

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.16>

УДК 678.01.539.3:
678.744.534:678.5

БУТЕНКО О. О.¹, МІСЮРА А. І.², МАМУНЯ Є. П.³,
БАРСУКОВ В. З.¹, ХОМЕНКО В. Г.¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

ТЕРМОМЕХАНІЧНИЙ АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛБУТИРАЛЮ

Мета. Метою даної роботи було дослідження термомеханічних властивостей електропровідних полімерних композитів на основі полівінілбутиралу, які можуть бути застосовані в якості екрануючих покриттів для електронного обладнання.

Методика. Дослідження структури електропровідних полімерних композитів виконані за допомогою скануючого електронного мікроскопу Phenom Pro Desktop. Дослідження температурної залежності деформації композиційних матеріалів одержані за допомогою термомеханічного аналізатору Q400 EM (TA Instruments, США) в температурному інтервалі від 20 до 180°C зі швидкістю нагріву 5 °C/хв. Діаметр кінцевика індентора був 0,85 мм, прикладена сила 0,28 Н, що відповідає навантаженню ~0,5 МПа.

Результати. Розроблені композити на основі полімерної матриці та електропровідних вуглеграфітових матеріалів з додаванням магнетиту. Одержані дані термомеханічного аналізу композитів відображають особливості поведінки структурних переходів композиту в широкій області температур. Проаналізовано криві залежності похідної деформації від температури. Встановлено, що введення вуглеграфітового наповнювача дозволяє збільшити величину рівноважного модуля композиційного матеріалу в області пластичної деформації, оскільки наповнювач обмежує течію композиту, а відповідно і його деформацію.

Наукова новизна. Вперше виконаний термомеханічний аналіз композитних матеріалів, що були розроблені для екранування електромагнітного випромінювання. Встановлена деформаційна стійкість матеріалу від природи і кількості вуглеграфітового наповнювача в композиті..

Практична значимість. Запропоновані електропровідні композитні матеріали для екранування електронних приладів, що мають високу термомеханічну стійкість.

Ключові слова: термомеханічний аналіз, деформація, рівноважний модуль, модуль пружності, течія матеріалу, електропровідні композити.

Вступ. Вуглеграфітові матеріали різної природи дозволяють використовувати їх при створенні захисних екрануючих покриттів від електромагнітного випромінювання (ЕМВ). Відомі захисні матеріали, що отримані на основі ацетиленової сажі та графіту [1, 2], вуглецевих нанотрубок [3,4], графену [5]. Сьогодні особлива увага приділяється композитним полімер- вуглеграфітовим матеріалам [6-8] для захисту від ЕМВ. Значно знизити виробничі витрати на виготовлення захисних екранів дозволяють покриття, одержані шляхом фарбування, при цьому даний метод формування захисного шару дозволяє забезпечувати необхідні екрануючі характеристики в заданому діапазоні частот [9, 10].

В роботі запропоновано формування захисного покриття у вигляді фарби на основі полівінілбутиралу (PVB), наповненого різними матеріалами. Зокрема в якості наповнювачів використовували ацетиленову сажу, графіт, зразки графітизованої сажі та магнетит. Поверхня частинок вуглецевих матеріалів має велику питому поверхню, внаслідок чого вони мають високу адсорбційну здатність. Тому вуглецеві матеріали можуть суттєво змінювати фізичні характеристики полімерної матриці в покритті. Важливим для захисних покриттів є

їх термомеханічна стійкість, особливо, коли вони застосовуються в електронних приладах, де вони можуть нагріватися до різних температур внаслідок роботи електронних елементів. У зв'язку з цим, в роботі приділена особлива увага термомеханічному аналізу композитних захисних покриттів в широкому діапазоні температур.

Постановка завдання. Дослідження механічних характеристик наповненого композиту на основі полівінілбутиралу в широкому температурному діапазоні та визначення робочого інтервалу температур для даного композиту. Дослідження впливу різного типу наповнювачів на термомеханічні властивості композиту.

Результати дослідження. Одним із методів для досліджень деформаційних властивостей полімерів є термомеханічний аналіз (ТМА) [11]. Принцип даного методу базується на надточному вимірюванні деформації зразка під дією температури і навантаження або під дією навантаження в часі. ТМА дає змогу вивчити механічні процеси в аморфних, кристалічних і сітчастих полімерних матеріалах, температурні та фазові переходи, встановити вплив структуроутворення на термічні і механічні властивості, а також дослідити вплив наповнювачів та модифікаторів на механічні характеристики полімерних та композиційних матеріалів в цілому.

Прилад ТМА реєструє зміну лінійних розмірів зразка при нагріванні за статичного навантаження на зразок. На Рис. 1 наведено основні елементи аналізатора: індентор, що задає навантаження на зразок, нагрівальний елемент (пічка) та система реєстрації сигналу (датчик переміщення, термопара).

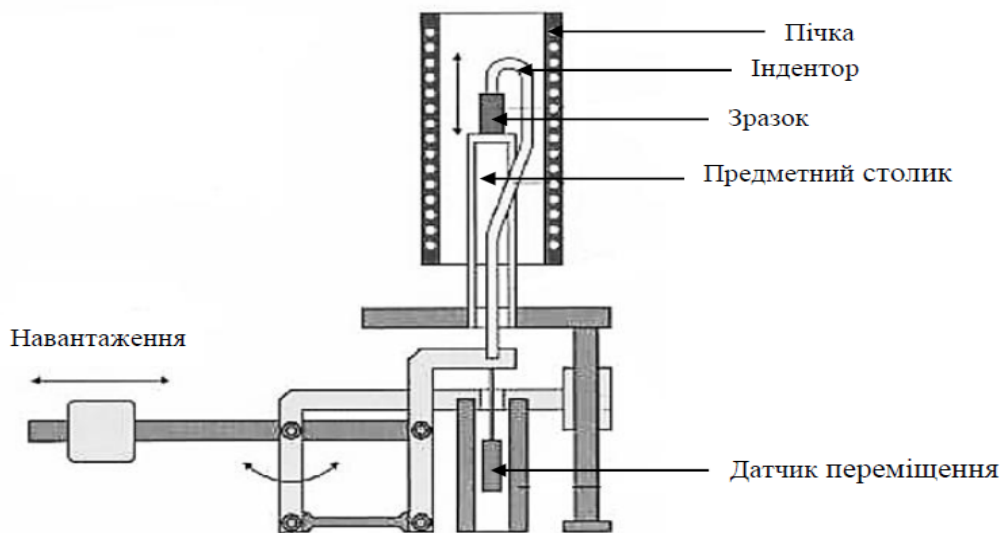


Рис.1. Основні елементи аналізатора ТМА

Термомеханічні вимірювання проводилися за допомогою термомеханічного аналізатора Q400 EM (TA Instruments, США). Дослідження виконувались в температурному інтервалі від 20 до 180 °С зі швидкістю нагріву зразку 5 °С/хв. Діаметр кінцевика індентора був 0,85 мм, прикладена сила 0,28 Н, що відповідає навантаженню ~ 0,5 МПа.

Досліджувані зразки виготовлені у вигляді фарби з полімерної основи – полівінілбутирально (PVB) та різних наповнювачів: сажі (CB), колоїдного графітового препарату (KGP) і оксиду заліза (Fe_3O_4), яка наносилася на основу з металевої фольги (мідної (Cu) або алюмінієвої (Al)). Склад отриманих плівок наведений в Табл. 1. Зразки 1-4 та 5-8 попарно ідентичні. Зразки 2, 6, 4, 8 додатково були вкриті шаром полімеру.

Таблиця 1.

Склад досліджуваних зразків

№ зразка	Склад композитів
PVB-0	100* PVB
PVB-1, 5	20PVB + 20CB + 60KGP
PVB-2, 6	20PVB + 20CB + 60KGP з додатковим шаром PVB
PVB-3, 7	16,7PVB + 16,7CB + 50KGP + 16,6 Fe_3O_4
PVB-4, 8	16,7PVB + 16,7CB + 50KGP + 16,6 Fe_3O_4 з додатковим шаром PVB
	зразки 1, 2, 3, 4 – сформовані на мідній фользі зразки 5, 6, 7, 8 – сформовані на алюмінієвій фользі *-цифри відображають вміст матеріалу в масових відсотках

На Рис. 2 наведено приклади структури досліджуваних композитних плівок. Відповідно до Рис. 2 (а, б, в) покриття мають порувату структуру. На поверхні присутні численні дефекти у вигляді впадин розміром до 10 мкм. Слід відмітити, що додавання магнетиту значно покращує структуру покриття. Покриття з магнетитом (Рис. 2 г, д, е) мають меншу кількість пор та тріщин внаслідок того, що сажа заповнює порожнечі між частинками графіту. Встановлений факт можна пояснити впливом механічної дії магнетиту під час виготовлення фарби. Магнетит перешкоджає утворенню агломератів вуглеграфітового матеріалу.

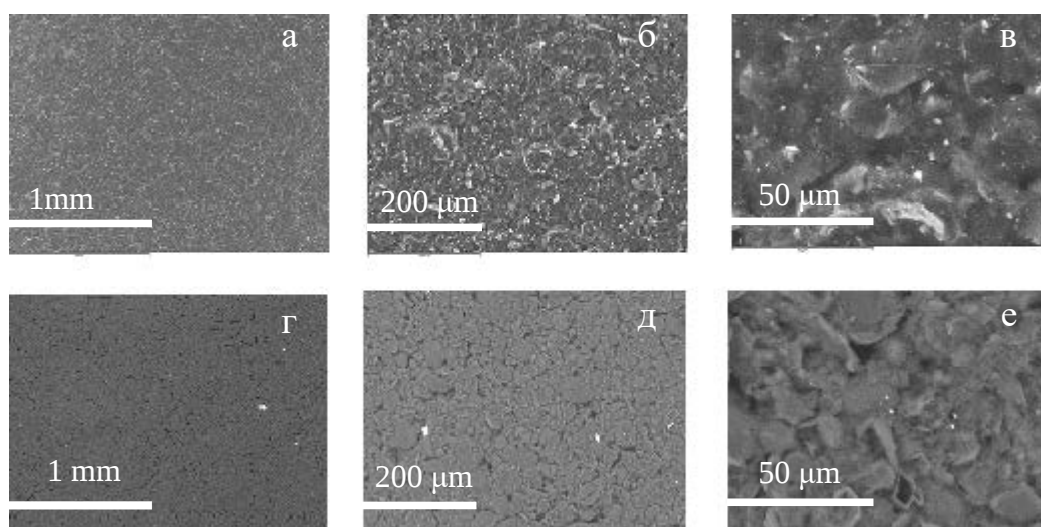


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні композитних плівок різного: (а, б, в)-зразки 1,5; (г, д, е)-зразки 3,7

В роботі були досліджені вищевказані плівки методом ТМА. На Рис. 3 наведені термомеханічні криві для композитів на основі PVB (Табл. 1). Криві відображають факт

деформації композитів при збільшенні температури. В нашому випадку деформація (ε) - це зміна товщини композиту при penetрації, що розрахована за рівнянням (1):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} * 100\% \quad (1)$$

де ΔL – зміна товщини композиту, L_0 – початкове значення товщини композиту.

Деформація полімеру залежить від металу підкладки, зокрема на алюмінієвій фользі вона становить 100 % за температури 150 °С, в той же час на мідній фользі при температурі 150 °С деформація – 87 %. З отриманих даних видно, що термомеханічна крива для чистого PVB відрізняється від кривих, отриманих для композитів на його основі. Наведені криві для композитів PVB є подібними та характеризуються меншим значенням деформації, що пов'язано з присутністю наповнювача в полімерній матриці. Покриття композиту додатковим шаром полімеру збільшує значення деформації.

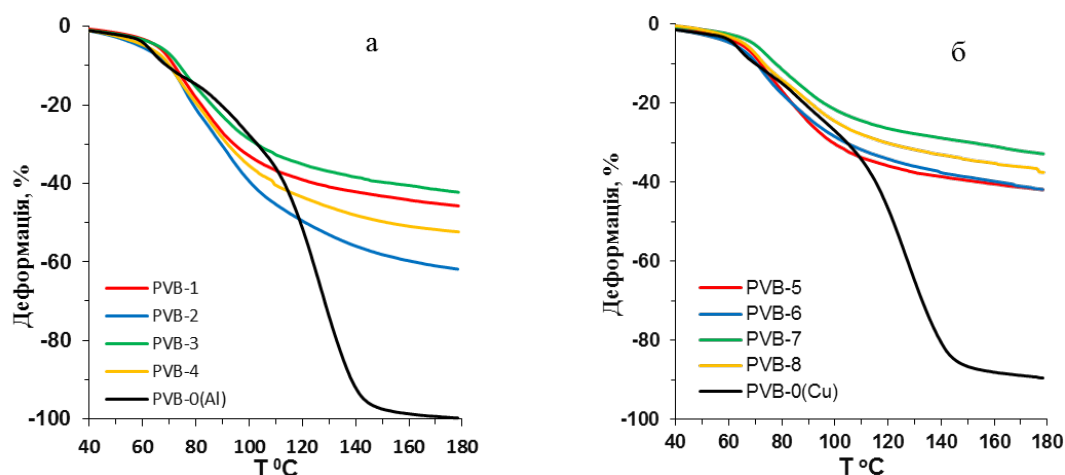


Рис.3. Температурна залежність деформації композитів на алюмінієвій (а) та мідній (б) фользі

На Рис.4 наведено температурну залежність похідної деформації композиту по температурі ($\Delta L/\Delta T$, $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$). Відповідно до Рис. 4 можна стверджувати, що полімер без наповнювачів характеризується двома мінімумами. Перший мінімум спостерігається при 64 °С, який є близьким до температури склування PVB (~57 °С). Другий мінімум (високотемпературний) більшої інтенсивності спостерігається при 127 °С. Слід зазначити, що природа другого піку не зовсім зрозуміла і потребує додаткових досліджень.

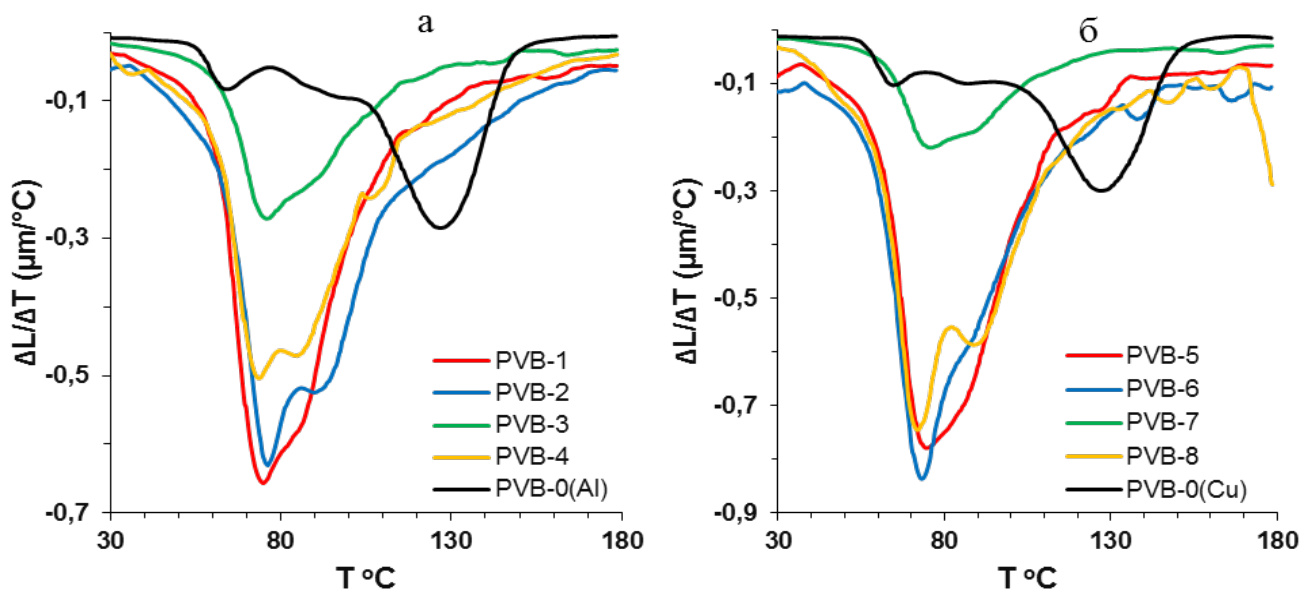


Рис.4. Температурна залежність похідної деформації для композитів на алюмінієвій (а) та мідній (б) фользі

Внесення наповнювача до полімерної матриці призводить до зміни температурної поведінки композиту. Замість двох мінімумів, що були присутні в плівці PVB, спостерігається один уширений мінімум. Можна зробити висновок, що при наповненні полімеру вуглеграфітовими матеріалами, відбувається зсув першого піку в область більш високих температур (74-76 $^\circ\text{C}$), а другого в область низьких температур, внаслідок чого на кривих спостерігається єдиний широкий пік. Більш чітко такий ефект спостерігається для композитів PVB-2 та PVB-4, котрі вкриті додатковим шаром полімеру. Для цих композитів високотемпературне плече є більш вираженим. Описана поведінка свідчить про те, що наповнювач суттєво впливає на молекулярну рухливість полімеру.

На основі температурної залежності деформації досліджуваних композитів за рівнянням (2) розраховано рівноважний модуль (E) зразків, значення якого наведені на Рис. 5.

$$E = \frac{P}{\varepsilon} \quad (2)$$

де P – навантаження на зразок, котре визначається як $P = \frac{F}{S}$; F – прикладена зовнішня сила (0,28 Н); S – площа індентора (з діаметром 0,85 мм); ε – значення деформації, взяте при температурі 160 $^\circ\text{C}$. Значення рівноважного модуля чистого PVB становить приблизно 0,5 МПа. Внесення наповнювача в полімерну матрицю призводить до збільшення значення рівноважного модуля композитів. Більш високі значення рівноважного модуля спостерігаються для композиту, який наповнений трьома видами частинок. Максимальне значення рівноважного модулю отримано для композиту PVB-3, де присутні частинки Fe_3O_4 без додаткового полімерного шару.

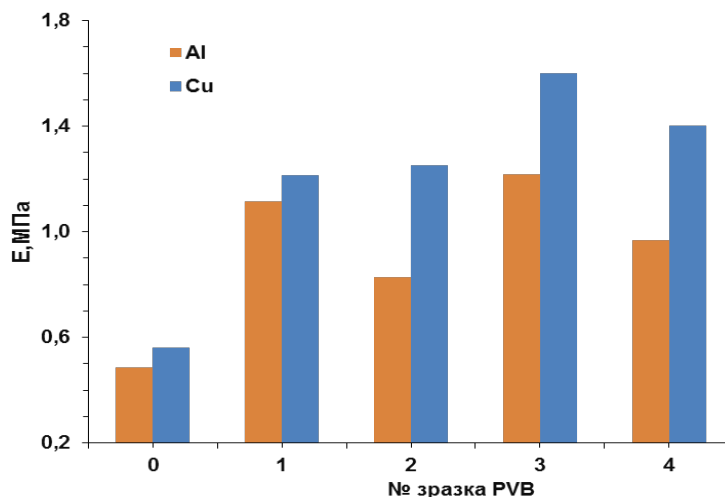


Рис.5. Значення рівноважного модуля досліджуваних зразків

Збільшення частки наповнювача призводить до зменшення значення відносної деформації досліджуваних композитів, що продемонстровано на Рис. 6. Найменше значення деформації при $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ отримано для композиту під номером 3, який наповнений сажею, колоїдним графітовим препаратом та магнетитом. Дана величина обернено пропорційна рівноважному модулю, тому зразкам з найменшою деформацією відповідають зразки з найбільшим значенням рівноважного модуля.

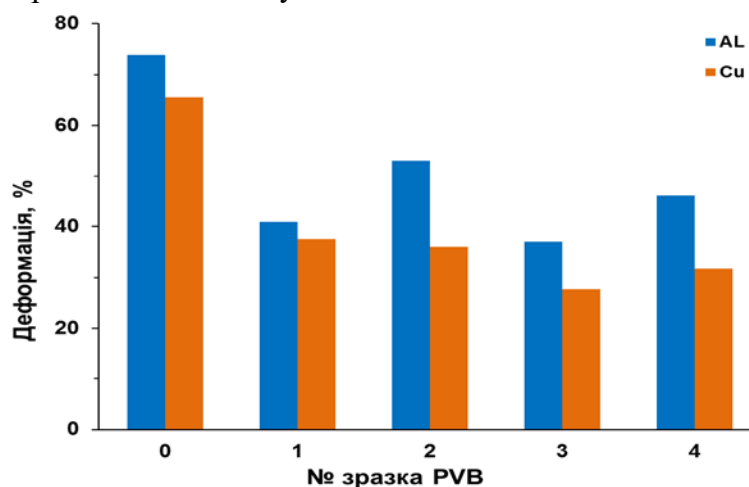


Рис.6. Значення відносної деформації при $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ для досліджуваних зразків

Висновки. Рівноважний модуль ненаповненого полімеру (PVB) становить 0,5 МПа. Встановлено, що можна збільшити рівноважний модуль майже в три рази при наповненні полімера трьома видами частинок, а саме такими як сажа, колоїдний графітовий препарат та магнетит. Додатковий шар полімеру на поверхні полімеру призводить до зменшення рівноважного модуля. Отже, при нагріванні таких покриттів може спостерігатися їх більш висока деформація, що обумовлена течією матеріалу у в'язкотекучому стані в високотемпературній області ($T > 80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Контроль термомеханічних властивостей захисних покриттів є дуже важливим, тому що зміна температури призводить до зростання

деформаційних властивостей композитів, а це, в свою чергу, призводить до зміни їх електричних та механічних властивостей.

Література

1. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A.A. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. *J. Appl. Phys.* 2002;92:876.
2. Chung D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon* 2001;39:279–285.
3. Al-Saleh M.H. Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Synth. Metals* 2015;205:78–84.
4. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nano- composites. *Compos. Sci. Technol.* 2015;114:94–102.
5. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu, Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content, *Carbon* 133 (2018) 435–445.
6. S. Biswas, S.S. Panja, S. Bose, Tailored distribution of nanoparticles in biphasic polymeric blends as emerging materials for suppressing electromagnetic radiation: challenges and prospects, *J. Mater. Chem. C* 6 (13) (2018) 3120–3142.
7. F. Qin, C. Brosseau, A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, *J. Appl. Phys.* 111 (6) (2012) 061301.
8. Qin F., Brosseau C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *J. Appl. Phys.* 2012;111:061301.
9. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk, O. Kryukova. Synergetic Effect on the Interphase Boundary for Particles of Different Morphology During the Interaction of Nanostructured Carbon Composites with Electro-magnetic Radiation // Book of Abstracts 5th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquide Interface. June 6–8, 2018, Krakow, Poland, L10, p. 28–29.
10. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk. Carbon-graphite polymer paints for electromagnetic shielding of electronic equipment // Abstract of 12th International Conference on Advanced Materials, September 22–28, 2018, Heraklion, Greece, p. 226–227.

References

1. Yusoff A.N., Abdullah M.H., Ahmad S.H., Jusoh S.F., Mansor A.A., Hamid S.A. (2002). Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers. *J. Appl. Phys.* 92. 876.
2. Chung D.D.L. (2001). Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon*. 39. 279–285.
3. Al-Saleh M.H. (2015). Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. *Synth. Metals*. 205. 78–84.
4. Farukh M., Singh A.P., Dhawan S.K. (2015). Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nano composites. *Compos. Sci. Technol.* 114. 94–102.
5. Y. Liu, J. Zeng, D. Han, K. Wu, B. Yu, S. Chai, F. Chen, Q. Fu. (2018). Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content. *Carbon*. 133. 435–445.
6. S. Biswas, S.S. Panja, S. Bose. (2018). Tailored distribution of nanoparticles in biphasic polymeric blends as emerging materials for suppressing electromagnetic radiation: challenges and prospects, *J. Mater. Chem.* 6. (13). 3120–3142.
7. F. Qin, C. Brosseau. (2012). A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, *J. Appl. Phys.* 111. (6). 061301.
8. Qin F., Brosseau C. (2012). A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *J. Appl. Phys.* 111. 061301.
9. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk, O. Kryukova. (2018). Synergetic Effect on the Interphase Boundary for Particles of Different Morphology During the Interaction of Nanostructured Carbon Composites with Electro-magnetic Radiation. Book of Abstracts 5th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquide Interface. June 6–8. Krakow, Poland. 10. 28–29.
10. V. Barsukov, O. Butenko, I. Senyk. (2018). Carbon-graphite polymer paints for electromagnetic shielding of electronic equipment. Abstract of 12th International Conference on Advanced Materials, September 22–28. Heraklion, Greece. 226–227.

11. Ramachandran, V. & Paroli, Ralph & Beaudoin, J. & Delgado, A.. (2003). Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. 10.1016/S0040-6031(03)00230-2.

11. Ramachandran, V. & Paroli, Ralph & Beaudoin, J. & Delgado, A. (2003). Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. 10.1016/S0040-6031(03)00230-2.

BUTENKO OKSANA

ResearcherID: AAH-4024-2019
ORCID: orcid.org/0000-0002-4513-3355
Kyiv National University of Technologies and Design

BARSUKOV VIACHESLAV

ResearcherID: O-6308-2017
Scopus Author ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8590938100>
ORCID: orcid.org/0000-0002-3041-2474
Kyiv National University of Technologies and Design

MISIURA ANDRII

andrii_misiura@ukr.net
Taras Shevchenko National University of Kyiv

MAMUNYA YEVGEN

ResearcherID: 35568720100
ORCID: orcid.org/0000-0003-3855-2786
Institute of high-molecules compounds chemistry of
National Academy of Science of Ukraine

KHOMENKO VOLODYMYR

Scopus Author ID: 7004402598
ResearcherID: X-2214-2018
ORCID: orcid.org/0000-0003-0013-8010
Kyiv National University of Technologies and Design

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ
БУТЕНКО О. А.¹, МИСЮРА А. И.², МАМУНЯ Е. П.³, БАРСУКОВ В. З.¹,
ХОМЕНКО В. Г.¹**

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка

³Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

Цель. Целью данной работы было исследование термомеханических свойств электропроводящих полимерных композитов на основе поливинилбутираля, которые могут быть применены в качестве экранирующих покрытий для электронного оборудования.

Методика. Исследование структуры электропроводящих полимерных композитов выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom Pro Desktop. Исследования температурной зависимости деформации композиционных материалов получены с помощью термомеханического анализатора Q400 ЭМ (TA Instruments, США) в температурном интервале от 20 до 180 °C со скоростью нагрева 5 °C / мин. Диаметр наконечника индентора - 0,85 мм, приложенная сила 0,28 Н, соответствует нагрузке ~0,5 МПа.

Результаты. Разработаны композиты на основе полимерной матрицы и электропроводящих углеродистых материалов с добавлением магнетита. Полученные данные термомеханического анализа композитов отражают особенности поведения структурных переходов композита в широкой области температур. Проанализированы кривые зависимости производной деформации от температуры. Установлено, что введение углеродистого наполнителя позволяет увеличить величину равновесного модуля композиционного материала в области пластической деформации, поскольку наполнитель ограничивает течение композита, а соответственно и его деформацию.

Научная новизна. Впервые выполнен термомеханический анализ композитных материалов, которые были разработаны для экранирования электромагнитного излучения. Установлена

зависимость деформационной устойчивости материала от природы и количества углеграфитового наполнителя в композите.

Практическая значимость. Предложены электропроводящие композитные материалы для экранирования электронных приборов, имеющие высокую термомеханическую устойчивость.

Ключевые слова: термомеханический анализ, деформация, равновесный модуль, модуль упругости, текучесть материала, электропроводящие композиты.

THERMOMECHANICAL ANALYSIS OF ELECTRICAL CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYL BUTYRAL

BUTENKO O. O.¹, MISIURA A. I.², MAMUNYA Y. P.³, BARSUKOV V. Z.¹,
KHOMENKO V. G.¹

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

³Institute of high-molecules compounds chemistry of National Academy of Science of Ukraine

Purpose. The purpose of this work was to investigate the thermomechanical properties of electrically conductive polymer composites based on polyvinylbutyral, which can be used as shielding coatings for electronic equipment.

Methodology. The structure of electrically conductive polymer composites was studied using a desktop scanning electron microscope (Phenom Pro). Investigations of the temperature dependence of the deformation of composite materials were obtained using the thermomechanical analyzer Q400 EM from TA Instruments, the USA in the temperature range from 20 to 180 ° C with a heating rate of 5 ° C/min. Indentor final zone diameter was 0.85 mm, applied force was 0.28 N, which corresponds to effort of ~0,5 MPa.

Findings. Composites based on polymer matrix and electrically conductive carbonaceous materials with the addition of magnetite have been developed. The thermomechanical analysis of composites was shown the structural transitions of the composite over a wide temperature range. Dependences for deformation derivate vs temperature have been analized. It was established that the introduction of carbonaceous materials as filler allows increasing the value of the equilibrium modulus of composite materials in the range of plastic deformation because the fillers limit the fluidity of the composite and as result their deformation.

Originality. Thermomechanical analysis of composite materials for electromagnetic shielding was performed for the first time. The influence of the deformation resistance of the material was determinate taking in the account of nature and the amount of carbonaceous materials filler in the composite.

Practical value. Electroconductive composite materials with high thermomechanical stability was proposed for electromagnetic shielding protection in electronic devices.

Keywords: thermomechanical analysis, deformation, equilibrium module, modulus of elasticity, material flow, electrically conductive composites.