

## НОВЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*С.М. ЛЕБЕДЕВ, О.С. ГЕФЛЕ, Е.Т. АМИТОВ*

Томский политехнический университет

E-mail: lsm70@mail.ru

## NEW ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER MATERIALS MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

*S.M. LEBEDEV, O.S. GEFLE, E.T. AMITOV*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: lsm70@mail.ru

*Abstract. Conductive polymer composites (CPC) modified by single-walled carbon nanotubes were studied in this work. Loading single-walled carbon nanotubes into carbon black/polymer composites lowers both the percolation threshold and the volume resistivity of such composites. The application of a small quantity of single-walled carbon nanotubes in carbon black/polymer composites allows reducing the carbon black content and improving the rheological and processing properties.*

**Введение.** Электропроводящие полимерные композиции (ЭПК), наполненные техническим углеродом (ТУ), широко используются в промышленности благодаря их низкой стоимости. Однако перколяционный порог (критическое содержание ТУ) для таких ЭПК изменяется от 15 вес.% [1, 2] до 40 об.% [3, 4]. Высокое содержание ТУ приводит к повышению вязкости расплава и ухудшению механических и реологических свойств ЭПК. Поэтому уменьшение содержания ТУ, необходимого для обеспечения заданного уровня проводимости ЭПК, является актуальной практической задачей. В данной работе мы описываем новый подход для развития электропроводящих полимерных материалов, модифицированных небольшим количеством одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Данный подход обеспечивает возможность уменьшения содержания ТУ в ЭПК, и позволяет применить ОУНТ для крупнотоннажного производства ЭПК в электротехнике и силовой энергетике.

### Методика эксперимента

В качестве полимерной матрицы в данной работе использовался линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) с показателем текучести расплава 20 г/10мин и плотностью 0,924 г/см<sup>3</sup>. Для повышения совместимости полимерной матрицы и наполнителей в полимерную матрицу перед смешением был добавлен 1 вес.% ЛПЭНП, модифицированного малеиновым ангидридом. Электропроводящий технический углерод и одностенные углеродные нанотрубки (TUBALL<sup>TM</sup>, OCSiAl, Россия) применялись в качестве наполнителей.

Все ЭПК были изготовлены путем смешения в лабораторном смесителе 50 ЕНТ (Grabender, Германия). Время смешения изменялось от 10 до 25 мин.

Плоскопараллельные образцы для исследований с размерами 85×65×1 мм изготавливались методом горячего прессования из расплава.

Измерения действительной части проводимости на переменном токе  $\gamma_a = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot \tan \delta$  и фазового угла между током и напряжением  $\varphi$  производились на переменном напряжении 3 В в диапазоне частот 10<sup>-1</sup> до 10<sup>6</sup> Гц с помощью измерителя Solartron Instrument (Impedance/Gain-Phase Analyzer Solartron 1260 + Dielectric Inter-

face Solartron 1296). От пяти до десяти измерений на каждую декаду во всем диапазоне частот были проведены для всех образцов.

Измерения удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  для всех ЭПК проводились с помощью моста постоянного тока по четырехточечному методу на напряжении 3 В.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны частотные зависимости  $\gamma_a$  как для полимерной матрицы, так и для ЭПК, наполненных ТУ и ОУНТ. Видно, что добавление 5 вес.% ТУ в полимерную матрицу приводит к увеличению  $\gamma_a$  в низкочастотном диапазоне примерно на шесть порядков величины по сравнению с полимерной матрицей. Добавка 0,01 вес.% ОУНТ в композицию ЛПЭНП/ТУ с 5 вес.% ТУ приводит к увеличению  $\gamma_a$  на семь порядков величины. Введение 0,1 вес.% ОУНТ в ту же композицию приводит к увеличению  $\gamma_a$  более чем на девять порядков величины. Дальнейшее увеличение содержания УНТ может приводить к увеличению  $\gamma_a$  более чем на десять порядков по сравнению с полимерной матрицей. Кроме того, для композиций ЛПЭНП/ТУ/ОУНТ при содержании УНТ более чем 0,01 вес.% наблюдается так называемая квазистационарная проводимость постоянного тока.

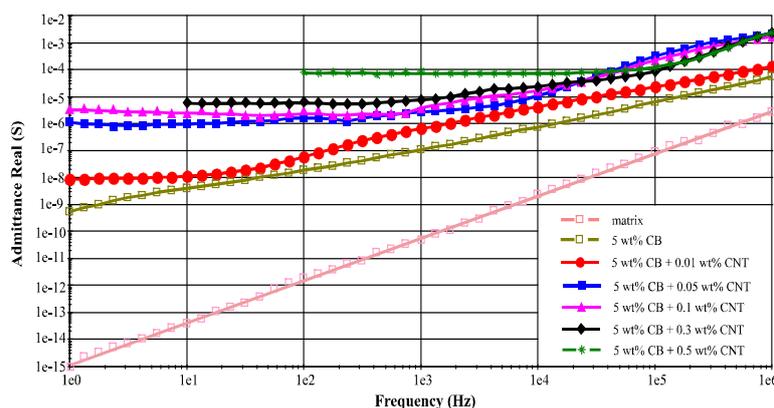


Рисунок 1 – частотные зависимости проводимости  $\gamma_a$  для ЛПЭНП/ТУ/УНТ композиций с 5 вес.% ТУ и различным содержанием УНТ

Для сравнения на рис. 2 приведены частотные зависимости  $\gamma_a$  для ЛПЭНП/ТУ композиций. Видно, что введение 0,3-0,5 вес.% УНТ в композицию ЛПЭНП/ТУ с 5 вес.% ТУ приводит к увеличению  $\gamma_a$  до  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  См, что соизмеримо с величиной  $\gamma_a$  для композиции ЛПЭНП/ТУ с 10 вес.% ТУ (см. рис. 1 и 2). То есть, небольшое количество УНТ позволяет существенно уменьшить содержание ТУ за счет так называемого эффекта формы УНТ и формирования разветвленной объемной проводящей сетки.

Рисунок 3 показывает частотные зависимости  $\varphi$  для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 5 вес.% ТУ при различном содержании УНТ. Можно отметить, что значение  $\varphi$  для полимерной матрицы близко к  $90^\circ$ , а угла  $\delta$  – к  $0^\circ$  ( $\delta = 90^\circ - \varphi \approx 0^\circ$ ) во всем исследованном диапазоне частот.

Значение  $\varphi$  для ЛПЭНП/ТУ композиций с 5 вес.% ТУ изменяется от  $70^\circ$  до

82° (угол  $\delta$  – от 20° to 8°). Таким образом, композиция с 5 вес.% ТУ еще обнаруживает квазидиэлектрические свойства. Все композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ являются электропроводящими материалами, особенно в низкочастотном диапазоне частот, где угол  $\varphi$  близок к 0° (а угол  $\delta$  – к 90°).

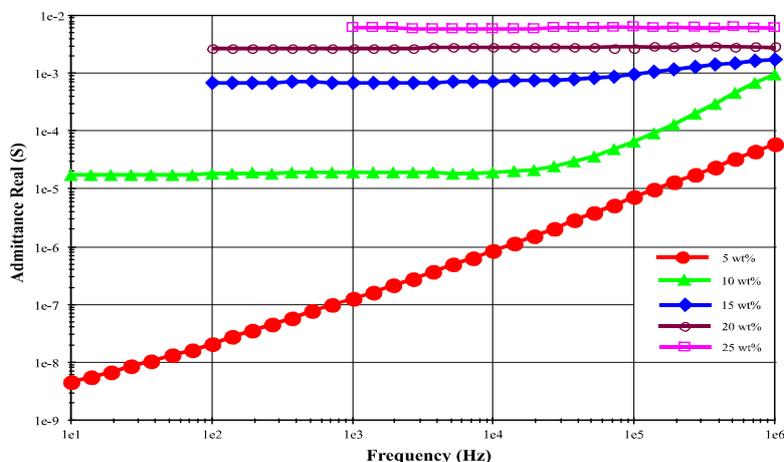


Рисунок 2 – частотные зависимости проводимости  $\gamma_a$  для композиций ЛПЭНП/ТУ.

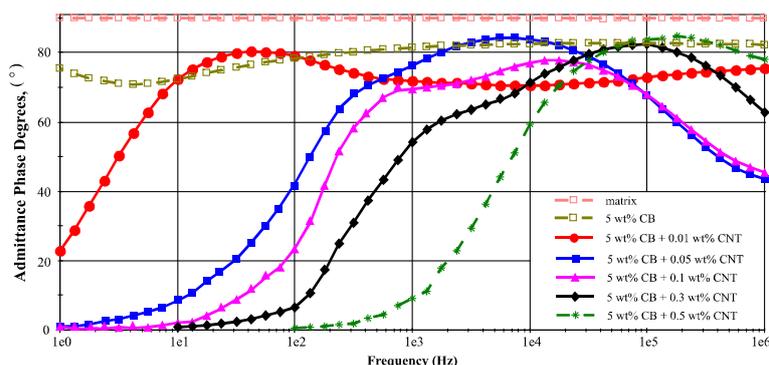


Рисунок 3 – частотные зависимости фазового угла  $\varphi$  для полимерной матрицы и ЛПЭНП/ТУ/УНТ композиций с 5 вес.% ТУ и различным содержанием УНТ.

Измерения значений  $\rho_v$  проводились для оценки эффективности применения УНТ в проводящих композициях ЛПЭНП/ТУ. Как показано на рис. 4, значение  $\rho_v$  резко уменьшается при увеличении содержания ТУ. Для сравнения на рис. 5 показано изменение  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при увеличении содержания УНТ.

Из рис. 5 видно, что значение  $\rho_v$  для этих композиций может быть уменьшено с 5700 Ом·м до 750 Ом·м – для композиции с 10 вес.% ТУ и с 530 Ом·м до 60 Ом·м для композиции с 15 вес.% ТУ за счет изменения содержания УНТ от 0,01 до 0,5 вес.%.

Сравнение рис. 4 и 5б показывает, что значения  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ с 20 вес.% ТУ и ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 15 вес.% ТУ + 0,3 вес.% УНТ практически равны друг другу и составляют 65 Ом·м.

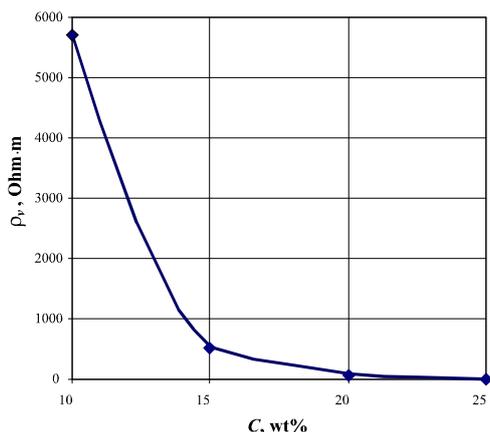


Рисунок 4 – зависимость  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ от содержания ТУ.

То есть, замена двойной композиции ЛПЭНП/ТУ с 20 вес.% ТУ на тройную композицию ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 15 вес.% ТУ и 0,3 вес.% УНТ позволяет снизить содержание ТУ на 5 вес.% при сохранении значения удельного сопротивления.

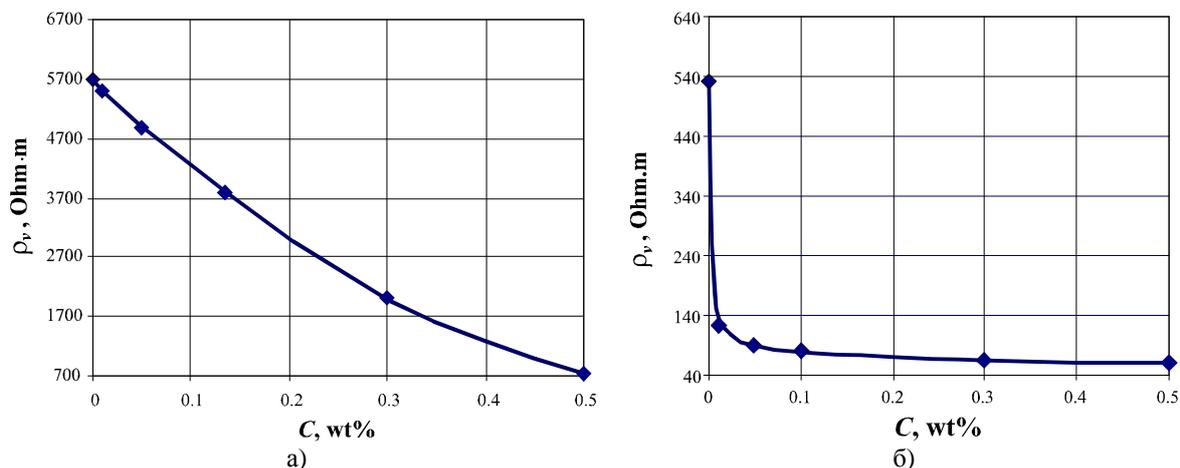


Рисунок 5 – а) зависимость  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 10 вес.% ТУ; б) зависимость  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 15 вес.% ТУ от содержания УНТ.

#### Список литературы

1. J.-F. Zou, Z.-Z. Yu, Y.-X. Pan, X.-P. Fang, Y.-C. Ou. Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold. *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, 2002, Vol. 40, P. 954–963.
2. Y. Xi, A. Yamanaka, Y. Bin, M. Matsuo. Electrical properties of segregated ultra-high molecular weight polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, Vol.105, P. 2868–2876.
3. J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, G. Boiteux, G. Seytre, M. Pineri. Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept. *Polym. Eng. Sci.*, 2000, Vol. 40, P. 36–45.
4. J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 1999, Vol. 40, P. 5967–5971.