

УДК 541.64:538.953

© 2009

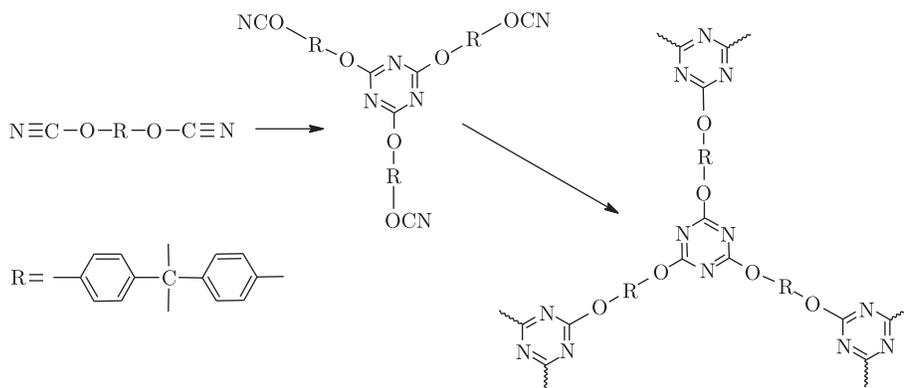
В. В. Корсканов, Л. В. Бардаш, А. М. Файнлейб

Эффект малых добавок углеродных нанотрубок на теплопроводность нанокомпозитов на основе сетчатого полицианурата

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Досліджено температурну та концентраційну залежності теплопровідності композитів на основі поліціануратних сіток, які наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ). При масовій концентрації ВНТ близько 0,03% виявлено стрибкоподібне підвищення провідності тепла, що супроводжується різким зростанням температурного коефіцієнта теплопровідності $d\lambda/dT$.

Полицианураты (ПЦ) являются перспективными термостойкими полимерными матрицами для композиционных материалов, которые применяются в аэрокосмической и электронной областях промышленности. ПЦ характеризуются уникальным комплексом ценных физических и механических свойств: высокой термической стабильностью, высокой температурой стеклования (до 300 °С в зависимости от строения мономера и степени сшивки), высокой адгезией к различным подложкам (металлам, стеклу, керамике и т. д.), стойкостью в горячей влажной среде, низкими диэлектрическими потерями и низким водопоглощением, что делает их особенно привлекательными. Эта уникальная комбинация свойств объясняется высокой регулярностью структуры полициануратной сетки, которая образуется при ступенчатом (step by step) подъеме температуры в результате реакции полициклотримеризации циановых эфиров бисфенолов по следующей схеме [1, 2]:



В отличие от большинства сетчатых полимеров при синтезе ПЦ отсутствуют любые побочные процессы, что приводит к формированию практически бездефектной сетки [1, 2].

Известно, что одним из наиболее эффективных и перспективных методов модификации свойств полимерных материалов и их смесей является введение нанонаполнителей [3]. В последнее время в качестве наполнителей для получения нанокompозитов (НК) используются углеродные нанотрубки (УНТ). Благодаря их высоким термическим, физическим и физико-механическим характеристикам, а также высокому соотношению длина/диаметр в УНТ (как правило, выше 1000) можно достичь требуемых показателей НК даже при очень малом содержании нанонаполнителя [3]. Синтез НК ведет к созданию новых композиционных материалов, которые превосходят по комплексу характеристик традиционные композиты при значительно меньшем содержании наполнения, что позволяет снизить вес изделий, таких, например, как элементы летательных аппаратов. Недавно появились первые публикации, посвященные модификации полициануратов УНТ [4, 5], где зафиксировано повышение термических и физико-механических показателей ПЦ в результате введения в систему небольших количеств (0,5% по массе) УНТ.

Введение УНТ в матрицу линейного полимера значительно (в несколько раз) улучшает теплопроводные свойства полимерных НК [6]. Глобальное (на несколько порядков) повышение теплопроводности достигается, если в сформированной структуре НК частицы нанонаполнителя зафиксированы в высокоориентированном положении [7]. Есть основания ожидать, что комбинация высокорегулярная сетка ПЦ/наночастицы УНТ позволит получать НК с уникальными теплопроводящими свойствами.

Для синтеза нанокompозитов олигомер цианового эфира бисфенола А марки PRIMASET ВА230 (75%-й раствор в метилэтилкетоне) производства швейцарской фирмы Lonza смешивали с многостенными нанотрубками (массовое содержание УНТ, %: 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,08, 0,50, 1,00, 1,20) производства ТМ “Спецмаш” (Украина, г. Киев) при воздействии ультразвука (44 кГц) в течение 45 мин, используя ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т (Россия). Затем полученную смесь вакуумировали (0,13 кПа) при 150 °С в течение 4 ч и отверждали при ступенчатом подъеме температуры от 150 до 280 °С в продолжение 11 ч. Образцы ~ 1 мм толщиной для измерений изготавливали между стеклянными пластинами с антиадгезионным покрытием. Для определения теплопроводности вырезали диски диаметром 15 мм. Теплопроводность (λ) в режиме монотонного нагрева определяли с помощью модернизированного промышленного прибора для измерения теплопроводности ИТ- λ -400 в температурном интервале 323–373 К.

Температурные зависимости λ исследованных нанокompозитов иллюстрирует рис. 1. При незначительном массовом содержании (w) нанонаполнителя 0,02% λ несколько понижается, тогда как при $w \geq 0,03\%$ наблюдается скачкообразное ее повышение. Резкое повышение температурного коэффициента $d\lambda/dT$ от $1,07 \cdot 10^{-4}$ до $1,13 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м · К²) в этой же области концентраций свидетельствует об изменении состава структурного элемента (СЭ), ответственного за λ [8].

Дальнейшее монотонное повышение λ с увеличением содержания УНТ может быть результатом изменения соотношения компонентов, составляющих СЭ. Исходя из предположения, что СЭ представлен в виде суперпозиции одномерных, плоских (двухмерных) и трехмерных структурных компонентов (СК), и учитывая скачкообразный характер повышения λ с увеличением содержания w , теплопроводность при $w \geq 0,03\%$ описываем следующим образом [9]:

$$\lambda = \lambda_{кр} + A_1(w - w_{кр}) + A_2(w - w_{кр})^2 + A_3(w - w_{кр})^3, \quad (1)$$

где $w_{кр}$ — критическая концентрация, $\lambda_{кр}$ — теплопроводность НК при $w_{кр}$. Очевидно, что слагаемое $A_1(w - w_{кр})$ соответствует линейной составляющей СЭ, слагаемое $A_2(w - w_{кр})^2$ — двухмерной и слагаемое $A_3(w - w_{кр})^3$ — трехмерной составляющим [10, 11]. Проведенные расчеты показали, что экспериментальные данные во всем исследованном температурном интервале удовлетворительно описываются уравнением (1) (относительная погрешность расчетов менее 3%). В качестве примера на рис. 2 приведен сравнительный график зависимости λ от w для температур 323 и 373 К.

Экстраполяция значений λ к нулевому содержанию полимера позволила не только оценить теплопроводность УНТ, но и получить зависимость $\lambda = f(T)$ для нанонаполнителя (рис. 3). Рассчитанные таким образом значения теплопроводности УНТ хорошо согласуются с литературными данными [12, 13].

С другой стороны, соотношение коэффициентов A_1 , A_2 и A_3 может служить мерой вклада каждого СК в общую теплопроводность НК. Согласно проведенным расчетам, наи-

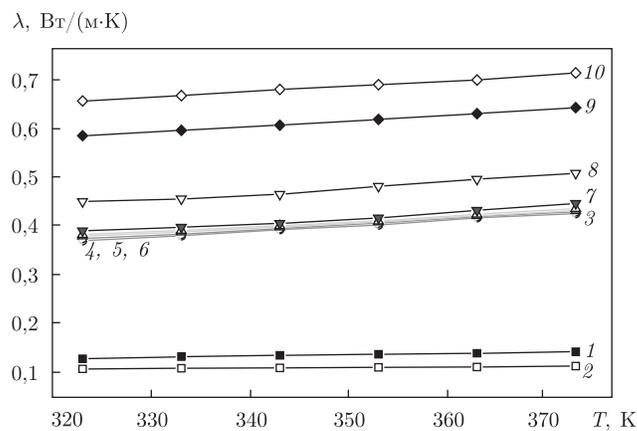


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности образцов ПЦ/УНТ. Массовое содержание УНТ, %: 1 — 0; 2 — 0,02; 3 — 0,03; 4 — 0,04; 5 — 0,05; 6 — 0,06; 7 — 0,08; 8 — 0,50; 9 — 1,00; 10 — 1,20

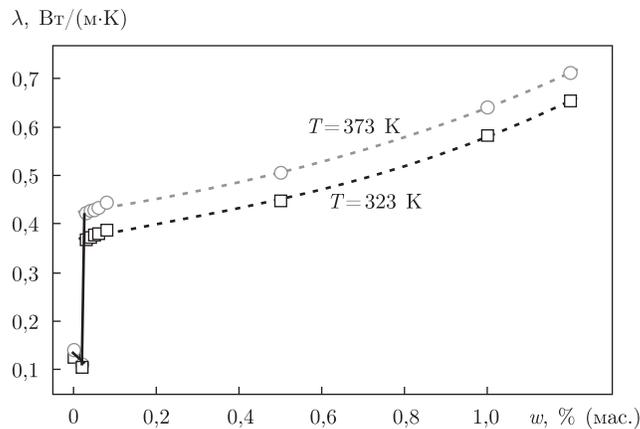


Рис. 2. Зависимость теплопроводности образцов ПЦ/УНТ от содержания УНТ. Штриховая линия соответствует расчетным значениям, полученным по уравнению (1)

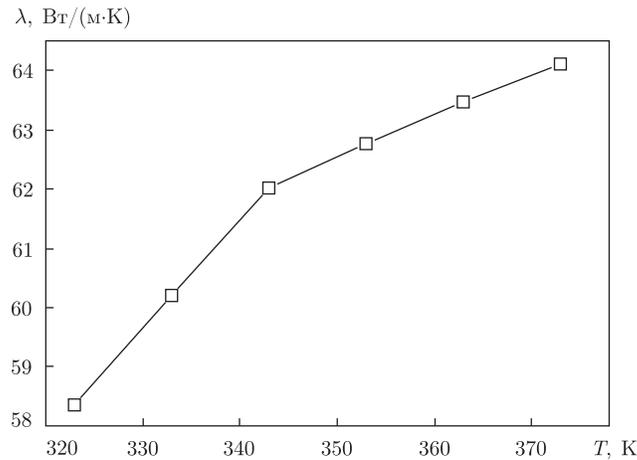


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности УНТ

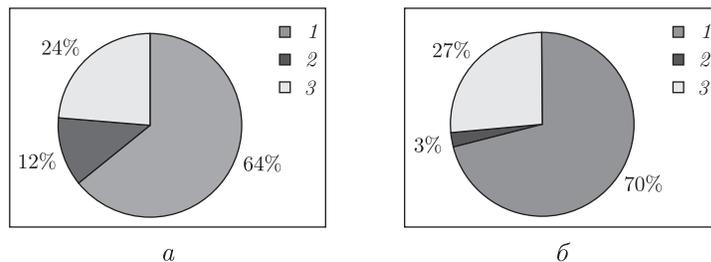


Рис. 4. Соотношение СК по трем размерностям: *a* – $T = 323$ К, *б* – $T = 373$ К; 1, 1' – одномерные СК; 2, 2' – плоские СК; 3, 3' – трехмерные

большее содержание линейных СК изначально заложено в геометрии УНТ. Относительно высокий вклад в теплопроводность трехмерных СК может быть обусловлен наличием недиспергированных агломератов УНТ в образцах нанокомпозитов (рис. 4, *a*). И, наконец, малая вероятность образования плоских СК приводит к их наименьшему вкладу в общую теплопроводность. При повышении температуры до 373 К происходит дальнейшее уменьшение вклада плоских СК за счет увеличения других составляющих, главным образом линейных СК (см. рис. 4, *б*).

В результате проведенных исследований при массовой концентрации УНТ $\sim 0,03\%$ было определено скачкообразное повышение проводимости тепла; проведена оценка теплопроводности УНТ и получена ее температурная зависимость, проанализирован взаимный вклад линейных, плоских и трехмерных структурных образований в общую теплопроводность НК. По нашему мнению, такой результат достигнут благодаря удачной комбинации малодефектная термостабильная сетка ПЦ – нанонаполнитель с высокой степенью анизотропии.

1. *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*. Glasgow / Ed. by I. Hamerton. – London: Chapman & Hall, 1994. – 357 p.
2. *Fainleib A., Grigoryeva O., Pissis P.* Modification of Polycyanurates by Polyethers, Polyesters and Polyurethanes. Hybrid and Interpenetrating Polymer Networks // Focus on Natural and Synthetic Polymer Science / Ed. by C. Vasile, G. Zaikov. – New York: Nova Sci. Publish., 2006. – Ch. 3. – P. 49–84.
3. *Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z.* Polymer composites. From Nano – to Macro-Scale. – Berlin: Springer, 2005. – 367 p.

4. Fang Z., Wang J., Gu A. Structure and Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes/Cyanate Ester Composites // Polym. Eng. Sci. – 2006. – **46**. – P. 670–679.
5. Hopkins R., Lipeles R. Preparation and characterization of single wall carbon nanotube-reinforced polycyanurate nanocomposites // Polymer Preprints. – 2005. – **46**(2). – P. 787.
6. Hong W. T., Tai N. H. Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes // Diamond & Related Materials. – 2008. – **17**. – P. 1577–1581.
7. Chen Y. M., Ting J. M. Ultra high thermal conductivity polymer composites // Carbon. – 2002. – **40**. – P. 359–362.
8. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. – Москва: Химия, 1982. – 280 с.
9. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // Rev. Mod. Phys. – 1973. – **45**, No 4. – P. 574–582.
10. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1982. – 370 с.
11. Cipriano B. H., Kota A. K., Gershon A. L. et al. Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing // Polymer. – 2008. – **49**. – P. 4846–4851.
12. Sishen X., Li W., Pan Z. et al. Carbon nanotube arrays // Materials Sci. and Eng. – 2000. – **286**, No 1. – P. 11–15.
13. Hammel E., Tang X., Trampert M. et al. Carbon nanofibers for composite applications // Carbon. – 2004. – **42**, No 5./6. – P. 1153–1158.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 04.02.2009

V. V. Korskanov, L. V. Bardash, A. M. Fainleib

Effect of the small additives of carbon nanotubes on the thermal conductivity of the nanocomposites based on polycyanurate network

The temperature and concentration dependence of the thermal conductivity of the composites based on a polycyanurate network filled with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are investigated. For the MWCNTs content of about 0.03 wt. %, the stick-slip increase of the thermal conduction accompanied with a sharp increase of the temperature coefficient of thermal conductivity $d\lambda/dT$ has been found.