



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99185** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
H05K 9/00
C08G 69/00
C08J 7/00
C08F 6/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 12311**
(22) Дата подання заявки: **17.11.2014**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.05.2015**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **25.05.2015, Бюл.№ 10**

(72) Винахідник(и):
Пуд Олександр Аркадійович (UA),
Петричук Михайло Васильович (UA),
Огурцов Микола Олександрович (UA),
Носков Юрій Васильович (UA),
Сидоров Дмитро Олександрович (UA),
Пуд Сергій Олександрович (UA),
Коваленко Валерій Фадейович (UA)
(73) Власник(и):
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА
НАФТОХІМІЇ НАН УКРАЇНИ,
вул. Мурманська, 1, м. Київ-94, 02660 (UA)

(54) ГІБРИДНИЙ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИЙ ПЛІВКОВИЙ НАНОКОМПОЗИТ ДЛЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ТА ЕЛЕКТРОСТАТИЧНОГО ЗАХИСТУ

(57) Реферат:

Гібридний електропровідний плівковий наноккомпозит для електромагнітного та електростатичного захисту складається з діелектричного полімеру, поліаніліну (ПАНІ) та вуглецевих нанотрубок. Як діелектричний полімер містить механічно міцний діелектричний полімер полівініліденфториду (ПВДФ) або пластифікованого полівінілхлориду (ПВХ) поліанілін, синтезований шляхом полімеризації аніліну в присутності часток цього діелектричного полімеру та поверхнево-активного допantu, а також вуглецеві нанотрубки без будь-якої попередньої модифікації.

UA 99185 U

Корисна модель належить до галузей захисту людини та електронного обладнання від електромагнітного та електростатичного забруднення навколишнього середовища. Такий захист в більшості випадків забезпечується за рахунок екранування матеріалами, здатними як поглинати і/або відбивати електромагнітні мікрохвилі, так і відводити статичну електрику [1, 2].

Відоме використання як екрануючих матеріалів електропровідних покриттів на полімерах або інших діелектриках [3]. Однак, вони можуть відшаровуватися або розтріскуватися при навантаженнях. Ця проблема може бути вирішена при використанні нанокompозитів полімерів з електропровідними наповнювачами [4]. Разом з тим, у випадку мікронрозмірних наповнювачів (металеві та вуглецеві волокна і частки, сажа тощо) для досягнення достатньої електропровідності композиту потрібно використовувати високі наповнення до 16 об. % [4]. Як наслідок при цьому погіршуються механічні характеристики матеріалу. Для розв'язання цієї проблеми запропоновано нанорозмірні електропровідні наповнювачі, наприклад вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що забезпечують високу провідність і міцність матеріалу навіть при дуже низькому вмісті ВНТ (<0,5-5 мас. %) [5]. Такий підхід потребує функціоналізації ВНТ окисненням або покриттям перехідними тонкими шарами поверхнево-активних речовин (ПАР), або полімерів для поліпшення гомогенності нанокompозитів ВНТ з полімерами [6]. Однак, окиснення призводить до появи дефектів на поверхні ВНТ, а якість і товщина додаткових шарів ПАР або полімерів мають бути строго контрольовані, щоб не завадити взаємодії ВНТ з матричним полімером, що ускладнює технологію виготовлення таких матеріалів [6]. Аналогічне технологічне ускладнення виникає при окиснювальному синтезі електропровідного полімеру на поверхні нанотрубок електропровідних полімерів та наступним введенням отриманого бінарного нанокompозиту в полістирольну (ПС) діелектричну матрицю (прототип) [7]. Більше того, рівень електропровідності отриманого таким чином плівкового композиту навіть при концентрації цього нанокompозиту 20 мас. % нижче порога 10^{-2} См/см [7], необхідного для ефективного захисту від електромагнітного забруднення. Екрануюча здатність такого матеріалу при товщині 1 мм не перевищує навіть 17 дБ у вузькому частотному діапазоні 12,4-18,0 ГГц. Лише при концентрації цього бінарного нанокompозиту 30 мас. %, електропровідність плівкового композиту досягає трохи вищої вказаного порога електропровідності 0,035 См/см, а його здатність до магнітного екранування не перевищує навіть 25 дБ при 18 ГГц і товщині 1 мм. Слід зазначити, механічна міцність таких матеріалів буде суттєво зниженою порівняно з меншими концентраціями домішок.

Задачею даної корисної моделі є створення нового гібридного плівкового нанокompозиту, що ефективно екранує від електромагнітних полів у широкому частотному діапазоні 10 МГц - 20 ГГц, має високу електропровідність, є механічно міцним та містить поліанілін, ВНТ, розподілені в матриці промислового полімеру.

Поставлена задача вирішується тим, що формують гібридний електропровідний плівковий нанокompозит, який складається з діелектричного полімеру, поліаніліну (ПАНІ) та вуглецевих нанотрубок, згідно з корисною моделлю, задану кількість поліаніліну в матриці механічно міцного діелектричного полімеру полівініліденфториду (ПВДФ) або пластифікованого полівінілхлориду (ПВХ) вводять шляхом полімеризації аніліну в присутності часток цього діелектричного полімеру та поверхнево-активного допantu додецилбензолсульфо кислоти (ДБСК), а вуглецеві нанотрубки вводять без будь-якої попередньої модифікації при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

полівініліденфторид (або полівінілхлорид з 35 мас. % дибутилфталату)	80,9-95,1
поліанілін	2,3-4,8
вуглецеві нанотрубки	0,1-15.

Виготовлення електропровідного гібридного плівкового нанокompозиту реалізують в три етапи. На першому етапі синтезують електропровідний ПАНІ на поверхні часток матричного полімеру ПВДФ або ПВХ методом хімічної окиснювальної полімеризації під дією персульфатного окисника (персульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ або калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в присутності поверхнево-активної кислоти-допantu ДБСК. Після завершення синтезу, з реакційного середовища виділяється, очищується і висушується порошок бінарного композиту ПВДФ(ПВХ)/ПАНІ-ДБСК. На другому етапі цей порошок змішується з вуглецевими нанотрубками у випадку ПВДФ/ПАНІ-ДБСК, а у випадку ПВХ/ПАНІ-ДБСК до суміші з заданою кількістю ВНТ додається ще пластифікатор дибутилфталат. З отриманих сумішей формуються плівки пресуванням при температурі, вищій за температуру плавлення матричного полімеру. На третьому етапі нанокompозитні плівки тестуються на електропровідність та здатність до електромагнітного екранування.

Суть винаходу пояснюється наступними прикладами:

Приклад 1 (Етап 1). Синтез бінарного композиту

Для проведення синтезу бінарного ПВДФ(ПВХ)/ПАНІ-ДБСК композиту готують 20-40 мас. % дисперсію порошку ПВДФ або ПВХ у дистильованій воді при ультразвуковому перемішуванні та в присутності поверхнево-активної кислоти-допantu ДБСК. Кількість ДБСК визначається кількістю ПАНІ, яку необхідно ввести в цільовий композит і розраховується по молярному співвідношенню анілін:ДБСК=1:(1,1-1,5). Прийнято для даної системи, що кількість синтезованого ПАНІ дорівнює кількості використаного аніліну. Після додавання ДБСК до дисперсії полімерного порошку суміш витримується 30 хв при кімнатній температурі, потім до неї додається анілін у згаданому молярному співвідношенні до ДБСК. Ця суміш витримується при перемішуванні 1-1,5 год. і потім охолоджується до 1-10 °С. До охолодженої суміші додається попередньо охолоджений розчин окисника $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ або $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Отримана суміш витримується при перемішуванні протягом 6-24 год. до завершення полімеризації аніліну. Потім, отриманий осад зеленого бінарного композиту відфільтровується і промивається на фільтрі. Відфільтрований композит висушуються у вакуумі при температурі 50-70 °С до постійної маси.

Приклад 2 (Етап 2). Формування плівок тернарних гібридних нанокompозитів

Отриманий за прикладом 1 порошок композиту ПВДФ/ПАНІ-ДБСК змішується з ВНТ у заданих кількостях (див. Прикл. 3, Табл. 1) і пресується у вигляді плівки при температурі 190-210 °С протягом 1-2 хв. для отримання і подальшого тестування цільового електропровідного гібридного плівкового нанокompозиту ПВДФ/ПАНІ-ДБСК/ВНТ з різним вмістом ВНТ.

У випадку ПВХ матриці до композиту ПВХ/ПАНІ-ДБСК спочатку додається при перемішуванні пластифікатор дибутилфталат (ДБФ) у кількості 35 мас. % від маси ПВХ. Отриманий пластифікований композит (ПВХ+ДБФ)/ПАНІ-ДБСК змішується з ВНТ у заданих кількостях (див. Прикл. 3, Табл.) і пресується у вигляді плівки при температурі 170-180 °С протягом 1-2 хв. для формування і подальшого тестування цільового електропровідного гібридного плівкового нанокompозиту (ПВХ+ДБФ)/ПАНІ-ДБСК/ВНТ з різним вмістом ВНТ.

Приклад 3 (Етап 3). Тестування плівок тернарних гібридних композитів

Електропровідність пресованих згідно з прикладом 2 плівок нанокompозитів випробовували згідно з ГОСТ 20214-74 [8]. Здатність цих плівок до електромагнітного екранування визначали за допомогою мікрохвильового аналізатора Agilent N5230A з пробником Agilent 85070E в діапазоні 10 MHz-20 GHz.

Таблиця

Ефективність екранування та електропровідність цільових тернарних плівкових гібридних матеріалів. Плівки виготовлено згідно прикладу 2 з синтезованих бінарних ПВДФ(ПВХ)/ПАНІ-ДБСК композитів з вмістом ПАНІ-ДБСК 4,8 мас. % при додаванні різних кількостей ВНТ. Товщина плівок 1 мм

№ п/п	Матричний полімер в бінарному композиті	ВНТ, %	Електропровідність, См/см	Ефективність екранування (дБ) при частотах (Гц)					
				10^7	10^8	$3 \cdot 10^8$	10^9	10^{10}	$2 \cdot 10^{10}$
1	ПВДФ	-	0,23	-15,1	-15,8	-17,3	-19,8	-27,7	-31,5
2	ПВДФ	0,1	0,41	-19,0	-16,9	-17,9	-21,0	-29,7	-33,4
3	ПВДФ	0,5	0,40	-18,7	-18,0	-19,2	-21,5	-29,7	-33,3
4	ПВДФ	5	0,46	-22,2	-21,4	-22,4	-24,0	-31,8	-36,4
5	ПВДФ	10	0,53	-18,4	-13,7	-13,2	-16,3	-26,5	-30,9
6	ПВДФ	15	1,35	-19,4	-15,5	-16,0	-19,5	-33,7	-44,7
7	ПВХ + 35 мас. % ДБФ	-	$3,2 \cdot 10^{-8}$	-26,2	-16,9	-14,3	-8,71	-4,63	-2,67
8	ПВХ + 35 мас. % ДБФ	10	0,043	-36,3	-26,6	-25,1	-27,1	-25,9	-23,0
9	ПС (прототип)	20, (композит ВНТ-ПАНІ)	$6,3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	17,0	16,0
10	ПС (прототип)	30, (композит ВНТ-ПАНІ)	0,035	-	-	-	-	23,0	24,5

Як видно з представлених в табл. результатів, матричний полімер ПВДФ забезпечує найвищу електропровідність сформованих плівкових композитів достатню не тільки для захисту від статичної електрики, але й для ефективного екранування електромагнітної радіації. Найвищий ступінь екранування (44,7 дБ) у високочастотній області досягається при 15 мас. % вмісті ВНТ в гібридному тернарному нанокompозиті № 6. Однак цей ефект нелінійно змінюється з концентрацією ВНТ і в низьких частотах (10 МГц - 1 ГГц) має кращий показник для нанокompозиту № 4 з 5 мас. % ВНТ. Заміна матричного полімеру ПВДФ на ПВХ призводить до різкого зниження електропровідності композитних плівок (№№ 7 і 8), однак навіть в цьому випадку її рівень достатній для електростатичного захисту. Разом з тим, при однаковому вмісті ВНТ (10 мас. %), плівковий гібридний нанокompозит на основі ПВХ має помітно вищу ефективність екранування в низькочастотній області (10 МГц - 1 ГГц), порівняно з таким на основі ПВДФ. Таким чином, для екранування високочастотних електромагнітних полів доцільно використовувати запропоновані плівковий гібридний нанокompозит з матрицею ПВДФ № 6. Для низькочастотних електромагнітних полів найефективніше використовувати нанокompозит № 4 або нанокompозит № 8 з матрицею ПВХ. Плівковий матеріал за прототипом демонструє значно нижчі електропровідність та здатність до електромагнітного екранування при вищому вмісті ВНТ порівняно з запропонованими матеріалами.

Джерела інформації:

1. Saini P., Arora M. Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on ICP, Graphene and CNTs // Chapter3 in New Polymers for Special Applications (ed. A.D. Gomes). - Intech, Croatia. - 2012. - P. 71-112.

2. Saini P., Choudhary V., Dhawan S.K. / Improved microwave absorption and electrostatic charge dissipation efficiencies of conducting polymer grafted fabrics prepared via in situ polymerization // Polym. Adv. Technol. - 2011. - V 23, No 3. - P. 343-349.

3. New Opportunities in Conductive Coatings Markets [Електронний ресурс] / A NanoMarkets White Paper, 2011; - Режим доступу: <http://www.nanomarkets.net/Downloads/ConductiveCoatingsPaper.pdf>. - Назва з екрану.

4. Ravati S., Favis B.D. / Low percolation threshold conductive device derived from a five-component polymer blend // Polymer. - 2010. - V. 51. - P. 3669-3684.

5. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst / H.M. Kim et al. // Appl. Phys. Lett. - 2004. - V. 84. - No 4. - P. 589-591.

6. Specific Functionalization of Carbon Nanotubes for Advanced Polymer Nanocomposites / N.G. Sahoo et al. // Adv. Funct. Mater. - 2009. - No 19-P. 3962-3971.

7. Enhanced microwave absorption behavior of polyaniline-CNT/polystyrene blend in 12.4-18.0 GHz range / P. Saini et al. // Synth. Met. - 2011. - V. 161. - P. 1522-1526.

8. // ГОСТ 20214-74 Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного электрического сопротивления при постоянном напряжении.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Гібридний електропровідний плівковий нанокompозит для електромагнітного та електростатичного захисту, який складається з діелектричного полімеру, поліаніліну (ПАНІ) та вуглецевих нанотрубок, який **відрізняється** тим, що як діелектричний полімер містить механічно міцний діелектричний полімер полівініліденфториду (ПВДФ) або пластифікованого полівінілхлориду (ПВХ) поліанілін, синтезований шляхом полімеризації аніліну в присутності часток цього діелектричного полімеру та поверхнево-активного допantu, а також вуглецеві нанотрубки без будь-якої попередньої модифікації при наступному співвідношенні компонентів (мас. %):

полівініліденфторид (або полівінілхлорид з 35 мас. % дибутилфталату)	80,9-95,1
поліанілін	2,3-4,8
вуглецеві нанотрубки	0,1-15.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601