



УДК 541.64:537.3

© 2012

В. В. Корсканов, Е. П. Мамуня, Л. В. Бардаш, А. М. Файнлейб

Электропроводность нанокompозитов на основе сетчатых полимеров и карбонанотрубок

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

Исследованы концентрационные зависимости электропроводности сетчатых полимерных нанокompозитов (СПНК) на основе эпоксидных полимеров и полицианурата, наполненных карбонанотрубками. Для всех изученных образцов установлены низкие значения порога перколяции (ПК) при содержании карбонанотрубок от 0,001 до 0,002 об. долей. Полученные абсолютные значения ПК хорошо коррелируют с результатами математического моделирования. Показано, что электрические свойства СПНК могут быть охарактеризованы в рамках одной и той же теоретической модели, несмотря на различные собственных свойств полимерных матриц.

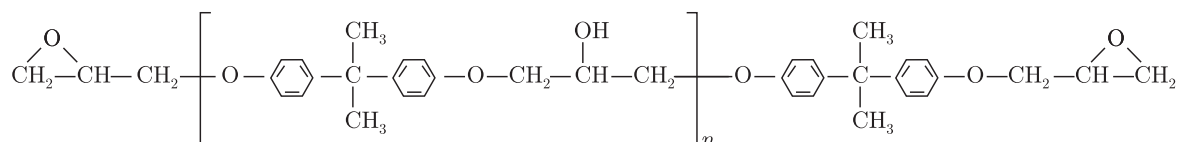
Высокая электрическая проводимость и механическая прочность карбонанотрубок (КНТ) обусловили огромный интерес к вопросу электрической проводимости сетчатых полимерных нанокompозитов (СПНК) на их основе [1].

В последнее время большой обзор научных публикаций по изучению электрических свойств нанокompозитов на основе эпоксидных полимеров (ЭП) и КНТ представлен, например, в [2]. В большинстве работ обнаружен относительно низкий порог перколяции при массовом содержании КНТ $\omega_c \approx 0,002-0,009$ (соответствует объемному содержанию $\varphi_c \approx 0,001-0,004$). Показано, что величина порога перколяции главным образом определяется как свойствами самих КНТ, так и способом их распределения в полимерной матрице [3].

Целью нашей работы было изучение концентрационных зависимостей электропроводности СПНК на основе одних и тех же КНТ и сетчатых полимеров различной химической природы, т. е. представляло интерес определить, влияет ли природа полимерной сетчатой матрицы на порог перколяции нанокompозитов.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили две серии СПНК на основе различных эпоксидных полимеров (ЭП-1 и ЭП-2), а также серия СПНК на основе полицианурата (ПЦ). В качестве наноуполннителя использовали многослойные КНТ производства ОАО «Спецмаш» (Украина) с удельной поверхностью $190 \text{ см}^2/\text{г}$ и плотностью $2,10 \text{ г}/\text{см}^3$.

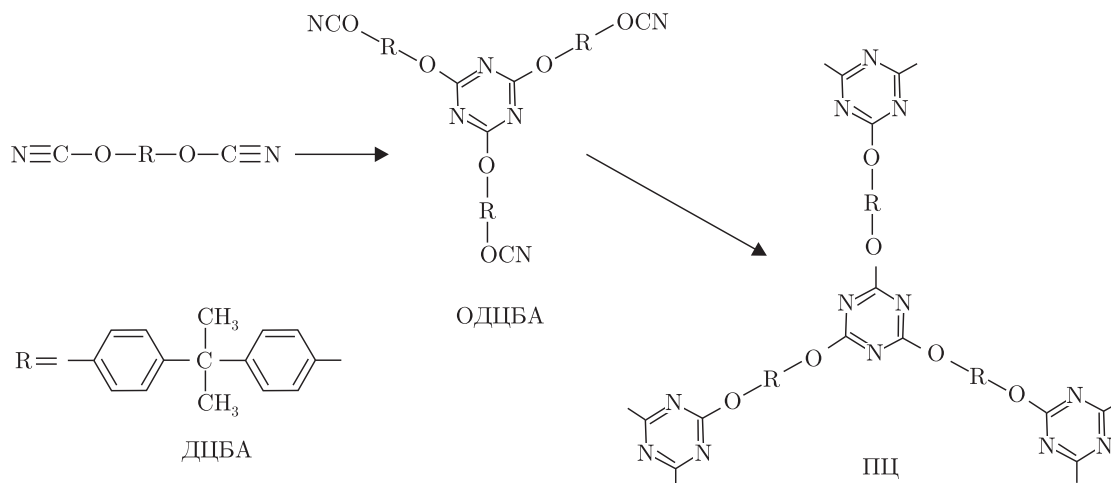
ЭП-1 и ЭП-2 были получены на основе эпоксидиановых олигомеров различной вязкости и одного и того же отвердителя путем двухступенчатой схемы отверждения при идентичных технологических условиях. Серия ЭП-1 получена на основе эпоксидианового олигомера бисфенола А (торговая марка DER 321, производитель DOW Chemical, вязкость ≈ 450 мПа · с, эпоксидный эквивалентный вес ≈ 182 г/экв.). Серию образцов ЭП-2 тоже получали на основе эпоксидианового олигомера (торговая марка Larox[®] В-47, производитель Atul Ltd, вязкость ≈ 650 мПа · с, эпоксидный эквивалентный вес ≈ 195 г/экв.). Общая химическая формула эпоксидиановых олигомеров приведена на схеме 1:



В качестве отвердителя для получения ЭП-1 и ЭП-2 был использован отвердитель Polurox H354 (производитель UPPC (Германия)), который обеспечивал достаточно быстрое гелеобразование. Композиты были приготовлены путем ультразвукового диспергирования КНТ в эпоксидиановых олигомерах при частоте 44 кГц в течение 60 мин с помощью диспергатора УЗН 22/44 с последующим добавлением сшивающего агента. Массовое содержание КНТ в ЭП-1 и ЭП-2 составляло от 0,05 до 1,50%. Формирование образцов проводили в вакууме на тефлоновой подложке при остаточном давлении 270 Па и температуре 293 К в течение 24 ч.

Дальнейшее термическое доотверждение осуществляли в вакууме при том же остаточном давлении и температуре 473 К в течение 4 ч.

Образцы ПЦ на основе олигомера дицианового эфира бисфенола А марки PRIMASET BA230 (производство швейцарской фирмы LONZA) получали при многоступенчатом синтезе реакцией полициклотримеризации по схеме 2 [4]:



Для получения СПНК на основе ПЦ 75%-й раствор олигомера дицианового эфира в метилэтилкетоне смешивали с нанотрубками (массовое содержание КНТ составляло от 0,02 до 1,20%) при воздействии ультразвука (44 кГц) в течение 45 мин. Затем полученную смесь вакуумировали (0,13 кПа) при 423 К в течение 4 ч. Образцы для измерений в виде дисков диаметром $15 \pm 0,2$ мм толщиной около 1 мм получали между стеклянными пластинами с антиадгезионным покрытием.

Плотность образцов при комнатной температуре измеряли методом гидростатического взвешивания в эталонном изооктане. Аддитивные значения плотности (штрихованные прямые) рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{адд}} = (1 - \omega)\rho_{\text{п}} + \omega\rho_{\text{КНТ}}, \quad (1)$$

где ω — массовое содержание наполнителя, которое задавалось при формировании нанокompозита; $\rho_{\text{п}}$ — плотность полимерной матрицы; $\rho_{\text{КНТ}} = 2100 \text{ кг/м}^3$ — плотность карбо- нанотрубок.

Объемное содержание нанонаполнителя φ рассчитывали по формуле:

$$\varphi = \frac{\omega\rho_{\text{п}}}{\omega\rho_{\text{п}} + (1 - \omega)\rho_{\text{КНТ}}}. \quad (2)$$

Электропроводность измеряли на постоянном токе двухэлектродной схемой при температуре $(293 \pm 2) \text{ К}$ с помощью тераомметра Е6-13 А. Значения электропроводности σ (См/см) рассчитывали из следующего соотношения:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{h}{S}, \quad (3)$$

где R — электрическое сопротивление образца, Ом; h — его толщина, см; S — площадь электродов, см^2 .

Результаты и их обсуждение. Теоретически обосновано, что порог перколяции возникает при условии, когда электропроводящий компонент образует непрерывный кластер в объеме нанокompозитов [5]. Поэтому численную оценку величины порога перколяции проводили путем математического моделирования [6].

Поскольку формирование исследованных нанокompозитов подразумевает образование пространственной полимерной сетки [7], моделирование их морфологической структуры проводили в рамках перколяционной модели на основе трехмерной прямоугольной кубической решетки [8].

Внешний радиус КНТ (определенный с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей) составляет $r \approx 20 \text{ нм}$, а контурная длина — $l_{\text{к}} = 1\text{--}1,5 \text{ мкм}$ [9]. Тогда объем отдельно взятой цилиндрической трубки $v_{\text{КНТ}} \approx \pi r^2 l_{\text{к}} \approx (1,3\text{--}2,0) \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$. Размер каждой ячейки трехмерной правильной кубической решетки, каждая грань которой равна контурной длине трубки, будет составлять $V = (l_{\text{к}}^3) \approx (1,0\text{--}3,4) \cdot 10^{-18} \text{ м}^3$. Учитывая число граней ячейки ($n = 12$) и количество соседних ячеек 3 (т.е. каждая трубка одновременно должна принадлежать четырем соседним элементарным ячейкам), объем трубок, приходящийся на одну элементарную ячейку, будет составлять $V \approx (4,0\text{--}6,0) \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$. Следовательно, в первом приближении минимальное объемное содержание КНТ, способное образовать непрерывный кластер, будет составлять $\varphi_{\text{min}} = (3,0\text{--}4,0) \cdot 10^{-6}$. Принципиальная схема такой идеализированной модели представлена на рис. 1. Здесь нужно учитывать, что для построения совершенного трехмерного непрерывного кластера КНТ должны занимать все грани каждой элементарной ячейки.

Детальные исследования свойств индивидуальных КНТ показали, что их персистентная длина $l_{\text{п}}$ (которая в отличие от $l_{\text{к}}$ является характеристикой гибкости трубки) составляет $100\text{--}150 \text{ нм}$, т.е. КНТ нельзя считать “жесткими стержнями” [10]. В таком случае объем каждой ячейки трехмерной кубической решетки будет составлять $V = (l_{\text{п}}^3) \approx (1,0\text{--}3,4) \cdot 10^{-20} \text{ м}^3$, а φ_{min} повысится до $(3,0\text{--}4,0) \cdot 10^{-4}$. Более того, в полимерной матрице

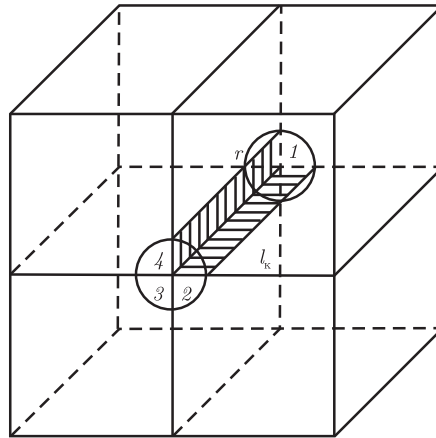


Рис. 1. Принципиальная схема использованной модели для расчета порога перколяции; 1–4 — элементарные ячейки

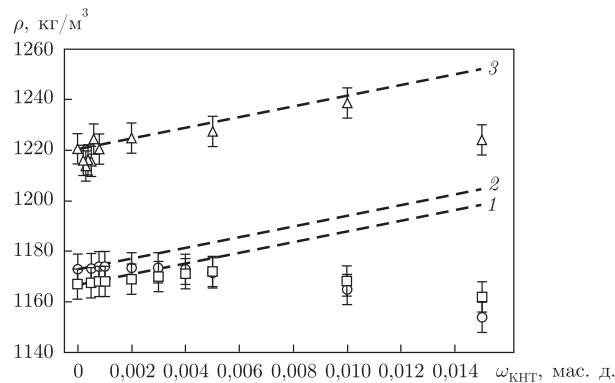


Рис. 2. Зависимость плотности от массового содержания КНТ:

1 — ЭП-1; 2 — ЭП-2; 3 — ПЦ.

Штрихованные прямые соответствуют аддитивным значениям, рассчитанным по уравнению (1)

$l_{\text{п}}$ снижается до 50 нм и ниже, а минимальное объемное содержание КНТ φ_{min} становится $(6,0-8,0) \cdot 10^{-4}$ и выше.

Таким образом, на основании простейшего моделирования следует ожидать появления проводимости нанокомпозитов для всех трех серий образцов при $\varphi \geq 0,0006$.

На рис. 2 приведены графики зависимости плотности (с учетом стандартной погрешности измерений около 1%) массового содержания (ω) КНТ. Значительные отклонения плотности от аддитивных при $\omega > 0,004$ для образцов серии ЭП-1 и ЭП-2 свидетельствуют о наличии в СПНК некоторой доли вещества с пониженной плотностью. Абсолютные величины экспериментальных значений плотности серии образцов ПЦ значительно выше предыдущих и остаются близкими к аддитивным до $\omega \leq 0,010$. Это может быть обусловлено более совершенной сеткой СПНК на основе ПЦ, которая характеризуется высокой регулярностью структуры.

По нашему мнению, причиной появления отклонения плотности от аддитивных значений во всех СПНК может быть наличие микропор в образцах и дефектность полимерной сетки как следствия стерических препятствий, создаваемых КНТ при формировании полимерной матрицы.

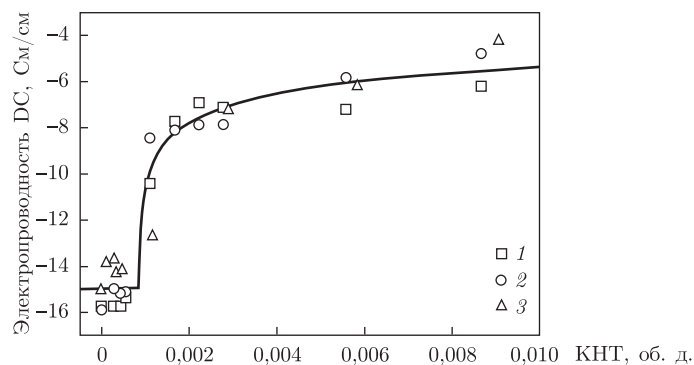


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности СПНК.

1 – ЭП-1; 2 – ЭП-2; 3 – ПЦ.

Точки – экспериментальные значения; линия – значения, рассчитанные по уравнению (4) с параметрами $\varphi_c \approx 0,00078$; $t \approx 3,4$

Зависимости электропроводности СПНК от объемного содержания карбонанотрубок иллюстрирует рис. 3. Для всех образцов при очень низких φ (ниже порога перколяции) значения электропроводности остаются на уровне проводимости полимерной матрицы. Причем абсолютные величины $\langle \lg \sigma \rangle = -15,72$ для ЭП-1, $\langle \lg \sigma \rangle = -15,27$ для ЭП-2 и $\langle \lg \sigma \rangle = -14,21$ для ПЦ повышаются с увеличением плотности СПНК (см. рис. 1). Стремительное возрастание $\lg \sigma$ до величин порядка 10^{-7} – 10^{-5} в узком интервале составов ($\varphi = 0,0005$ – $0,0012$) является типичным проявлением порога перколяции. Следовательно, все три серии образцов можно считать топологически подобными СПНК (см. рис. 3).

Экспериментальные данные по электропроводности обрабатывали в рамках перколяционной теории по уравнению [5]:

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t, \quad (4)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный фактор; φ_c – значение порога перколяции; t – критический индекс, зависящий от размерности и топологии системы.

В результате расчетов по уравнению (4) получили такие параметры:

$\lg \sigma_0 = -0,37$, $\varphi_c = 0,00056$ (или $\omega_c = 0,001$ (0,1%)), $t = 2,71$ для ЭП-1;

$\lg \sigma_0 = 1,68$, $\varphi_c = 0,00051$ (или $\omega_c = 0,00091$ (0,09%)), $t = 3,31$ для ЭП-2;

$\lg \sigma_0 = 4,06$, $\varphi_c = 0,00125$ (или $\omega_c = 0,00216$ (0,22%)), $t = 4,13$ для ПЦ.

Величины критических параметров φ_c и t для двух серий нанокомпозитов на основе эпоксидных смол в пределах погрешности измерений практически совпадают, что вполне логично объясняется их близкой химической природой, а также идентичным способом получения. Величина порога перколяции для серии образцов ПЦ/КНТ превышает соответствующие значения для СПНК на основе ЭП, однако все полученные φ_c хорошо согласуются с теоретически обоснованными выше. Различие значений порога перколяции и критического индекса t может быть связано с разной химической природой полимерных матриц, механизмом образования сетчатой структуры в СПНК и способом их формирования.

Причиной превышения φ_c для СПНК на основе ПЦ относительно эпоксидсодержащих нанокомпозитов также может служить их меньшие значения $l_{\text{п}}$ за счет высокой собственной жесткости макромолекул ПЦ (температура стеклования (T_g) около 570 К [4]) относительно ЭП ($T_g \approx 350$ К [12, 13]). Последующее совершенствование и увеличение жесткости полимерной сетки приводит к уменьшению ($l_{\text{п}}$) частиц КНТ и, как следствие, к увеличению φ_c .

Значения критического индекса t , полученных для всех трех серий СПНК, несколько выше теоретического ($t = 2,00$), которое было рассчитано согласно модели статистического распределения изолированных сферических электропроводных включений в непрерывной сплошной среде [14, 15]. Такой эффект может быть связан как с наличием развитой сетки химических связей в полимерных матрицах, так и с собственной анизотропией КНТ [11, 12].

Исходя из приведенных выше результатов и приняв во внимание то, что для всех СПНК значительное возрастание электропроводности (на 8 порядков) происходит в узком диапазоне концентраций нанонаполнителя ($0,00051 \leq \varphi_c \leq 0,00125$), можно сделать общий вывод о том, что проводимость всех исследованных СПНК с достаточной точностью (около 5%) может быть описана в рамках единой перколяционной теории проводимости с одними и теми же критическими параметрами $\langle \varphi_c \rangle \approx 0,00078$ (или $\approx 0,08$ (об)%) и $\langle t \rangle \approx 3,4$ (см. рис. 3). Значения этих параметров типичны для большинства композиционных полимерных систем [2].

Таким образом, для всех изученных в данной работе нанокompозитов характерны низкие величины порога перколяции, что может быть обусловлено сильно выраженной геометрической анизотропией карбонанотрубок. Полученные значения порогов перколяции хорошо коррелируют с результатами математического моделирования. Показано, что электрические свойства нанокompозитов могут быть охарактеризованы в рамках одной и той же теоретической модели, несмотря на различие собственных свойств полимерных матриц. Природа и особенности структуры образовавшихся полимерных сеток не оказывают принципиального влияния на электрические свойства нанокompозитов.

Настоящая работа частично финансировалась в рамках Государственной целевой научно-технической программы “Нанотехнологии и наноматериалы” на 2010–2014 годы, направление “Нанохимия” (договор № 6.22.3.31).

1. Hammel E., Tang X., Trampert M. et al. Carbon nanofibers for composite applications // Carbon. – 2004. – **42**. – P. 1153–1158.
2. Bauhofer W., Kovacs J. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Comp. Sci. and Technol. – 2009. – **69**. – P. 1486–1498.
3. Song Y. S., Youn J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites // Carbon. – 2005. – **43**. – P. 1378–1385.
4. *Thermosettable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties* / Ed. by A. Fainleib. – New York: Nova Sci. Publ., 2010. – 370 p.
5. Grimmett G. Percolation. – Berlin: Springer, 1999. – 321 p.
6. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. – Москва: Науч. мир, 1999. – 544 с.
7. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогические материалы. – Москва: Мир, 1984. – 328 с.
8. Новиков В. В. Методы определения эффективных свойств микронеоднородных материалов. Перколяционная модель // Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. – Киев: Наук. думка, 1991. – 232 с.
9. Лемеш Н. В., Лысенков Э. А., Гомза Ю. П. и др. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля // Укр. хім. журн. – 2010. – **76**, № 5. – С. 29–36.
10. Лысенков Е. А., Гомза Ю. П., Клепко В. В., Куницкий Ю. А. Структура багатопарових карбонанотрубок та нанокompозитів на їх основі // Фіз. хімія тверд. тіла. – 2010. – **11**, № 2. – С. 361–366.
11. Rosca I., Hoa S. Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling // Carbon. – 2009. – **47**. – P. 1958. – 1968.
12. Han C., Gu A., Liang G., Yuan L. Carbon nanotubes/cyanate ester composites with low percolation threshold, high dielectric constant and outstanding thermal property // Composites. – 2010. – **41**. – P. 1321–1328.

13. Корсканов В. В., Мамуня Є. П., Карпова І. Л. та ін. Тепло- та електропровідність наноаповненого епоксидного полімеру // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 2. – С. 107–110.
14. Sahimi M. Applications of percolation theory. – London: Taylor & Francis, 1994. – 258 p.
15. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. – London: Taylor and Francis, 1994. – 181 p.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 28.05.2012

В. В. Корсканов, Є. П. Мамуня, Л. В. Бардаш, О. М. Файнлейб

Електропровідність нанокомпозитів на основі сітчастих полімерів та карбонанотрубок

Досліджено концентраційні залежності електропровідності сітчастих полімерних нанокомпозитів (СПНК) на основі епоксидних полімерів та поліціанурата, наповнених карбонанотрубками. Для всіх вивчених зразків встановлено низькі значення порога перколяції (ПК) при вмісті карбонанотрубок від 0,001 до 0,002 об. часток. Отримані абсолютні значення ПК добре корелюють з результатами математичного моделювання. Показано, що електричні властивості СПНК можуть бути схарактеризовані в рамках єдиної теоретичної моделі, незважаючи на різницю властивостей двох полімерних матриць.

V. V. Korskanov, Y. P. Mamunya, L. V. Bardash, A. M. Fainleib

Electric conductivity of the nanocomposites based on thermosetting polymers and carbon nanotubes

The dependence of the electric conductivity of nanocomposites based on thermosetting polyepoxides and polycyanurate on the concentration of carbon nanotubes has been investigated. Low values of percolation threshold at a volume fraction of carbon nanotubes from 0.001 to 0.002 are observed for all the samples studied. The values of percolation threshold are in good agreement with the results of mathematical modeling. It is established that the electrical properties of the nanocomposites based on thermosetting polymers studied can be characterized in the frame of a general theoretical model despite a difference in the properties of two polymer matrices.