

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

О.М. Гаркуша, С.Н. Махно, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, oksana.garkusha@gmail.com*

Исследованы кинетические свойства (теплопроводность и электропроводность на низких частотах) двух полимерных систем композиционных материалов на основе политетрафторэтилена, содержащих углеродные нанотрубки различной дисперсности.

Показано, что зависимость теплопроводности имеет минимум в области низких концентраций углеродных нанотрубок 0,01 – 3 %, масс., что характеризует структуру наполнителя. Использование диспергированных методом кавитации нанотрубок способствует увеличению теплопроводности композитов в области концентраций $C \leq 15$ % и электропроводности – в интервале $1 \leq C \leq 5$ % по сравнению с системой, содержащей исходные нанотрубки.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) интенсивно исследуются последние 20 лет, поскольку обладают рядом уникальных свойств, что обуславливает их широкое практическое применение: в микроэлектронике, биотехнологиях, медицине [1]. Особенно интересными с этой точки зрения являются наполненные УНТ композиты имеющие высокие значения кинетических характеристик (тепло- и электропроводности), что важно при изготовлении функциональных элементов. На их основе производятся электронные эмиттеры, нановесы, транзисторы, нанопровода, прозрачные проводящие поверхности, топливные элементы, нанопипетки, дисплеи, светодиоды [2, 3].

Использование УНТ при конструировании полимерных композитов с целью придания проводящих, антистатических и других эксплуатационных свойств перспективно, поскольку уровень наполнения для достижения необходимого свойства может быть в несколько раз ниже, чем для других углеродных наполнителей (например, терморасширенного графита). Данное явление объяснимо с точки зрения теории перколяции: для продолговатых частиц порог протекания значительно ниже, чем для частиц сферической формы [4]. Для теоретического описания свойств композитов с вытянутыми включениями используют в качестве одного из характеристических параметров отношение диаметра частицы к ее длине (d/l). Экспериментальные оценки порога перколяции для композитов, содержащих частицы продолговатой формы, дают значения 0,03 против 0,17 для композитов, имеющих сферические включения. Величина порога перколяции в полимерных композитах может существенно зависеть от свойств полимера: вязкости, степени кристалличности и т.п., а также технологии получения готового изделия. Сниженное содержание наполнителя предполагает несколько преимуществ: высокую технологичность, улучшенные механические и эксплуатационные свойства.

Данное исследование проведено с целью выявления закономерностей изменения кинетических свойств полимерных композитов, наполненных УНТ, в широком концентрационном диапазоне.

Объекты и методы исследования

Изучены две серии композиционных материалов (КМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ): одна содержала недиспергированные УНТ, вторая – диспергированные методом кавитации. Нанотрубки были синтезированы методом каталитического пиролиза пропилена. Минеральный остаток после сжигания УНТ составил 0,3 % масс., основные примеси – железо, алюминий, молибден. Композиты были получены соосаждением стабилизированной суспензии политетрафторэтилена и водной суспензии УНТ. Образцы для исследований получали прессованием порошкообразного композита при температуре 380 °С и давлении 5 МПа. Серии образцов содержали до 25 % масс. УНТ.

Зависимость удельной теплопроводности образцов от температуры измеряли методом динамического нагрева с помощью промышленного прибора ИТ-λ-400, оснащенного аналого-цифровым устройством для записи данных на персональный компьютер. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 15 мм и высотой 1,3 – 1,7 мм, плоско-параллельные грани которых покрывали тонким слоем графитовой смазки для улучшения теплового контакта с измерительными пластинами. Измерения проводили в температурном интервале 40 – 200 °С со скоростью нагрева 5 К/мин. Относительная погрешность метода составляет ±5 %, воспроизводимость результатов ± 2 %.

Электропроводность на низких частотах при комнатной температуре исследовали двухконтактным методом с помощью измерителя иммитанса Е7-14.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Проведены исследования теплопроводности λ двух полимерных систем на основе политетрафторэтилена, содержащих исходные УНТ начальной формы и УНТ, диспергированные методом кавитации, с различной концентрацией наполнителя. Экспериментальные результаты представлены соответственно на рис. 1 и 2. Кривые теплопроводности имеют зависимость близкую к линейной в исследованном интервале (40 – 190 °С) и мало зависят от температуры, что характерно для тел с аморфной структурой.

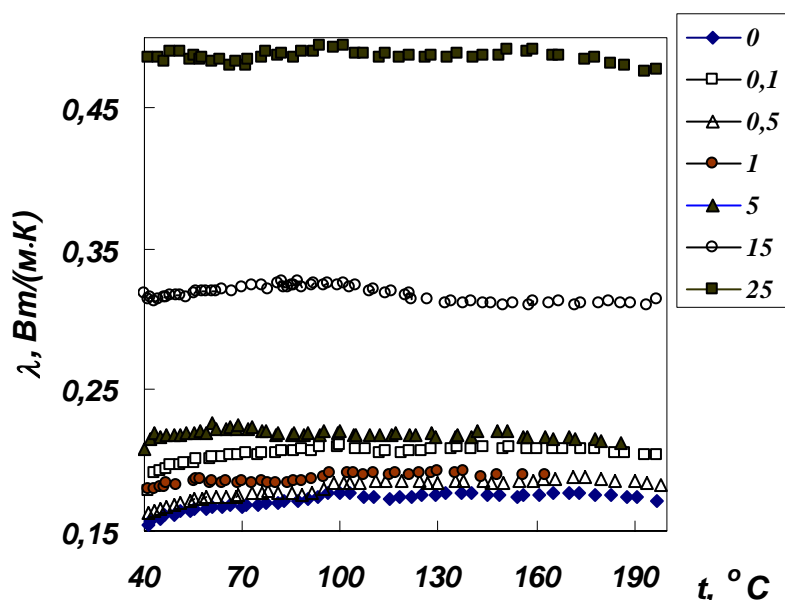


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности системы политетрафторэтилен – недиспергированные нанотрубки для концентраций УНТ 0; 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 15; 25 % .

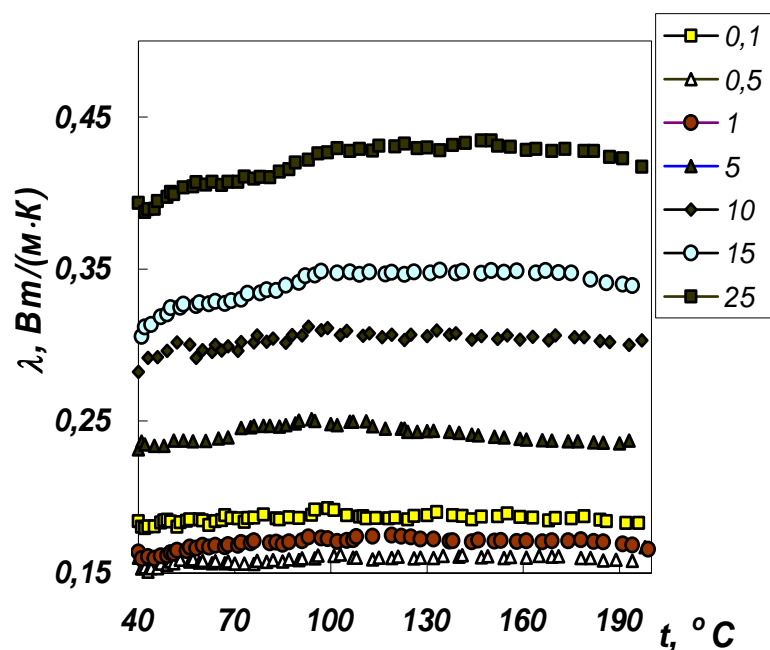


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности системы политетрафторэтилен – УНТ, диспергированные кавитационным методом для концентраций УНТ 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 15; 25 %.

Наряду с экспериментальными исследованиями, посвященными эксплуатационным свойствам композитов, содержащих УНТ [5 – 7], известны теоретические работы [8 – 10], в которых используются различные численные и полуэмпирические подходы.

Поскольку средние значения теплопроводности КМ на основе УНТ не превышают 0,5 Вт/(м·К) [5, 6], считалось, что теплопроводность нанотрубок невелика, но отдельно взятая однослойная нанотрубка имеет высокие показатели электрических, механических и теплофизических свойств. Экспериментальные величины теплопроводности УНТ (по данным различных источников) лежат в широком интервале значений – от 30 до 3000 Вт/(м·К) [5], расчетные методы дают высокое значение эффективной теплопроводности одной нанотрубки около 6000 Вт/(м·К) [6]. Данное свойство широко используется для эффективного отвода тепла от элементов микросхем. Считается, что тепло хорошо передается даже вдоль многих, соединенных между собой нанотрубок, а низкая теплопроводность композитов обусловлена существенными потерями тепла в области контакта «нанотрубка – полимерная матрица». Рассчитано [11], что для эффективного теплоотвода функциональная ячейка должна обладать теплопроводностью на уровне 1 Вт/(м·К).

По данным температурных исследований были построены концентрационные зависимости теплопроводности для серий образцов, содержащих недиспергированные и диспергированные нанотрубки (рис. 3). Для обеих систем внесение малых количеств наполнителя (~ 0,01 % масс.) сопровождается увеличением теплопроводности, что обусловлено высокими показателями указанной характеристики УНТ. Дальнейшее увеличение концентрации (0,01 – 3 %) приводит к снижению теплопроводности системы, минимум на концентрационной зависимости наблюдается при $C = 0,5$ %. Значения теплопроводности системы в указанном диапазоне концентраций близки к их значениям для исходного полимера, что свидетельствует об возрастании теплового сопротивления за счет увеличения площади контакта «нанотрубка – полимерная матрица», на границе которого осуществляется рассеяние фононов. В исследуемых

системах при значении концентрации 3 % происходит образование проводящих цепочек из частиц наполнителя, вследствие чего теплопроводность увеличивается.

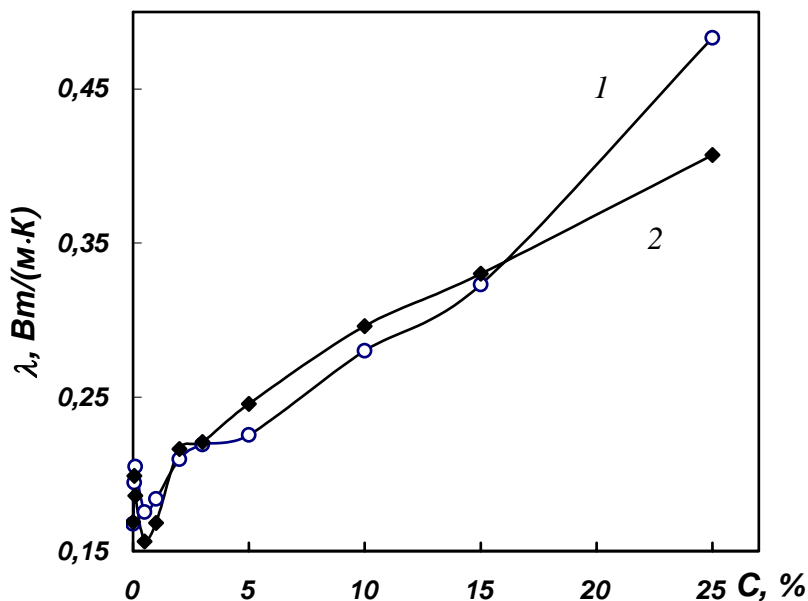


Рис. 3. Концентрационные зависимости теплопроводности при температуре 70 °С двух серий КМ ПТФЭ – УНТ, содержащих недиспергированные (1) и диспергированные (2) нанотрубки.

Эффект уменьшения теплопроводности системы при низких концентрациях наполнителя описан в литературе исключительно для однослойных УНТ [11] и объясняется рассеянием фононов на границе раздела «нанотрубка – полимер». В то же время в системах, содержащих многослойные нанотрубки, контактов «нанотрубка – полимер» значительно меньше, и считается, что фонон по нанотрубке двигается без препятствий. Скорость «перемещения» фонона вдоль и поперек многослойной нанотрубки безусловно различна, но существенно превышает скорость преодоления контакта «нанотрубка – полимер». Следовательно, полученные результаты могут служить косвенным подтверждением того, что используемые для исследования нанотрубки преимущественно однослойные.

В области концентраций 3 – 25 % для обеих систем зависимость теплопроводности близка к линейной. Из рис. 3 видно, что значения теплопроводности КМ, содержащих недиспергированные трубки, в указанной концентрационной области несколько ниже (на грани погрешности) соответствующих значений для КМ, содержащих диспергированные УНТ. Сравнение с литературными данными [11] показывает, что в системе поливинилиденфторид – однослойные УНТ значение теплопроводности 0,5 Вт/(м·К) достигается при C = 49 %, в то время как в исследуемой системе ПТФЭ – недиспергированные УНТ при C = 25 %.

Плотность ρ образцов, содержащих исходные нанотрубки, существенно ниже плотности образцов, содержащих диспергированные УНТ в области концентраций 5 – 25 % (рис. 4), что может быть обусловлено более высокой пористостью агломератов недиспергированных нанотрубок. Это подтверждается увеличением разницы между плотностями обеих систем с увеличением концентрации.

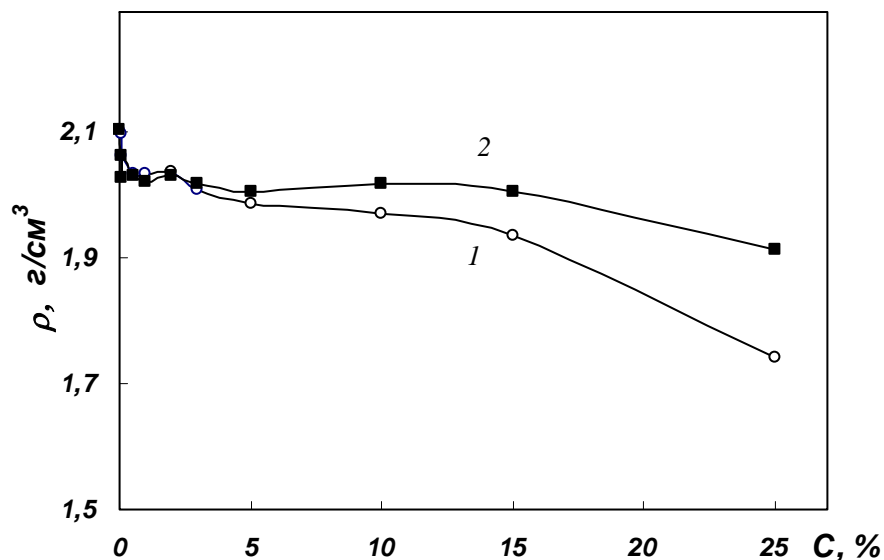


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности двух серий КМ ПТФЭ – УНТ, содержащих недиспергированные (1) и диспергированные (2) нанотрубки.

Очевидно, недиспергированные нанотрубки образуют более жесткую разветвленную сетку в КМ, вследствие чего полимер имеет меньшую степень кристалличности по сравнению с системой, содержащей кавитированные УНТ. Наличие разветвленной структуры в композите является причиной увеличения теплопроводности для образцов с концентрацией 15 и 25 %, содержащих недиспергированные нанотрубки. Более полную информацию могут дать дополнительные теплофизические и структурно-механические исследования обеих систем.

Экспериментальные результаты исследования электропроводности σ , представленные на рис. 5, указывают, что основной вклад в электропроводность композиционных систем, в отличие от теплопроводности, вносит наполнитель. Это подчеркивает различие в механизмах переноса и рассеяния электрона и фонона, хотя электро- и теплопроводность являются кинетическими характеристиками объекта.

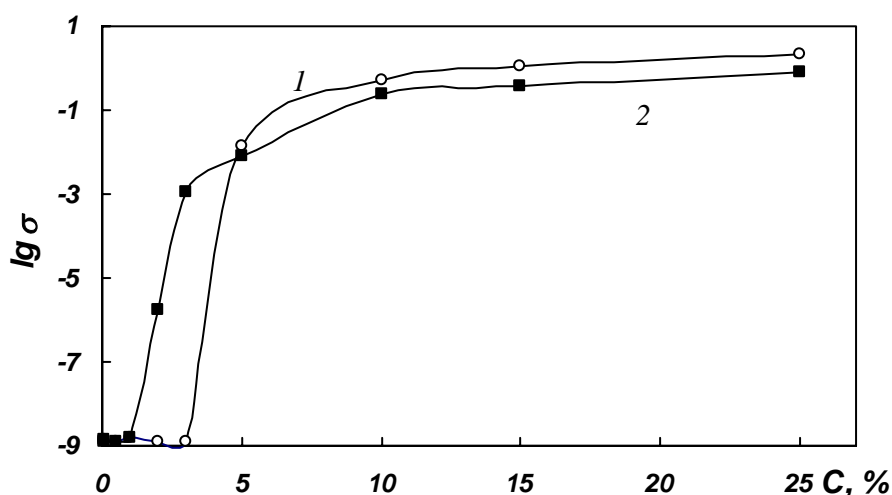


Рис. 5. Концентрационные зависимости логарифма электропроводности при 20 °С двух серий КМ ПТФЭ – УНТ, содержащих недиспергированные (1) и диспергированные (2) нанотрубки.

На концентрационной зависимости электропроводности видно, что порог перколяции для системы, содержащей диспергированные нанотрубки, достигается при $C = 2\%$, а для системы, содержащей недиспергированные нанотрубки, – при 3% . Это свидетельствует об увеличении числа контактов между частицами диспергированных нанотрубок в композите, а также о более равномерном распределении частиц в объеме (рис. 4).

Таким образом, эксплуатационные значения электропроводности достигаются в системе с диспергированными нанотрубками при более низких концентрациях наполнителя, что является важным преимуществом. Выше концентрации 5% значения электропроводности для обеих систем не только сравниваются, но даже электропроводность композитов, содержащих недиспергированные нанотрубки, в $4 - 5$ раз превышает соответствующие значения для композитов с диспергированными нанотрубками. Вероятно, это связано с размерами самих нанотрубок.

Поскольку недиспергированные трубки имеют большую длину, чем диспергированные, то при высоких концентрациях они образуют электропроводящую сетку с меньшим количеством разрывов и контактов. Диспергирование уменьшает длину нанотрубок и для создания непрерывного кластера необходимо большее количество контактов УНТ – УНТ, при этом возрастает суммарное контактное сопротивление, что приводит к снижению электропроводности композита. Поскольку скорость тепло- и электропереноса значительно выше вдоль нанотрубки, то дальнейшее увеличение электро- и теплопроводности можно обеспечить, регулируя ориентацию УНТ в композите.

Выводы

Теплопроводность системы ПТФЭ – диспергированные УНТ в области концентраций $3 - 15\%$, а электропроводность до 5% выше значений для системы, содержащей недиспергированные нанотрубки, что свидетельствует о более равномерном распределении частиц наполнителя в объеме композита. Эксплуатационные значения электропроводности достигаются в КМ с диспергированными нанотрубками при более низких концентрациях наполнителя, что является их важным преимуществом.

Для высоконаполненных КМ наблюдается противоположная тенденция – соответствующие значения теплопроводности ($C > 15\%$) и электропроводности ($C > 5\%$) выше для композитов системы, содержащей недиспергированные УНТ. Это связано с образованием жесткой разветвленной сетки из частиц наполнителя, имеющего высокие показатели электро- и теплопроводности. Уменьшение плотности КМ с увеличением концентрации наполнителя указывает на наличие в системе значительного числа агломератов, что, по-видимому, является причиной увеличения пористости и уменьшения степени кристалличности полимера.

Литература

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены.: Учебное пособие – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
2. Xie X.L., Mai Y.W., Zhou X.P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix // Mater. Sci. and Eng. R. – 2005. – V. 49. – P. 89 – 112.
3. Andrews R., Weisenberger V.C. Carbon nanotube polymer composites // Sol. Stat. and Mater. Sci. – 2004. – V. 8. – P. 31 – 37.
4. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия / И.А. Чмутин, С.В. Летягин, В.Г. Шевченко, В.Т. Пономаренко // Высокомолекуляр. соед. – 1994. – Т. 36, № 4. – С. 699 – 713.

5. Fabrication and mechanical/conductive properties of multi-walled carbon nanotube (MWNT) reinforced carbon matrix composites / X. Gao, L. Liu, Q. Guo, J. Shi, G. Zhai // Mater. Lett. – 2005. – V. 59. – P. 3062 – 3065.
6. Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers / I.A. Tchmutin, A.T. Ponomarenko, E.P. Krinichnaya, G.I. Kozub, O.N. Efimov // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 1391 – 1395.
7. Mechanical properties, microstructure and histocompatibility of MWCNTs/Hap biocomposites / A. Li, K. Sun, W. Dong, D. Zhao // Mater. Lett.– 2007. – V. 61. – P. 1839 – 1844.
8. Xue Q.Z. Model of thermal conductivity of carbon nanotube-based composites // Physica B. – 2005. – V. 368. – P. 302 – 307.
9. Song Y.S., Youn J.R. Evaluation of effective thermal conductivity for carbon nanotube/polymer composites using control volume finite element method // Carbon. – 2006. – V. 44. – P. 710 – 717.
10. Mesoscopic thermal transport and energy dissipation in carbon nanotubes / P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen // Phys. B: Cond. Mater. – 2002.– V. 323, № 1– 4. – P. 67–70.
11. Xu Y., Ray G., Abdel-Magid B. Thermal behavior of single-walled carbon nanotube polymer matrix composites // Composites. A. – 2006.– V. 37. – P. 114 – 121.
12. Clancy T.C., Gates T.S. Modeling of interfacial modification effects on thermal conductivity of carbon nanotube composites // Polymer.– 2006.– V. 47. – P. 5990 – 5996.
13. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes– polypropylene composites prepared by melt processing / M.A. Lopez, L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny // Carbon. – 2005.– V. 43. – P. 1499 – 1505.

KINETIC PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE – CARBON NANOTUBE COMPOSITES

O.M. Garkusha, S.M. Makhno, G.P. Prikhod'ko, Yu.I. Sementsov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

The kinetic properties of polytetrafluoroethylene – carbon nanotube composites have been studied (thermal conductivity and electrical conductivity at low frequencies) of two polymer systems of composites based on polytetrafluoroethylene containing different dispersed carbon nanotubes.

The dependence of thermal conductivity has been shown have a minimum in the region of low concentration of carbon nanotubes (0.01 – 3 wt. %), that characterizes the filler structure. Dispersing nanotubes by cavitations promotes increasing of the value of composite thermal conductivity for the concentration $C < 15\%$ and electrical conductivity of $1 \leq C \leq 5\%$ in comparison with the system that includes initial nanotubes.