

УДК 544.723

*И. А. Мансурова, И. В. Толстобров, А. А. Бурков,
Н. В. Кручинина, А. А. Петрунева, М. С. Помыткина, Е. А. Дурнев*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИСТОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В работе методом вакуумного фильтрования суспензии малослойных углеродных нанотрубок (УНТ) в этаноле получены образцы листового материала, изучена их структура, электрические, механические, термические свойства. Установлено, что образцы УНТ-бумаги состоят из хаотически переплетенных пучков УНТ, при одноосном растяжении обладают повышенной растяжимостью, их электропроводность близка к металлической. По величине коэффициента теплопроводности композиты на основе эластомера и одного или двух образцов УНТ-бумаги практически не отличаются от контрольного образца (в направлении перпендикулярном плоскости листа). Для достижения повышенных значений теплопроводности слоистого композита необходимыми условиями является использование комбинации мало- и многослойных УНТ, ориентация нанотрубок в направлении теплопереноса, например, с помощью магнитного или электрического поля, оптимизация условий очистки массива УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеродная нанобумага, трехслойный композит, теплопроводность.

УНТ обладают уникальным набором физико-химических и механических свойств, среди которых: электро- и теплопроводность, высокая прочность при одновременной способности деформироваться под действием различных видов нагрузки и низком удельном весе. Благодаря этому УНТ находят применение там, где требуется улучшить электропроводность материала или его механические характеристики, а также в тех областях, где УНТ способны играть

роль контейнера для хранения/доставки химических веществ. Кроме того, обнаружено, что на основе УНТ могут быть получены самостоятельные материалы в виде УНТ-резины или УНТ-бумаги (buscupaper), свойства которых пока остаются относительно мало изученными и, соответственно, область возможного практического использования пока не определена.

В настоящей работе исследуется структура и свойства УНТ-бумаги с целью последующего получения слоистых композитов на основе каучука и одного или двух листов УНТ-бумаги (рис. 1). Предполагается, что способность УНТ взаимодействовать с электромагнитным излучением, а также их высокая теплопроводность могут найти применение в защитных экранах и резинах с теплопроводящими свойствами, например, в виде термопрокладок или термоподложек для элементов электронного оборудования.



Рис. 1. Схема предлагаемых слоистых композитов

Традиционно радиопоглощающие свойства применяемых в промышленности материалов обеспечиваются соответствующими компонентами: диэлектрической матрицей и дисперсным наполнителем (металлические и ферромагнитные частицы, электропроводящая сажа, частицы кристаллического графита, алюминиевая фольга), которые вводятся в материал в заданном соотношении. В свою очередь теплопроводящие свойства резин обеспечиваются исключительно за счет наполнителя (стекловолокно, керамика, графит) [3].

Отличительной особенностью предлагаемых слоистых композитов является то, что исходные нанотрубки находятся в объеме полимера не в виде дисперсно-распределенных частиц, а в виде тонкого слоя УНТ-бумаги, выполняя

при этом специальные свойства, армирующую функцию, при сохранении низкого удельного веса материала, мягкости и эластичности.

Требование к мягкости и эластичности материала является одним из основных в случае теплопроводящих подложек и прокладок, это их отличает от теплопроводящих паст. Наряду с эффективным термоинтерфейсом между радиатором и горячим устройством, эластичный материал незаменим там, где присутствует неровная поверхность, воздушные зазоры, грубая текстура тепловыделяющего элемента и т. п.

Объектом исследования являются УНТ серии «Tuball», полученные методом CVD технологии (OCSiAl, г. Новосибирск). Исходные УНТ являются малослойными (1–2 слоя), величина внешнего диаметра составляет $\sim 1,5$ нм, длина – более 5 мкм, величина удельной поверхности $S_{уд}$ равна $360 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным производителя в массиве УНТ содержатся углеродные (9 вес %) и металлические (16 вес. %) примеси. Металлические примеси представляют собой катализатор синтеза УНТ, его частицы состоят из элементов переходных металлов, способных катализировать процесс окисления каучуков. Углеродные примеси представляют собой остатки прекурсора, аморфный и малоорганизованный углерод.

Очистку УНТ от примесей осуществляли путем кислотной обработки (12М HNO_3 , комнатная температура) с последующей промывкой водой до нейтральной реакции сточных вод и простым фильтрованием.

Образцы листового материала получали методом вакуумного фильтрования суспензии УНТ в этаноле. Предварительно с целью дезагломерирования агрегатов и агломератов нанотрубок суспензию обрабатывали ультразвуком (ультразвуковой диспергатор погруженного типа с частотой и интенсивностью воздействия 22 кГц и $250 \text{ Вт}/\text{см}^2$ соответственно), время обработки варьировали от 20 до 80 минут.

ИК спектры исходных УНТ и образцов листового материала снимали на спектрометре «Инфралюм ФТ-08» с использованием техники МНПВО,

механические свойства образцов УНТ-бумаги и слоистых композитов исследовали на разрывной машине AG-5KNX ф. «Shimadzu», экспериментальные образцы имели вид двухсторонних лопаток.

Термические свойства исходных УНТ и образцов УНТ-бумаги определяли на DTG-60, ф. «Shimadzu» (скорость подъема температуры 10 °С/мин, воздух). Коэффициент теплопроводности образцов слоистых композитов определяли на приборе ИТЭМ-1М с соответствующей калибровкой. Образцы выполняли в виде таблеток диаметром $d = (14 \pm 0,05)$ мм и высотой $h = (2 \pm 0,5)$ мм.

Электрические свойства образцов УНТ-бумаги определяли четырехзондовым методом согласно [1]. ПЭМ, СЭМ изображения исходных УНТ, образцов УНТ-бумаги снимали, используя JEM 2100, ф. JEOL (ускоряющее напряжение 200 кВ) или JEOL GSM 6510 LV (режим SEI).

Исследование исходных УНТ методом ПЭМ показало, что на надмолекулярном уровне они агломерируются в пучки, включающие от нескольких единиц до нескольких десятков нанотрубок (рис. 2). Пучки УНТ изгибаются в пространстве с образованием хаотических переплетений. Частицы катализатора роста УНТ на ПЭМ изображениях визуализируются в виде черных частиц, непроницаемых для электронного пучка.

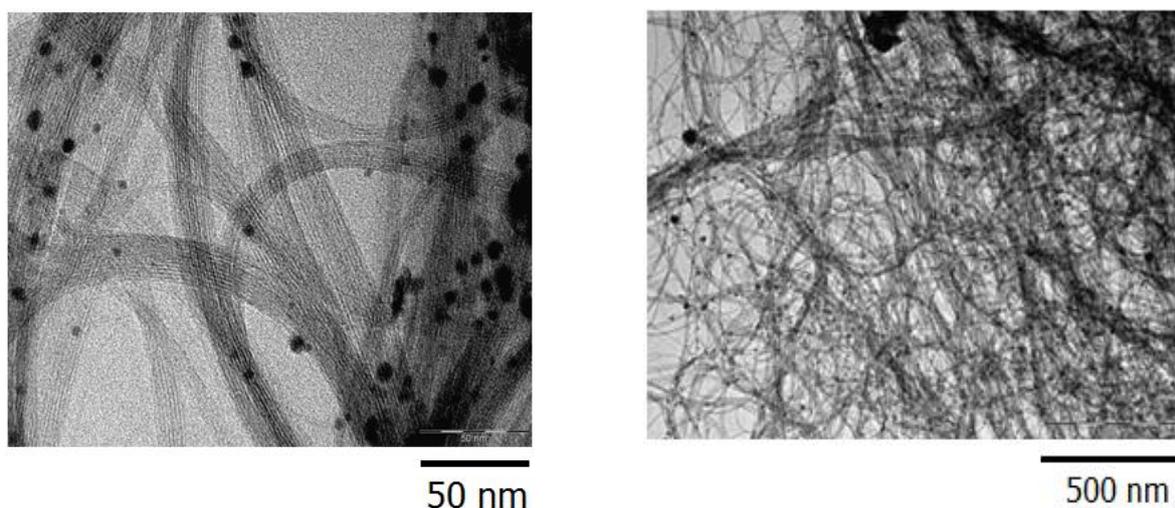


Рис. 2. ПЭМ изображения исходных УНТ серии «Tuball»

По данным СЭМ основу полученных листовых материалов составляют хаотически переплетенные пучки УНТ разного размера, оси которых имеют различные направления ориентации в пространстве (рис. 3).

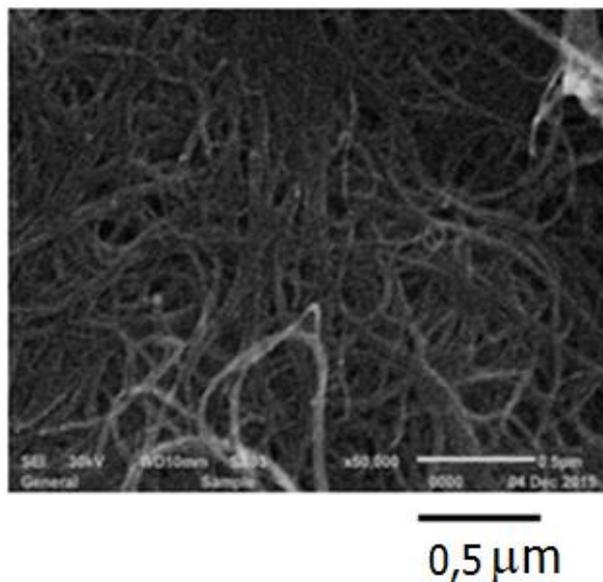


Рис. 3. СЭМ изображение образца УНТ-бумаги (образец 1, табл. 2)

Судя по данным термического анализа (остаточное количество образца при нагревании в воздушной среде до 750 °С) проведенная кислотная обработка массива УНТ позволила снизить содержание металлических примесей в 5,5 раз (табл. 1). Кроме того, судя по данным ИК спектроскопии (характеристические полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей С-Н в CH_2 и CH_3 группах) существенно снижается и количество остаточного прекурсора, фрагментов графеновых плоскостей, где краевые атомы углерода насыщены углеводородными группами.

Однако форма термогравиметрической кривой образца УНТ-бумаги изменяется в сравнении с исходными УНТ. На кривой имеется дополнительный пик, свидетельствующий о появлении иной углеродной фракции, которая подвергается горению при гораздо более низких температурах (табл. 1). С наибольшей вероятностью это связано с кислотной и ультразвуковой обработкой массива УНТ в технологии получения УНТ-бумаги. С учетом того, что на ИК спектре образца УНТ-бумаги отсутствуют характеристические полосы

поглощения углеводородных групп, то можно предполагать, что в процессе кислотной и ультразвуковой обработки часть УНТ подвергается деструкции. Возможно это препятствует плотной упаковке УНТ в структуре листового материала и способствует адсорбции повышенных количеств углекислого газа CO_2 , которому соответствует полоса поглощения на ИК спектре.

Таблица 1

**Данные термического и спектрального анализа исходных УНТ
и образца УНТ-бумаги**

Образец	Исходные УНТ	УНТ-бумага
Характер убыли массы образца	Одностадийный с максимумом ДТА 605,5 °С	Двухстадийный с максимумами ДТА 298,1 и 605,5 °С
Остаточное количество образца при 750 °С, мас. %	23,15	4,16
Наличие характеристических полос поглощения на ИК спектрах	2953, 2853, 1464, 1450, 1379 cm^{-1}	~2340 cm^{-1}

На рисунке 4а приведена одна из механических кривых «напряжение-деформация», полученных для образцов УНТ-бумаги с разной толщиной (табл. 2).

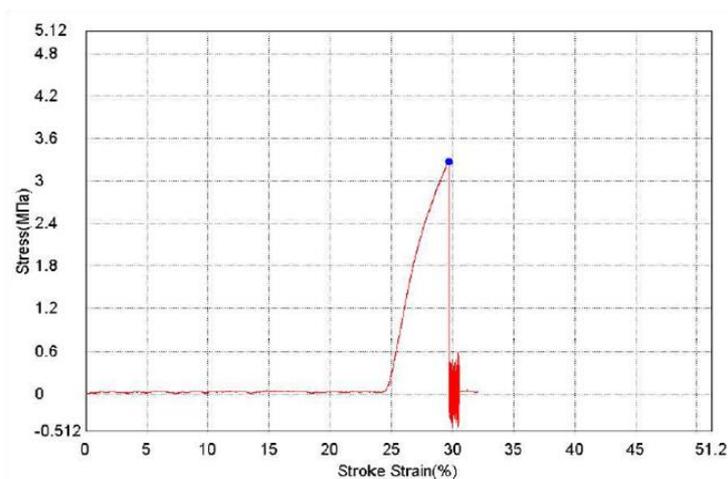


Рис. 4. Типичная механическая кривая «напряжение-деформация»
образцов УНТ-бумаги

Представленная форма является типичной для всех образцов, включает два участка. На первом из них напряжение в образцах остается практически постоянным при растяжении, на втором – напряжение резко линейно растет вплоть до разрыва образца.

Таблица 2

Механические и электрические характеристики образцов УНТ-бумаги

№ образца	Толщина, мм	Напряжение при разрыве, МПа	Деформация, %	Электропроводность σ , Ом ⁻¹ *м ⁻¹	Удельное электро-сопротивление ρ , Ом*м
1	0,068	0,22	16,61	31720,530	$3,152 \cdot 10^{-5}$
2	0,088	3,60	22,56	37711,794	$3,028 \cdot 10^{-5}$
3	0,111	3,03	27,92	31309,473	$3,193 \cdot 10^{-5}$

По литературным данным повышенная деформативность образцов УНТ-бумаги может быть обусловлена наличием в структуре веществ, играющих роль пластификатора (например, остаточные количества воды [2]). В данном случае, учитывая данные ИК спектроскопии, повышенная растяжимость может быть связана со строением листа. Поскольку формирование образцов в процессе вакуумного фильтрования происходит путем порционной подачи суспензии на фильтр, то в целом лист состоит из промежуточных слоев, относительно слабо связанных друг с другом. Это подтверждается данными СЭМ (рис. 5). На изображении представлен торец листа УНТ-бумаги, где визуализируется послойное строение образца УНТ-бумаги на микронном уровне.

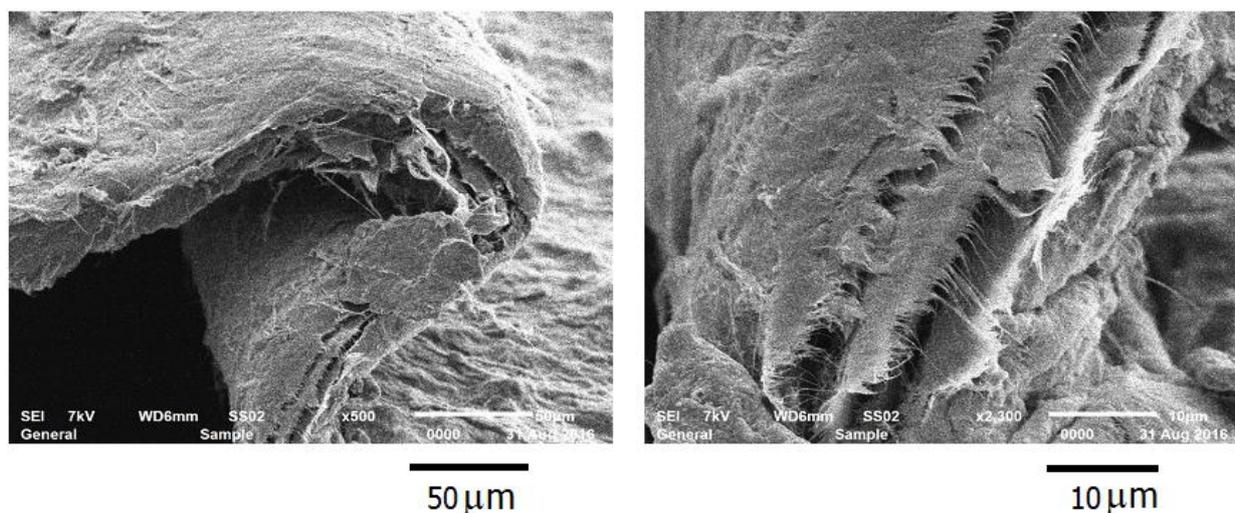


Рис. 5. СЭМ изображение торцевой области листа УНТ-бумаги (образец 1)

Исследование электрических свойств образцов УНТ-бумаги (табл. 2) показывает, что их электропроводность близка к металлической и практически не зависит от толщины листа.

На основе каучука и одного или двух листов УНТ бумаги были получены слоистые композиты. При этом двухслойный композит толщиной 6 мм без нарушения сплошности УНТ листов удовлетворительно формируется в пресс-форме вулканизационного прессы при температуре вулканизации. Однослойные композиты малой толщины (1–2 мм) удовлетворительно формируются только при отверждении листов УНТ-бумаги с предварительным нанесением на них резиновой смеси методом полива с последующим испарением растворителя.

Исследование теплопроводящих свойств композитов (в направлении перпендикулярном плоскости образца) показывает, что использование малослойных УНТ в виде слоев, разделенных диэлектрической матрицей практически не приводит к изменению их коэффициента теплопроводности (табл. 3).

Таблица 3

Данные о теплопроводящих свойствах материалов

Образец	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м*К)
Экспериментальные данные	

Химические науки

Контрольный образец	$0,057 \pm 0,0013$
Композит двухслойный	$0,058 \pm 0,0015$
Композит однослойный	$0,064 \pm 0,001$
Литературные данные	
УНТ (одно- и многослойные)	от 200 до 6000
УНТ-бумага	20,0
Графит	278 – 2400
Теплопроводящие материалы для электронного оборудования	от 2 до 6

Полученные результаты могут быть обусловлены несколькими причинами. Основной из них является отсутствие ориентации УНТ как в структуре УНТ листов, так и в композите в целом. Согласно [4] передача тепловой энергии осуществляется вдоль тела нанотрубки, при этом существенное рассеяние фононов происходит на межфазной границе «полимер-УНТ».

Очевидно, что в случае хаотического расположения нанотрубок в слое УНТ-бумаги и в композите в целом только небольшая часть из них может располагаться в направлении переноса тепловой энергии. Из-за теплового сопротивления на межфазной границе использование малослойных, в особенности однослойных УНТ, с целью придания композиту теплопроводящих свойств мало пригодно. Более подходящим может стать использование многослойных УНТ, где передача тепловой энергии осуществляется по внутренним графеновым плоскостям.

Таким образом, реализации потенциала теплопроводящих свойств УНТ в резинах можно ожидать при условии направленной ориентации их осей в УНТ-бумаге, а также в композите в направлении теплопереноса. Процесс ориентации УНТ может быть осуществлен как на этапе синтеза УНТ, например, методом МОСVD [5], так и на этапе изготовления УНТ-бумаги методом фильтрации [6]. Второй метод может оказаться более предпочтительным, т.к. возможно

использование комбинации мало- и многослойных УНТ, где малослойные будут обеспечивать формирование листового материала, а многослойные – более эффективную передачу тепла по внутренним графеновым слоям.

Список литературы

1. Бурков А. Т., Федотов А. И., Касьянов А. А., Пантелеев Р. И., Накама Т. Методы и устройства измерения термоэдс и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 2. С. 173.

2. Mechrez G., Suckeveriene R. Y., Tchoudakov R., Kigly A., Segal E., Narkis M. Structure and properties of multi-walled carbon nanotube porous sheets with enhanced elongation. J Mater Sci (2012) 47:6131–6140 DOI: 10.1007/s10853-012-6533-9.

3. Михайлин Ю. А. Специальные полимерные композиционные материалы. М.: Изд-во «Науч. основы и технологии», 2009. 660 с.

4. Han Z., Fina A. Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites: A Review. Prog. Polym. Sci. 36 (2011) 914–944 DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004.

5. <http://www.findpatent.ru/patent/256/2560382.html>

6. Yuki Fujitsuka, Takahide Oya. Fabrication of Aligned-Carbon-Nanotube-Composite Paper with High and Anisotropic Conductivity. Journal of Nanotechnology Volume 2012 (2012), Article ID 819281, <http://dx.doi.org/10.1155/2012/819281>

МАНСУРОВА Ирина Алексеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

ТОЛСТОБРОВ Иван Владимирович – аспирант, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: eksikator@yandex.ru

БУРКОВ Андрей Алексеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: andrey_burkov@mail.ru

КРУЧИНИНА Надежда Викторовна – студент, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: abcuraaa@ya.ru

ПЕТРУНЕВА Анна Андреевна – студент, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: sikasha00@list.ru

ПОМЫТКИНА Марина Сергеевна – студент, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: pomytkin-93@mail.ru

ДУРНЕВ Евгений Александрович – ассистент кафедры биотехнологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

E-mail: zordrak_05@mail.ru