диэлектрической проницаемости и ее верификация.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости эпоксидных композитов с ОУНТ.

Результаты исследования физико- и термо-механических свойств эпоксидного композита с ОУНТ.

Результаты исследования структуры проводящих сетей в эпоксидной композите с ОУНТ.

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечена высокой воспроизводимостью результатов, полученных с использованием современных методик (диэлектрическая спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ) на поверенном оборудовании и сопоставлением экспериментальных результатов с литературными данными.

Апробация работы.

Результаты работы представлены в трех статьях, опубликованных в журналах, входящих в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на конференциях: XII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры 2017" (Черноголовка, 2017 г.), Конференция молодых ученых по химии элементарноорганических соединений и полимеров "ИНЭОС OPEN CUP" (Москва, 2018 г.), Четвёртый междисциплинарный научный форум с международным участием "Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения" (Москва, 2018 г.) и Научных

конференциях отдела полимеров и композиционных материалов "Полимеры" (Москва, 2015 -2019 гг.).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 2 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 113 страницах, включает 76 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 109 ссылок.

Содержание диссертационной работы

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы цели и задачи работы, отмечены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы.

В первой главе рассмотрены современные представления о структуре эпоксидных нанокompозитов, модифицированных углеродными наполнителями различной формы и размеров (технический углерод (ТУ), графит, многостенные нанотрубки (МУНТ) и ОУНТ), и способах их получения. Проведен анализ теоретических и экспериментальных исследований электрофизических и физико-механических свойств нанокompозитов. Показано, что применение углеродных наночастиц различных форм и размеров позволяет получить нанокompозиты с необходимым набором свойств.

Во второй главе описаны объекты исследования, способы их получения и методики испытаний.

Модифицирование эпоксидной матрицы углеродными частицами проводили двумя способами. Первый способ включал ультразвуковое диспергирование частиц (графит, ТУ, МУНТ) в растворителе с последующим добавлением эпоксидной смолы и выпариванием растворителя. Второй способ - смешение ОУНТ с эпоксидной матрицей с помощью высокоскоростной мешалки. Для предотвращения агломерации ОУНТ использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) - этоксилированный спирт.

В третьей главе представлены результаты исследования электрофизических и физико-механических свойств эпоксидных нанокompозитов, полученных разными способами.

Электрофизические свойства

Исследование электропроводности нанокompозитов, полученных первым способом, показало, что модифицирование углеродными наночастицами увеличивает электропроводность композитов. Для полученных зависимостей электропроводности нанокompозитов от концентрации наполнителя характерно наличие участка резкого роста электропроводности. Для МУНТ резкое возрастание проводимости характерно при более низких концентрациях, в то время как для графита и ТУ перегиб наблюдается при более высоких концентрациях. При варьировании типа наполнителя в последовательности МУНТ – коллоидный графит – аморфный углерод происходит расширение критической области и рост порога перколяции, который составляет 1%, 3% и 5% соответственно. Высокие значения порога перколяции получены вследствие агломерации наночастиц в процессе отверждения композитов.

Нанокompозиты, наполненные ОУНТ с применением ПАВ, полученные вторым способом, показали крайне низкий порог перколяции $\phi_0 \sim 0.003$ масс.%, благодаря большому аспектному соотношению наполнителя ($l/d \sim 2500$), которое является основным параметром образования трехмерной сетки нанонаполнителя в композите, равномерному распределению частиц в матрице и отсутствию агломерации в процессе отверждения.

На электрофизические свойства нанокompозитов влияет не только тип наполнителя, но и отвердитель. Отвердители различаются по химическому составу, вязкости, времени жизнеспособности и температуре отверждения. Для более равномерного распределения наполнителя в матрице необходимо подобрать композицию с большим временем жизнеспособности и низкой вязкостью, вследствие чего нанокompозиты, отвержденные изометилтетрагидрофталиевым ангидридом (иМТГФА), имеют меньший порог

перколяции и электропроводность на один порядок выше, чем нанокompозиты, отвержденные аминным отвердителем Этал-45.

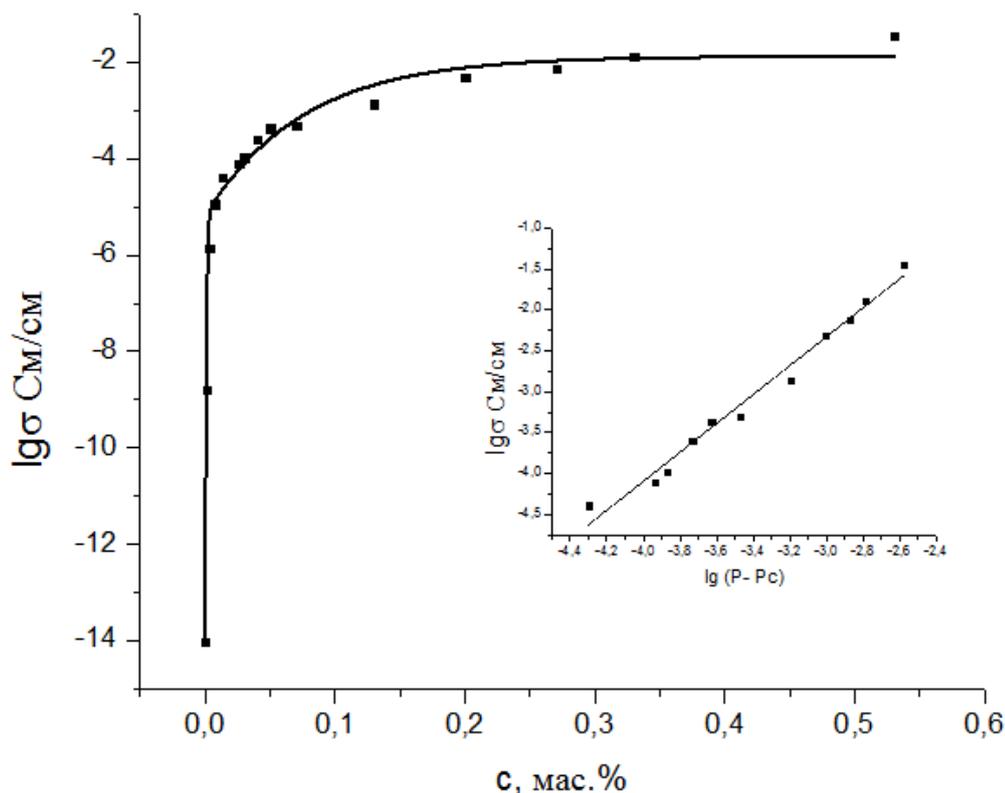


Рис. 1. Зависимость электропроводности нанокompозита ЭД-20/Этал-45 от концентрации ОУНТ

Диэлектрические свойства нанокompозитов ЭД-20/иМТГФА, модифицированных ОУНТ, в широком диапазоне частот исследовали двумя методами: параллельные пластины при низких частотах и коаксиальный пробник при высоких частотах (рис. 2).

Увеличение действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' при введении ОУНТ связано с межфазной поляризацией на границе матрица - наполнитель. Повышение концентрации ОУНТ в эпоксидном нанокompозите приводит к росту концентрации граничных слоев и, следовательно, к росту диэлектрической проницаемости. Снижение диэлектрической проницаемости с увеличением частоты связано, по-видимому, с тем, что на высоких частотах малоподвижные диполи не успевают ориентироваться и их вклад в релаксационную поляризацию отсутствует.

Возрастание фактора диэлектрических потерь связано с появлением проводимости в композите и определяется выражением:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi f} + \frac{\Delta\varepsilon 2\pi f\tau}{1+(2\pi f\tau)^2}, \quad (1)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty, \quad (2)$$

где σ - проводимость при постоянном токе, f - частота переменного тока, τ - время релаксации, ε_0 и ε_∞ - статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

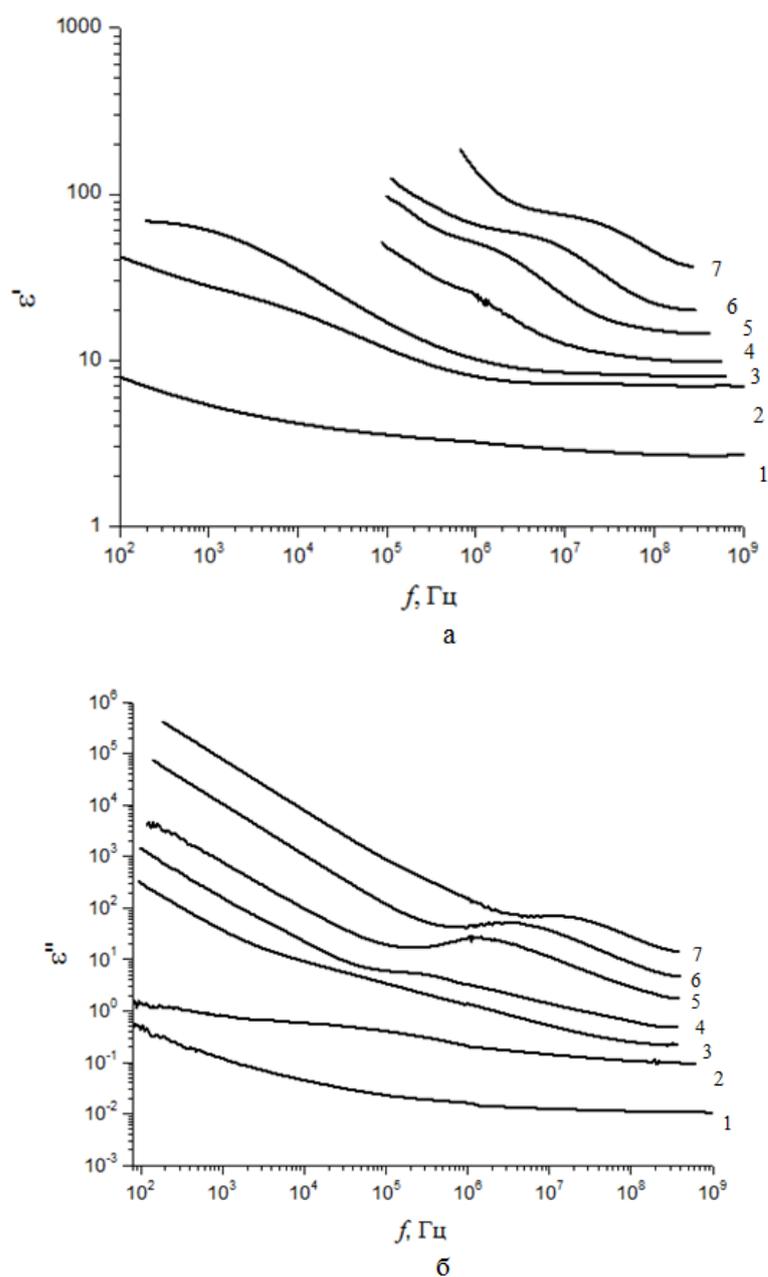


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и фактора диэлектрических потерь (б) эпоксидных нанокompозитов при разных

концентрациях ОУНТ: 1 - Эд-20; 2 - 0.003%; 3 - 0.0055%; 4 - 0.011%; 5 - 0.03%; 6 - 0.06%; 7 - 0.1%

Дисперсия проводимости на переменном токе σ_{ac} свойственна всем гетерогенным и неупорядоченным твердым телам. К подобным системам относятся и полимерные нанокомпозиты, поскольку они не являются металлами и не имеют правильной кристаллической решетки. Эта зависимость при постоянной температуре имеет следующий вид:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A(\omega)^s, \quad (3)$$

где σ_{dc} – предельное значение σ_{ac} при $\omega \rightarrow 0$; A и s – параметры, зависящие от концентрации наполнителя и температуры. Это выражение и модель, согласно которой оно выведено, часто называют универсальным динамическим откликом из-за его применимости к большому числу систем.

Процесс установления дипольной поляризации сопровождается релаксационными диэлектрическими потерями. При низких частотах в диэлектрические потери композитов существенный вклад вносят потери, определяемые электропроводностью:

$$\varepsilon'' = 4\pi\gamma/\omega, \quad (4)$$

где γ - удельная электропроводность композита; ω - круговая частота.

Температурные исследования диэлектрической проницаемости показали, что повышение температуры в значительной степени влияет на область релаксационного пика.

Происходит резкое возрастание диэлектрических потерь при повышении температуры до 100 °С. С увеличением температуры изменяется амплитуда релаксационного пика, который сдвигается в область высоких частот в связи с уменьшения времени релаксации.

Комплексную диэлектрическую проницаемость можно изобразить с помощью диаграммы Коул-Коула, если построить зависимость диэлектрических потерь от диэлектрической проницаемости (рис. 4).

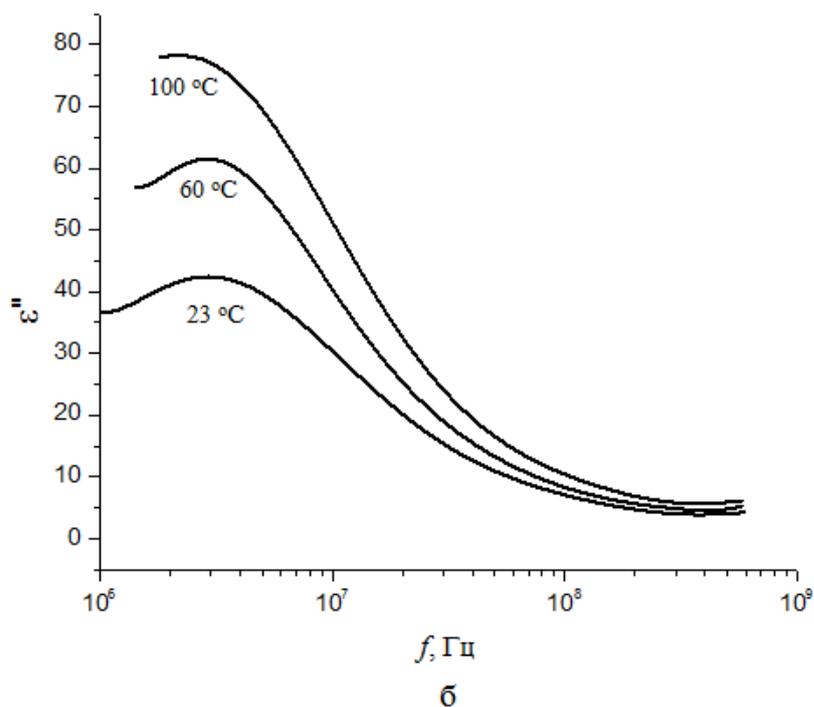
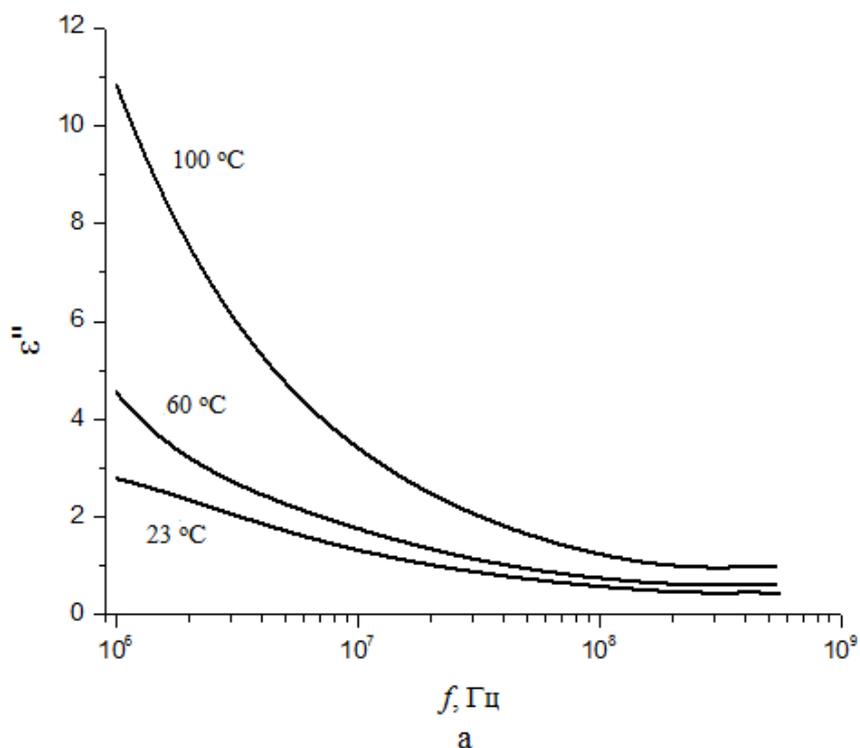


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрических потерь нанокomпозитов в зависимости от температуры при разных концентрация ОУНТ: а - 0.0055%; б - 0.03%

Экспериментальные данные показали отклонение от модели Дебая, который описал зависимость ϵ'' от ϵ' как половина окружности с центром $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ и радиусом $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$. Отклонение означает, что в полимере присутствуют

полярные комплексы, которые обладают различным временем релаксации. В этом случае спектр дисперсии ε более размыт (шире), чем в случае одинакового времени релаксации. Полученная зависимость имеет вид искаженной полуокружности, центр которой лежит ниже оси абсцисс.

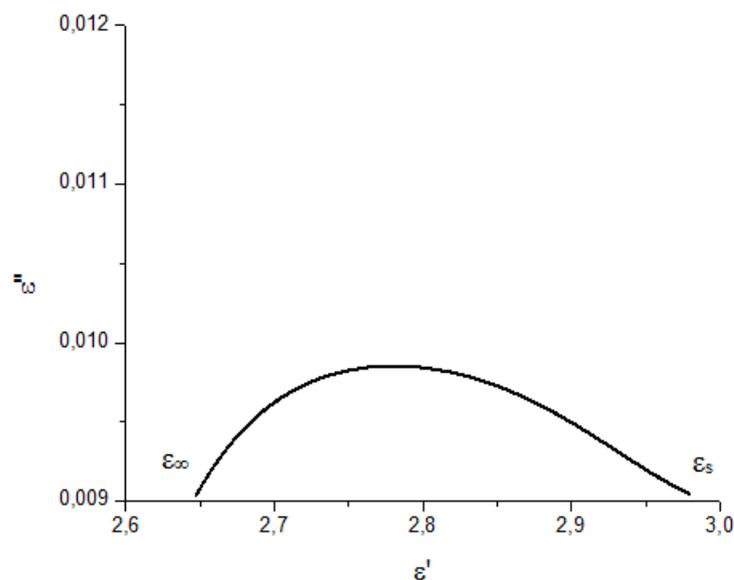


Рис. 4. Диаграмма Коул-Коула для системы ЭД-20/иМТГФА

В проводящих образцах с концентрацией выше порога перколяции диэлектрическая релаксация маскируется проводимостью (рис. 5).

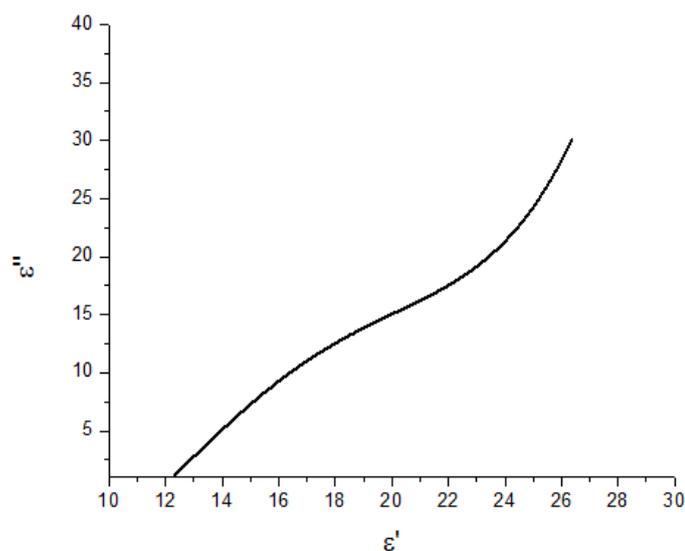


Рис. 5. Диаграмма Коул-Коула для нанокompозита с концентрацией ОУНТ 0.03%

При наличии сквозной проводимости в композите изменяется ход кривой, что обусловлено переходом от релаксационных потерь к потерям, которые связаны с проводимостью композитов.

Диэлектрические свойства нанокompозитов с высоким содержанием ОУНТ определяли методом свободного пространства в диапазоне частот от 1 до 7 ГГц. Проведена оценка результатов, полученных методом коаксиального пробника, и рассчитано изменение коэффициентов прохождения и отражения нанокompозитов с разными концентрациями ОУНТ при изменении температуры.

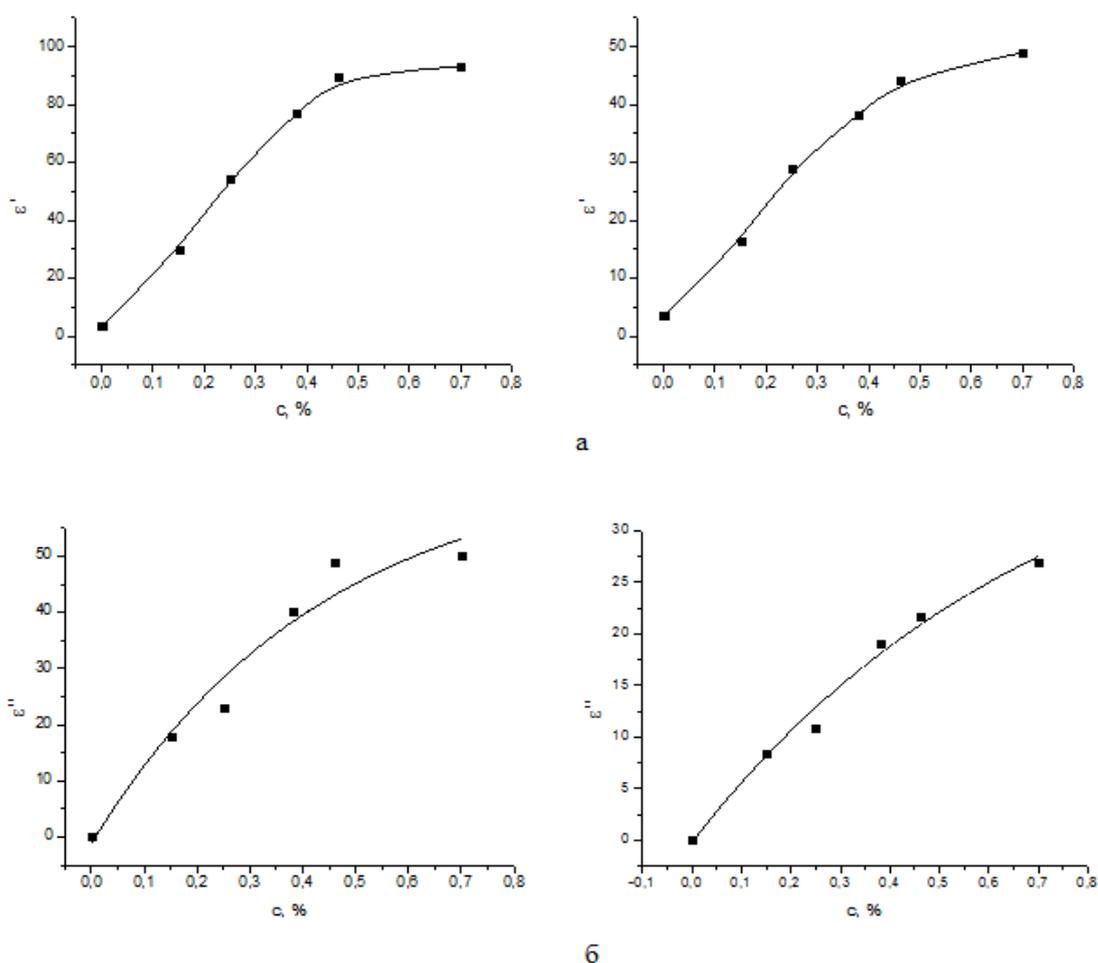


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь нанокompозитов от концентрации ОУНТ при частотах: а) 1 ГГц; б) 7 ГГц

Для оценки электрофизических свойств композитов на основе эпоксидной смолы с ОУНТ методом свободного пространства были

изготовлены образцы в виде листов размером 500x500x0.6 мм и проведена серия экспериментов по измерению коэффициентов отражения слоёв на разном расстоянии от металлического экрана.

Наноконпозиты с концентрацией ОУНТ 0,5% имеют высокие диэлектрическую проницаемость $\epsilon' = 100$ и диэлектрические потери $\epsilon'' = 52$ при частоте 1 ГГц. При увеличении частоты до 7 ГГц диэлектрической проницаемости уменьшается до 60. Диэлектрические потери при этом уменьшаются в 2 раза.

Сравнение значений диэлектрической проницаемости наноконпозитов, модифицированных ОУНТ и МУНТ показано на рис. 7.

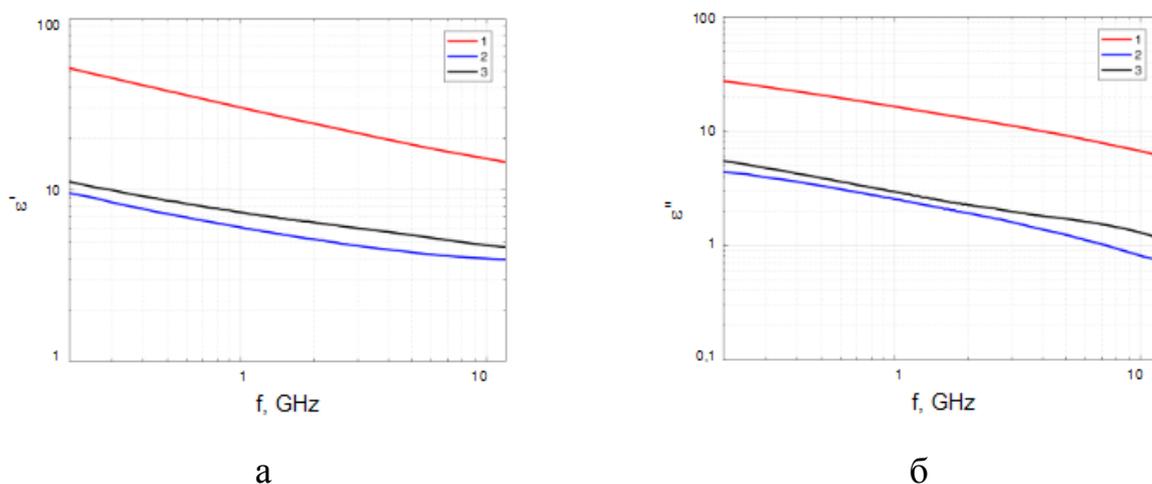


Рис. 7. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрических потерь (б) наноконпозитов: 1 - 0,15% ОУНТ; 2 - 0,5% МУНТ; 3 - 0,25% МУНТ

Наноконпозиты с ОУНТ при меньших концентрациях имеют более высокие значения диэлектрической проницаемости, что позволяет уменьшать толщину и, следовательно, вес наноконпозитов.

По результатам измерений были подобраны дисперсионные зависимости относительной диэлектрической проницаемости исследуемых слоёв:

$$\epsilon = a_1\rho + a_2 - i(a_3\rho^2 + a_4\rho), \quad (5)$$

где i - мнимая единица.

Сравнение экспериментальных данных коэффициентов отражения и прохождения с расчетными значениями на основе данных, полученных в главе 3, показали приемлемую сходимость результатов (рис. 8).

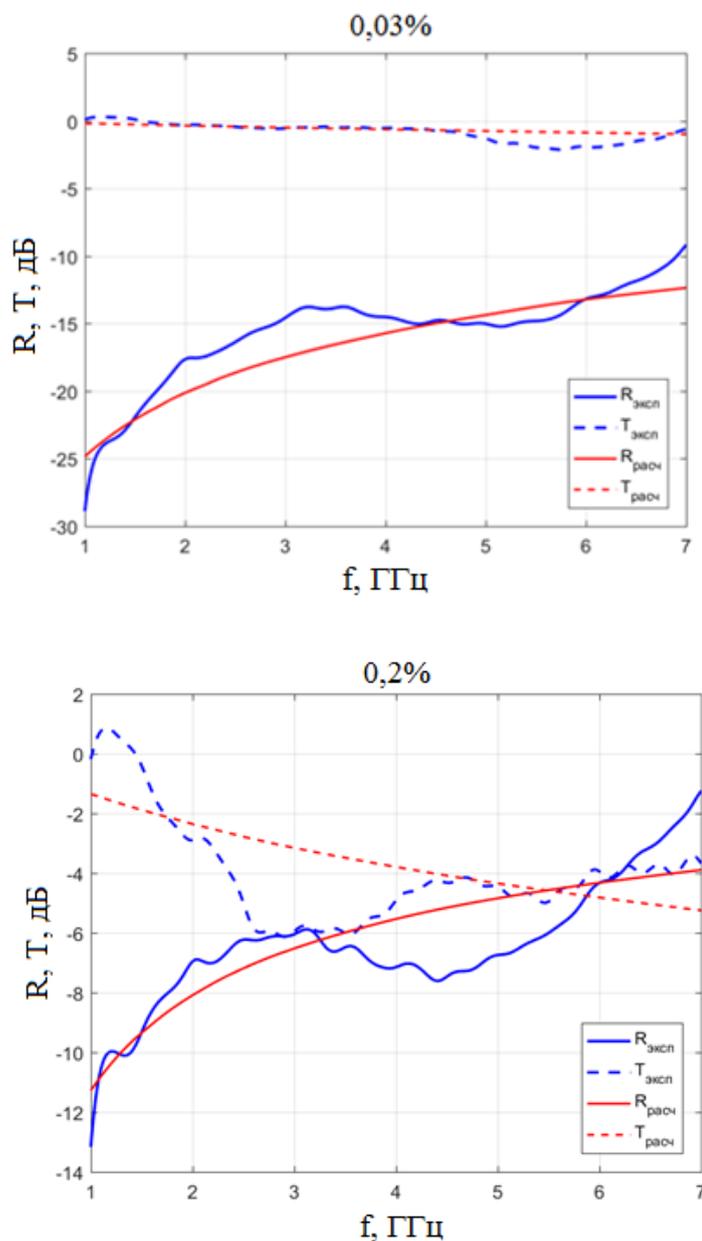


Рис. 8. Экспериментальные (синие) и расчетные (красные) зависимости коэффициентов прохождения (Т) и отражения (R) слоев нанокompозитов с концентрациями ОУНТ 0.03% и 0.2%

Образцы нанокompозитов с содержанием ОУНТ 0.03% имеют низкий коэффициент отражения от -25 до -10 дБ и высокий коэффициент прохождения -0.5 дБ. Повышение концентрации наполнителя в образцах приводит к уменьшению коэффициента пропускания и увеличению коэффициента

отражения ЭМИ благодаря увеличению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь нанокompозитов.

Подобранные зависимости диэлектрической проницаемости можно использовать для определения параметров модели диэлектрической проницаемости нанокompозитов:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_e + \epsilon_e \frac{af_m}{1-bf_m}, \quad (6)$$

где f_m - массовое содержание ОУНТ, a и b - параметры, определить которые можно исходя из подобранных выше кривых.

Расчет изменения коэффициентов прохождения и отражения ЭМИ нанокompозитов при повышении температуры с 23 °С до 100 °С показан на рисунке 9.

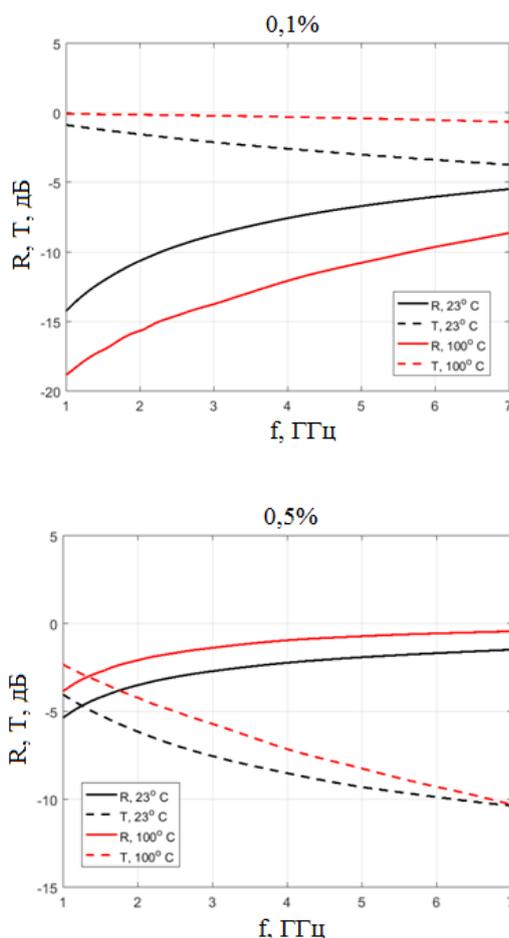


Рис. 9. Расчетные зависимости коэффициентов прохождения и отражения слоев нанокompозитов при температурах 23 °С и 100 °С с концентрациями ОУНТ 0.1% и 0.5%

При повышении температуры с 23 °С до 100 °С увеличивается коэффициент прохождения и уменьшается коэффициент отражения ЭМИ нанокompозитов с концентрацией ОУНТ менее 0.3%. Коэффициент отражения нанокompозитов с концентрацией ОУНТ 0.5% увеличивается при повышении температуры.

Физико-механические свойства

Исследование физико-механических свойств эпоксидных нанокompозитов показало, что модифицирование эпоксидной матрицы ОКНТ не привело к увеличению прочности при растяжении и модуля упругости нанокompозитов. Также не изменяется прочность при трехточечном изгибе композитов. Это может быть связано с тем, что углеродные частицы покрыты ПАВ, который влияет на адгезию матрицы к наполнителю и играет роль пластификатора. Наличие агломератов также не позволяет реализовать в полной мере потенциал ОУНТ по упрочнению эпоксидной матрицы. Высокая вязкость связующих, модифицированных ОУНТ затрудняет процесс вакуумирования и приводит к образованию пор в образце.

Модифицирование эпоксидных матриц ОУНТ приводит к существенному повышению трещиностойкости нанокompозитов (рис. 10).

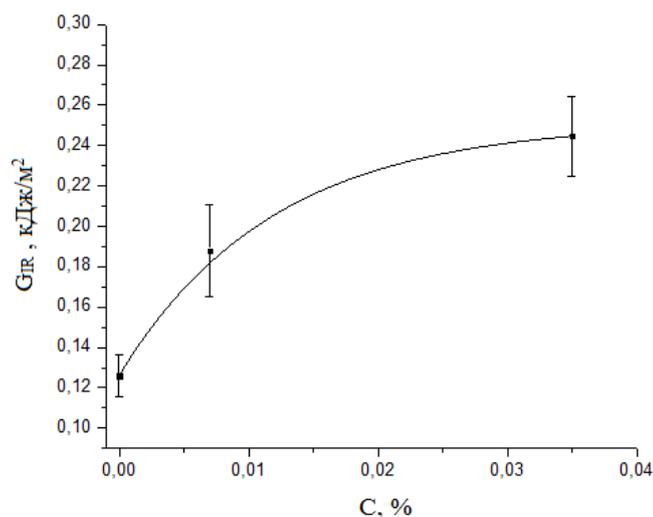


Рис. 10. Зависимость трещиностойкости нанокompозитов от концентрации ОУНТ

Диаграммы нагружения исходного 11 а) и модифицированного 11 б) образцов показывают, что в обоих случаях разрушение имеет скачкообразный характер. Прорастание трещины происходит в тот момент, когда в материале достигается критическое значение нагрузки. В результате роста трещины происходит падение нагрузки. С каждым последующим прорастанием трещины происходит снижение воспринимаемой нагрузки.

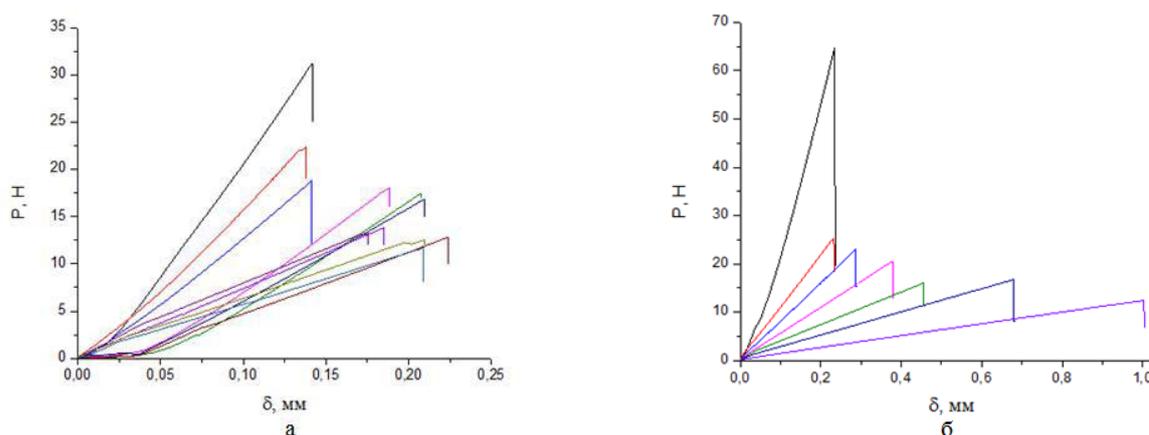


Рис. 11. Диаграммы нагружения исходного (а) и модифицированного 0,035% ОУНТ (б) эпоксидных композитов

Согласно формуле Гриффитса с увеличением длины трещины, напряжение, которое необходимо для её роста, должно уменьшаться. Несмотря на то, что длина трещины в нанокompозите оказывается на 40-50% больше по сравнению с исходной матрицей уровень напряжений, необходимых для роста трещины, в обоих случаях остается практически одинаковым. Кроме того, напряжение для прорастания первоначальной трещины в нанокompозите оказывается в два раза большим по сравнению с не модифицированным образцом. Эти факты также могут свидетельствовать о наличии факторов, сдерживающих прорастание трещин. К числу таких факторов могут быть отнесены: более интенсивное протекание релаксационных процессов в присутствии ОУНТ или возможность относительного движения матрицы и жгута нанотрубок, которое сопровождается диссипацией энергии (bridging).

На рис 12 приведены температурные зависимости модулей упругости и потерь для исходных и модифицированных эпоксидных матриц.

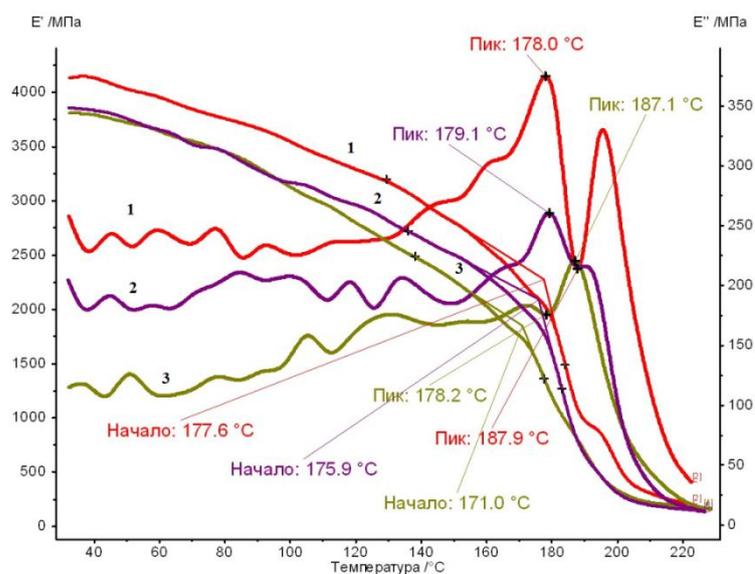


Рис 12. Температурные зависимости действительной и мнимой частей модуля упругости при трехточечном изгибе нанокompозитов при разных концентрациях ОУНТ: 1 - 0,2%; 2 - 0,05%; 3 - 0%

Видно, что для концентрации ОУНТ равной 0,05% модуль потерь более чем в два раза превышает аналогичную величину для исходного образца, что свидетельствует о более интенсивном протекании диссипативных процессов в эпосинанокompозите.

Температура стеклования $T_g=177^{\circ}\text{C}$ эпосинанокompозита, определенная по точке перегиба кривой температурной зависимости упругого модуля, на 6°C превышает температуру стеклования исходного образца, что не позволяет сделать вывод о том, что увеличение потерь связано с пластификацией образца.

Таким образом, на основании представленных данных можно предположить, что физико-механические свойства, а также трещиностойкость исследованного композита определяются строением граничного слоя, который допускает относительное движение между ОУНТ и матрицей.

Структура нанокompозитов

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована структура проводящих цепей нанокompозитов с ОУНТ (рис. 7).

Ранее было показано, что электрофизические свойства эпосинанокompозитов с ОУНТ существенно отличаются от свойств

эпоксидных композитов с другими типами углеродсодержащих наполнителей. Вероятно, причина этого в различной морфологии электропроводящих сетей в исследованных материалах. Для проверки данного предположения проведены исследования сколов эпоксидных композитов методами СЭМ.

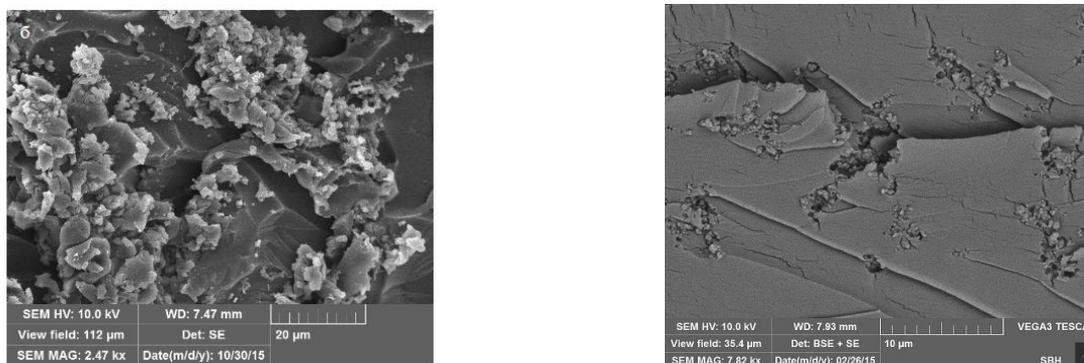


Рис. 11 Микрофотографии сколов эпоксидного композита, содержащего графит и ТУ

Исследование структуры нанокompозитов, наполненных графитом, показало, что верхняя часть образца содержит малое количество частиц графита диаметром ~ 4 мкм. Необходимо заметить, что морфология верхней и нижней части композита содержащего графит отличаются: в нижней части образца заметны значительные агломераты графитовых частиц, размер которых более 20 мкм при более плотном расположении.

В нанокompозите, с концентрацией ТУ ниже порога перколяции (3,2%) присутствуют агломераты размером до 10 мкм, не образующие перколяционный контур.

Таким образом, для исследованных композитов характерна агрегация частиц наполнителя, вследствие чего порог перколяции достигается при концентрациях углеродсодержащих частиц 1-5%.

В эпоксинанокompозитах с ОУНТ структура электропроводящей сети существенным образом отличается (рис.12).

На рисунке видно, что ОУНТ образуют жгуты, от которых идут ответвления. Жгуты равномерно распределены в матрице, что говорит об отсутствии агломерации и седиментации наночастиц в процессе отверждения. Диаметр углеродных нанотрубок составляет ~ 2 нм, поэтому с помощью СЭМ

можно видеть только агломераты, которые не удалось разбить при введении наполнителя в смолу.

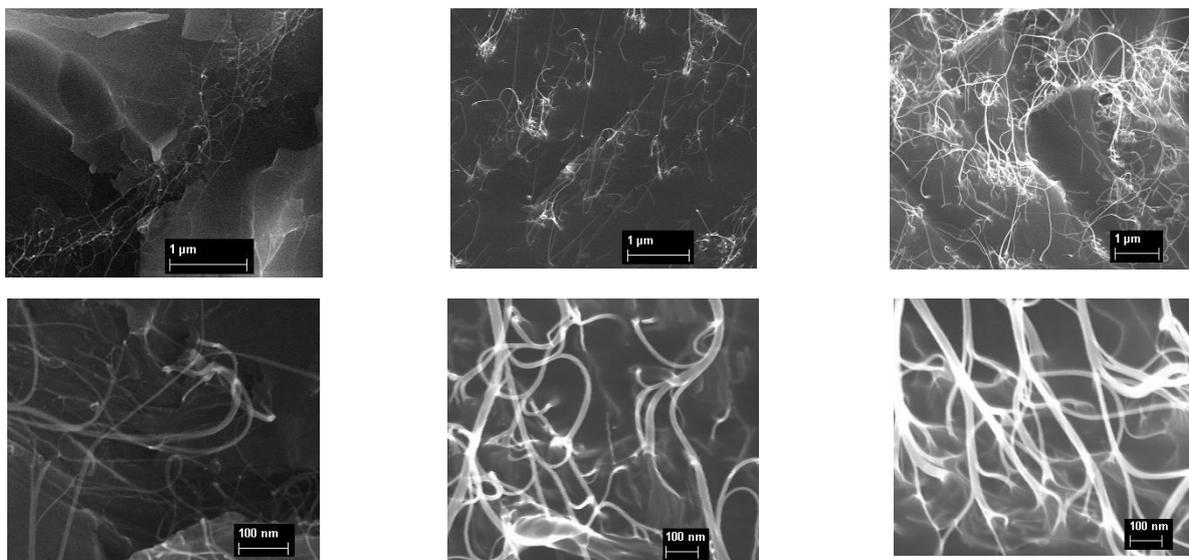


Рис. 12. Микрофотографии сколов эпоксидных композита с ОУНТ

Количество нанотрубок УНТ в одном жгуте можно рассчитать по формуле:

$$\frac{D_{\text{ж}}}{2} = \left(\frac{n_{\text{УНТ}} \cdot S_{\text{УНТ}}}{\pi \cdot \eta_{\text{УНТ}}} \right)^{1/2},$$

где $S_{\text{УНТ}}$ - площадь поперечного сечения ОУНТ, $\eta_{\text{УНТ}}$ - плотность упаковки, равная 0.74.

Согласно формуле 31, в нанокompозитах с концентрацией ОУНТ вблизи порога перколяции образуются жгуты, которые содержат до 18 нанотрубок.

С увеличением концентрации наполнителя в матрице увеличиваются диаметр жгутов и плотность их распределения в объеме полимера. При концентрации ОУНТ выше порога перколяции в полимере появляются образования, которые образуются в результате переплетения жгутов. Происходит насыщение полимера и, следовательно, появление микроразмерных образований (100 - 200 нм), которые не вносят существенный вклад в электропроводность композита.

При более высокой концентрации (рис. 3.23) происходит увеличение количества микроразмерных образований и диаметра жгутов. Увеличение

концентрации ОУНТ до 0.1% приводит к росту размера структур, которые соединены наноразмерными жгутами, до 3 мкм.

Как видно из приведенных данных использованный способ приготовления нанокompозита позволяет получить в матрице электропроводящую сеть из электропроводящих жгутов из ОУНТ, при отсутствии агрегативных образований, которые характерны для других типов исследованных наполнителей. Малый диаметр жгута и отсутствие агрегатов обеспечивает высокое значение величины межфазной поверхности матрица/ОУНТ.

Так как величина диэлектрической проницаемости при введении ОУНТ связана с межфазной поляризацией на границе матрица – наполнитель, то увеличение межфазной поверхности приводит к её росту.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы

1. Исследована электропроводность композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной углеродными частицами разных форм и размеров. Установлено, что при варьировании типа наполнителя в последовательности МУНТ – коллоидный графит – технический углерод происходит расширение критической области и рост порога перколяции.

2. Получены нанокompозиты со сверхнизким порогом перколяции. Показано, что применение ПАВ позволяет предотвратить агломерацию ОУНТ в полимере.

3. Получены нанокompозиты с большими значениями диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь при концентрации наполнителя не более 0.5 мас.%.

4. Методом диэлектрической спектроскопии исследовано влияние концентрации ОУНТ и температуры на релаксационные процессы нанокompозитов.

5. Рассчитаны зависимости коэффициентов отражения и прохождения ЭМИ слоев нанокompозитов с разными концентрациями ОУНТ от температуры.

6. Показано увеличение трещиностойкости нанокompозитов, модифицированных ОУНТ, на 95%. Прочность при растяжении и трехточечном изгибе при этом не изменяются.

7. Показано образование электропроводящей сети из электропроводящих жгутов из ОУНТ в эпоксиананокompозитах, при отсутствии агрегативных образований, которые характерны для других типов исследованных наполнителей.

Публикации:

1. Заднепровский Б.И., Ключев И.Ю., Турков В.Е. Электропроводность композитов на основе ряда углеродных наполнителей и оценка параметров ее перколяционной модели // Письма в ЖТФ. 2016, том 42, вып. 16, с. 87-94.
2. Ключев И.Ю., Шевченко В.Г., Куперман А.М., Солодилов В.И. Электрофизические характеристики эпоксидных нанокompозитов со сверхнизким порогом перколяции // Перспективные материалы, 2019, № 9, с. 38-43.
3. Ключев И.Ю., Коновалов С.Г., Дубовский А.Б., Куперман А.М. Исследование электрофизических свойств эпоксидных олигомеров, модифицированных углеродными наночастицами // Сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Черноголовка, 16-20 октября 2017 года, с. 90.
4. Ключев И.Ю., Куперман А.М. Эпоксидные нанокompозиты с низким порогом перколяции // Сборник трудов XX Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, Москва, 28-29 мая 2019 года, с. 81.
5. Ключев И.Ю., Солодилов В.И., Куперман А.М. Электрофизические и механические свойства эпоксидных нанокompозитов // Сборник трудов XXI Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов. – Москва. 17-19 февраля 2020 года, с. 52.