

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.2

ПРИРОДА АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2023 г. А. А. Бабаев^{а, *}, А. В. Щегольков^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки. Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала, 367015 Россия

^бТамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Выявлена природа аномалии на температурной зависимости сопротивления, теплоемкости, термодиффузии полимерного композита на основе многостенных углеродных нанотрубок и политетрафторэтилена в области $298 < T < 450$ К. Исследовано тепловыделение нанокompозита с целью установления анизотропного характера распределения тепловыделений на поверхности композита, который зависит от вертикального или горизонтального расположения электродов.

DOI: 10.31857/S004418562370033X, EDN: SFDXRH

1. ВВЕДЕНИЕ

Технологии получения новых композитов на основе полимеров и наноразмерных проводящих добавок открывают широкие перспективы в области создания функциональных материалов с адаптивными электрофизическими и теплофизическими свойствами [1–19]. Важно, что полимерные композиты можно использовать для покрытий электронных устройств лакокрасочным методом. Исследованы сотни полимерных композитов с малыми добавками углеродных нанотрубок (УНТ) от 0.001 мас. % [1], свойства которых существенно зависят от сорта полимера, типа, формы, размера, концентрации наночастиц и структурных дефектов, аспектного отношения. Теоретически и экспериментально исследована теплоемкость (C_p) в интервале температур от 4.2 до 300 К. Температурная зависимость C_p нелинейна в области $T < 100$ К и характеризуется перегибами и скачками [2–4].

Авторы [5] вычисляя электронную C_p показали, что аномальное низкотемпературное поведение C_p неупорядоченных (многостенных) МУНТ имеет электронную природу и связано со структурной перестройкой. Выше комнатной температуры C_p полимерных композитов на основе МУНТ изучена значительно меньше. Исследуя электропроводность (σ), и диэлектрическую дисперсию композитов поливинилхлорид – графит в интервале температур (20–150°C) на постоянном

и переменном токах авторы [6] обнаружили по две области положительного (ПТК) и отрицательного (ОТК) температурного коэффициента сопротивления. Точный механизм наблюдаемых ПТК и ОТК сопротивления достаточно сложный и считают, что причиной изменения электрического сопротивления возможно связано с матрицей композита [7–9]. Аномальные результаты исследования теплоемкости $C_p(T)$ композита на основе большого количества МУНТ и полимера политетрафторэтилена (ПТФЭ) (95%/5 мас. % соответственно) в области $298 < T < 450$ К получены авторами [10]. Обнаружено гистерезисное поведение теплоемкости в процессе нагревания и охлаждения композита. Исследование $C_p(T)$ выше комнатной температуры возникло после обнаружения необычного поведения сопротивления нанокompозита в этой области температур [11]. Обнаруженные при $T \approx 340$ и $T \approx 420$ К аномалии (максимумы сопротивления и теплоемкости) предполагалось ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Отметим, что не во все полимеры можно ввести большое количество УНТ. В некоторые полимеры УНТ входят в виде бесформенных разных размеров блоков сформированные из агломератов – кластеров [12]. Структурные особенности МУНТ в области $298 < T < 450$ К были количественно проанализированы с помощью высокоэнергетической рентгеновской дифракции (HE-XRD) методом функции распределения атомных пар (PDF) [13]. Было обнаружено,

что нанотрубки в основном спирального типа и имеют расположение атомов, определенное в нанометровой шкале длины с точки зрения элементарной ячейки и симметрии. Они демонстрируют многокомпонентные локальные (субнанометровые) и промежуточные (в наноразмерном масштабе) структуры. Структурная информация в различных масштабах длины использовалась для исследования распределения межслоевого расстояния внутри нанотрубок. Радиальная зависимость межслоевого расстояния, наблюдаемая в первичных нанотрубках, имеет тенденцию к изменению на равномерный шаг слоя в ходе цикла нагрева-охлаждения в диапазоне 298–450 К.

Особую роль в механизмах стабилизированного тепловыделения играют УНТ, которые обеспечивают нужные уровни перколяции электропроводящей фазы в полимерной матрице [14]. Уменьшение порога перколяции связано с увеличением длины УНТ [15]. Физические свойства композитов связаны с морфологическими особенностями полимерных матриц, и углеродных наноструктур, что оказывает влияние на процесс тепловыделения в условиях протекания электрического тока [16, 17].

Следует учитывать, что УНТ распределенные при перемешивании в полимерной матрице позволяют создавать наномодифицированные композиты с регулируемой чувствительностью к механическим воздействиям [18]. Исследование и анализ равномерности тепловыделений на поверхности нанокompозитов может быть использована как косвенный фактор оценки однородности распределения МУНТ. Это следует из того, что качественная картина температурного поля связана с распределением электрического поля, формирование которого определяется электропроводящими частицами МУНТ в полимерной матрице.

Целью данной работы является:

1. Выявить природу аномалии электрофизических и теплофизических свойств композита на основе 95 мас. % МУНТ, 5 мас. % ПТФЭ в интервале $298 \leq T < 450$ К.
2. Использование равномерного распределения температурного поля композита для оценки однородного распределения МУНТ в полимере.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В [10, 11] описаны технология получения МУНТ – плазменным дуговым методом со средними длинами 100–200 нм наружными и внутренними диаметрами 10–20 и 1.2–3.5 нм соответственно из жидкой углеводородной фазы при постоянной динамической подаче аргона в зону плазменного дугового разряда и исследования

электро- и теплофизических свойств нанокompозита.

Выбор ПТФЭ обусловлен специфическими свойствами полимера, придает фторопластам высокую химическую стойкость, стойкость к термоокислительной деструкции и низкую проницаемость. Свойства ПТФЭ позволили получить стабильную суспензию (взвесь МУНТ в растворе полимера с ацетоном) и использовать для формирования нанокompозита на подложке методом электроспиннинга из жидкой фазы на любой подложке, например бумаге, на которой толщина пленки МУНТ/ПТФЭ соответствует 30 мкм. Температурные поля исследовали бесконтактным методом измерения с помощью тепловизора “Testo-875-1”. При исследовании тепловыделений использовались контакты из граффлекса (прессованный терморасширенный графит). Для обработки термограмм использована программа IRSoft v 4.9 SP1.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование температурной зависимости C_p нанокompозита в процессе нагрева и охлаждения позволили обнаружить две аномалии C_p , при $T \approx 340$ и $T \approx 420$ К. В координатах $C_p(T)$ аномалии слабо проявляется, но аномалии становится заметной в координатах C_p/T от T (рис. 1) и температурной зависимости термодиффузии $\eta(T)$ представленный на рис. 2. Обнаружены максимумы сопротивления 3×10^{-1} Ом м при $T = 340$ К и 2×10^{-1} Ом м при $T = 420$ К [11].

В процессе охлаждения максимумы теплоемкости смешаются в сторону низких температур, до температур $T \approx 330$ и $T \approx 390$ К соответственно. Существует проблема равномерного распределения наночастиц в матрице композита и методы их определения. Чтобы выявить природу максимумов электрофизических и теплофизических свойств нанокompозита изучено линейное расширение ПТФЭ, представленная на рис. 3.

С ростом температуры от 0 до 20°C α ПТФЭ возрастает от 10×10^{-5} до 26×10^{-5} при $T = 330$ К, далее с ростом температуры α уменьшается до 11×10^{-5} при $T = 50$ °C. Выше 120°C α возрастает ступенчато от 15×10^{-5} и 21×10^{-5} 1/град соответственно. Отметим, что изменения α (максимум и скачки) с ростом температуры соответствуют максимумам электрофизических и теплофизических свойств исследуемого нанокompозита. Исследование дифракции рентгеновских лучей показало, что ПТФЭ характеризуется высокой степенью кристалличности и встречается в 4 кристаллических формах с возможными фазовыми переходами первого рода в интервале 20–30°C [14]. Линейные размеры некоторых полимерных материалов при

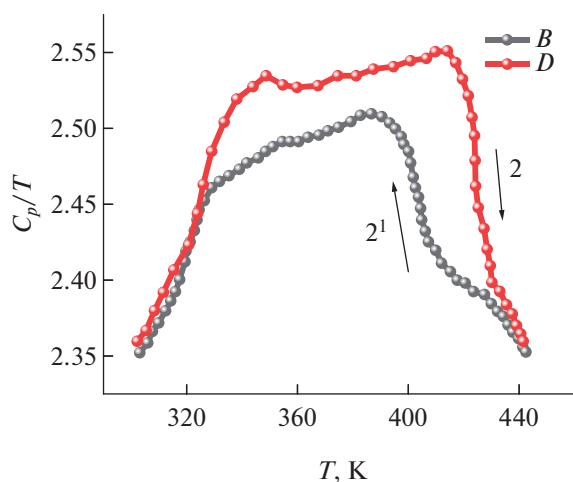


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры в координатах C_p/T от температуры, D – нагрев, B – охлаждение [10].

их нагревании может существенно отличаться от обычного поведения твердых тел. Они могут не только удлиняться, но и укорачиваться. Чем больше силы связи между макромолекулами полимерных материалов тем меньше температурный коэффициент линейного расширения. В результате и по абсолютной его величине и по его знаку можно получить существенно важные сведения о структуре и свойствах полимеров. Следует учитывать, что УНТ распределенные при перемешивании в полимерной матрице позволяют создавать наномодифицированные композиты с регулируемой чувствительностью к механическим воздействиям [18]. Аналогично аномалии наблюдаемые в поливинилхлорид–графит [6–9] связаны с коэффициентом линейного расширения матрицы.

С целью выяснения однородности распределения МУНТ в ПТФЭ исследованы термограммы композита, которые приведены на рис. 4 и 5. Электроды размещены по оси X (рис. 4) и по оси Y (рис. 5) при напряжении от 30 до 120 В. Напряжение подведено с другой стороны композита по оси Y (рис. 5).

Краевое тепловыделение свидетельствует о присутствии диагонального канала с увеличенной проводимостью, что свидетельствует о переходе протекания тока с параллельного направления на диагональ, так как возможно улучшение переноса носителей заряда в параллельных каналах. Тепловыделения имеют большую площадь при температуре 40.3°C а по оси Y температура 43.8°C , что характеризует материал как анизотропный. Из результатов термограмм выявлен анизотропный характер распределения проводящих структур в матрице композита, что про-

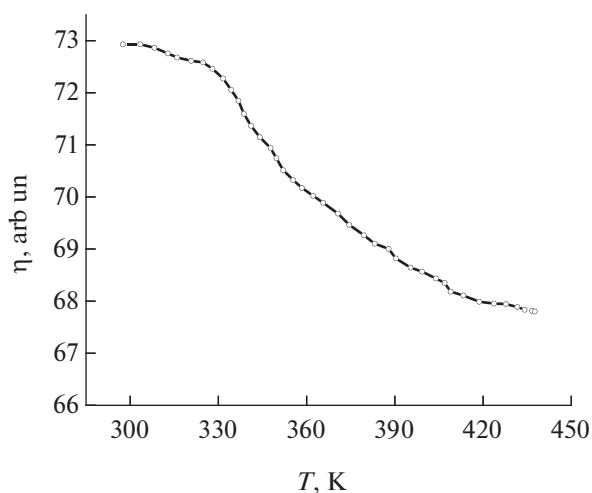


Рис. 2. Температурная зависимость термодиффузии нанокompозита.

является в различном уровне распределения температурного поля на поверхности композита. Температурно-зависимая рентгенограмма композитного порошка [13] показала, что нет тонких структурных различий при температурах ниже и выше 340 и 420 К, а аномалии электрического сопротивления и теплоемкости пленки МУНТ/ПТФЭ (95/5 мас. %) были выявлены [10, 11]. Установлено, что эти аномалии связаны с особенностями теплового расширения фторопластовой матрицы композиционной пленки, что может спровоцировать изменение цепей протекания электрического тока и тепла.

На рис. 6 представлено Рамановское картирование поверхности композита.

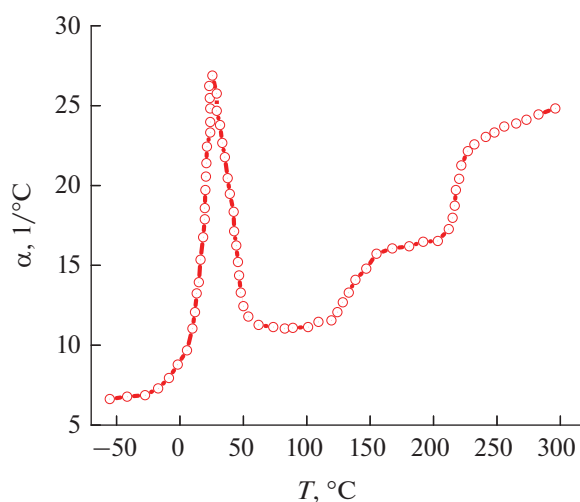


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейного расширения (α) ПТФЭ от температуры.

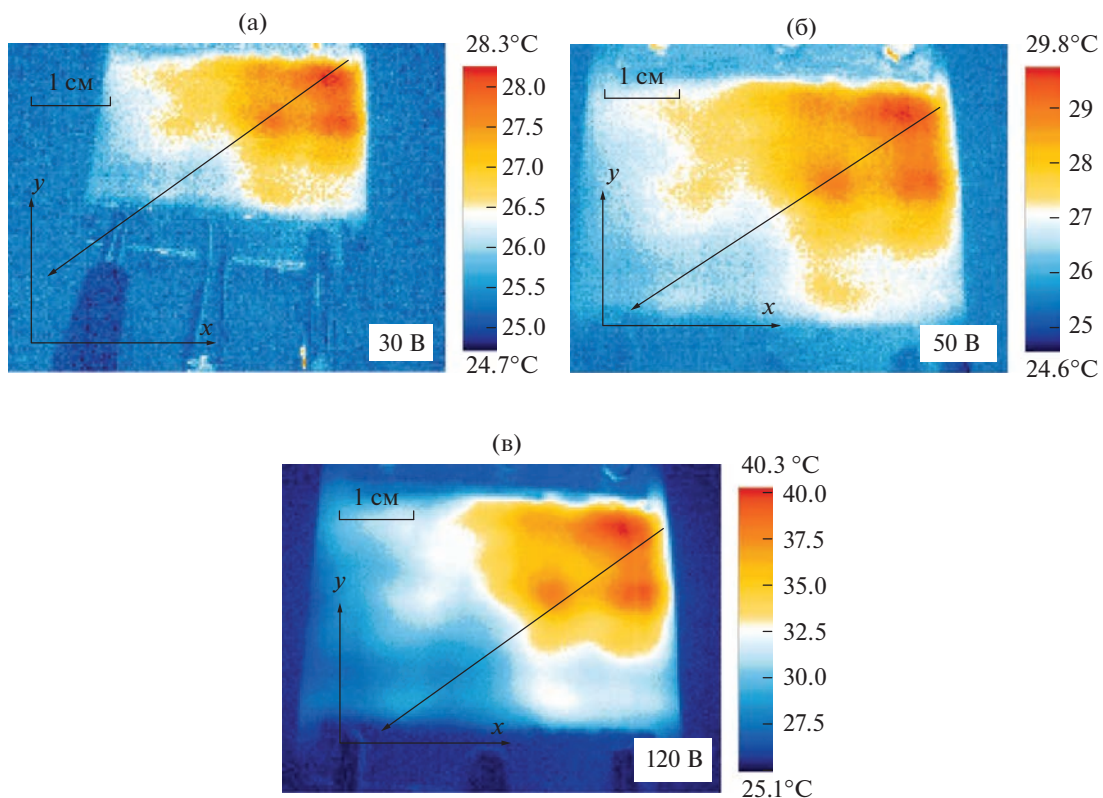


Рис. 4. Термограммы поверхности композита по оси X при напряжении 30–120 В.

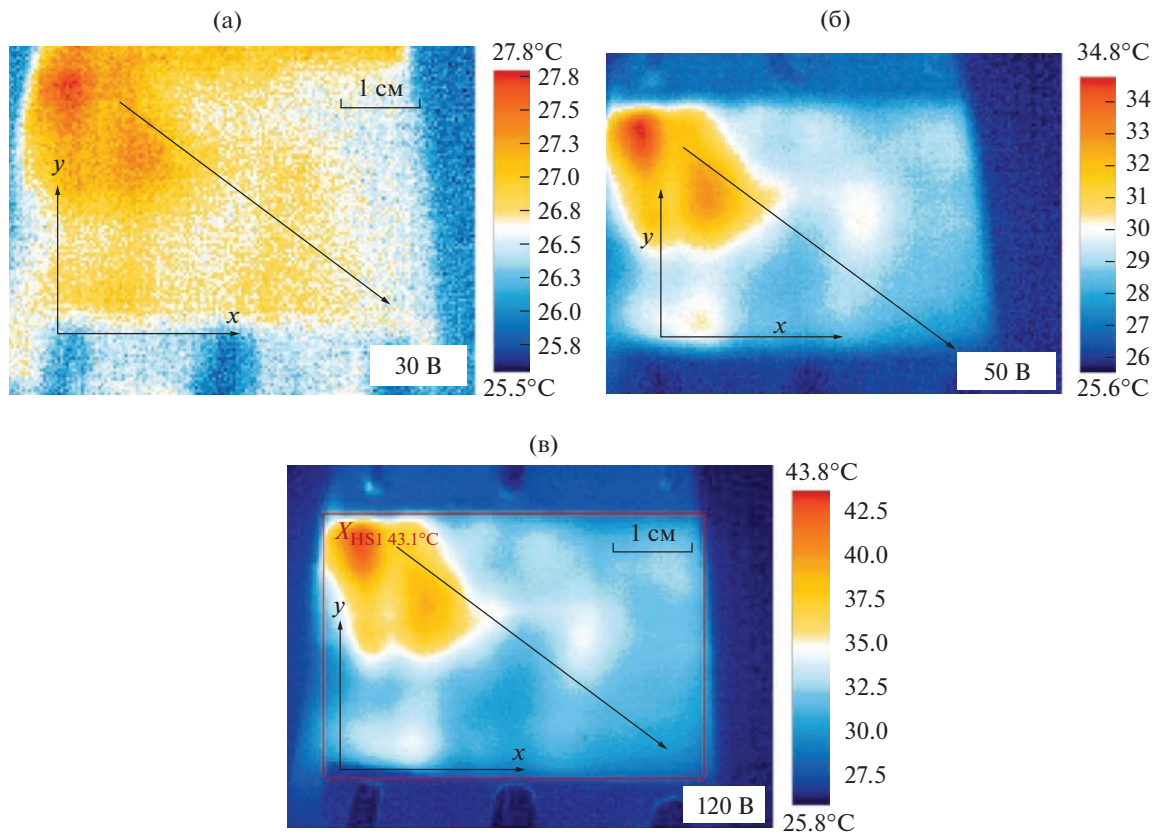


Рис. 5. Термограммы поверхности композита по оси Y при напряжении 30–120 В.

Таблица 1. Характеристики композитов, полученных различными методами

Композиты	Технология	Геометрические параметры (мм)	Напряжение вольт	Литература
МУНТ/PDMS	Литье раствора	20 × 5	100	[19]
МУНТ/PDMS	Литье раствора	40 × 40	10	[20]
МУНТ/TPU	Литье раствора	30 × 10	10	[21]
МУНТ/TPU	Литье раствора	100 × 100	10	[22]
МУНТ/ПТФЭ	Литье в формы	5 × 5	30–120	В работе

Рамановские спектры нанокompозита существенно не меняются в температурном интервале 300–410 К. Анализ рис. 6 показывает, что для композита МУНТ с концентрацией 95% можно увидеть явный контакт между проводящими структурами (красная область). Зеленый и синий цвет относится к области занятой ПТФЭ.

В табл. 1 представлено характеристики различных композитов на основе МУНТ и полимерных матрице.

Из табл. 1 видно, что композит с МУНТ/ПТФЭ можно использовать с напряжением до 120 В. Это более высокое значение напряжения в сравнении с такими проводящими композитами, как:

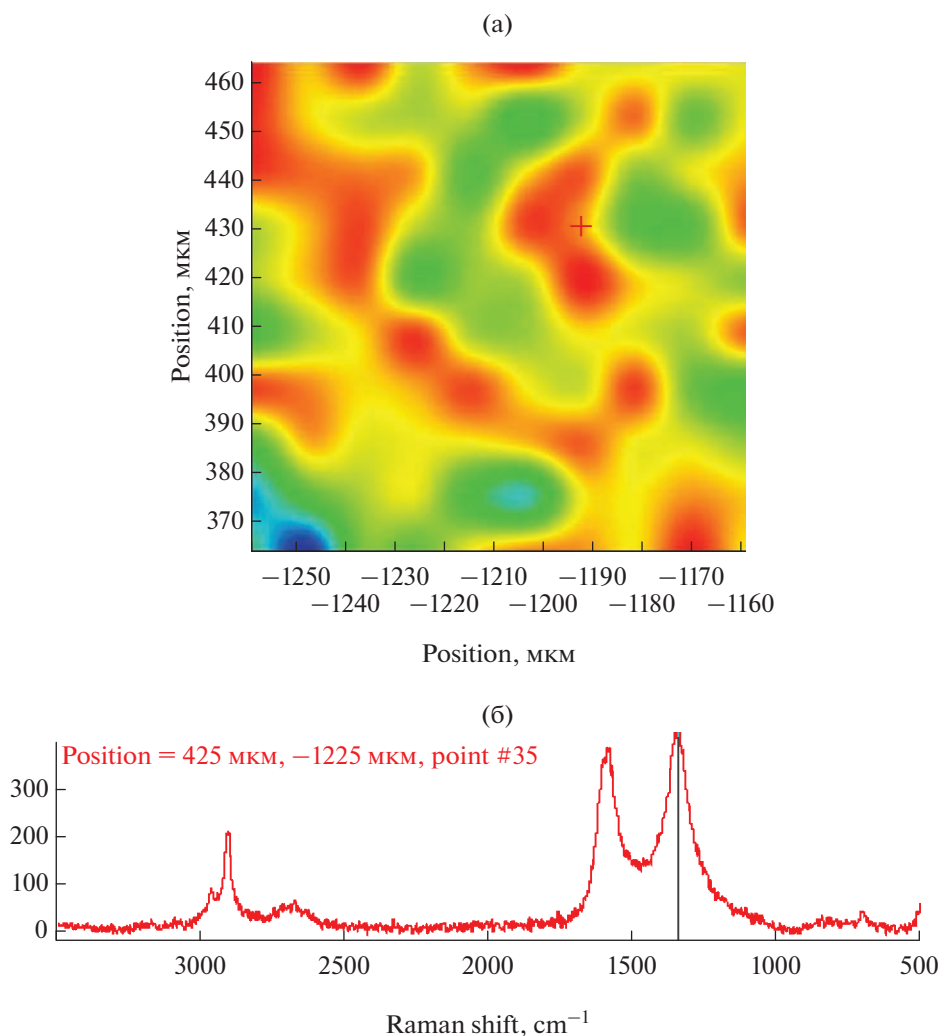


Рис. 6. Рамановское картирование поверхности нанокompозита МУНТ/ПТФЭ (95/5 мас. %): (а) карта распределения материалов по поверхности; (б) Рамановские спектры нанокompозита.

PDMS [20] и [21] с МУНТ, питающее напряжение находится на уровне 10 и 100 В, МУНТ/ТРУ – 10 В [22] и [23].

4. ВЫВОДЫ

Обнаруженные аномалии на температурной зависимости сопротивления, теплоемкости, термодиффузии нанокompозита на основе МУНТ и ПТФЭ связаны с линейным расширением полимера. При исследовании физических и физико-химических свойств полимерных нанокompозитов от комнатной и выше температур необходимо учитывать линейное расширение полимера. Установлен анизотропный характер распределения температурного поля на поверхности композита на основе МУНТ и ПТФЭ в диапазоне от 30 до 120 В. При расположении электродов по оси X , тепловыделения имеют большую площадь при температуре 40.3°C, чем при оси Y где температура 43.8°C, что характеризует материал как анизотропный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eletskiy A.V., Knizhni A.A., Potapkin B.V.* // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2015. V. 85. № 3. P. 225.
2. *Bagatskii M.I., Barabashko M.S., Sumarokov V.V.* // Low Temperature Physics. 2013. V. 39. № 5. P. 441.
3. *Bagatskii M.I., Barabashko M.S., Dolbin A.V.* // Low Temperature Physics. 2012. V. 38. № 6. P. 523.
4. *Jorge G.A., Bekeris V., Escobar M.M. et al.* // Carbon. 2010. V. 48. № 2. P. 525.
5. *Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N.* Proceedings of the international scientific and technical conference “Nanotechnology of functional materials” (NFM 2014) June 24–28. St. Petersburg. Sixteen (2014).
6. *Aliev Kh.S., Kuliev M.M., Ismailova R.S., Orudzhev A.O.* // Elektronnaya obrabotka materialov. 2017. V. 5. № 4. P. 39.
7. *Li Y.C., Li R.K.Y., Tjong S.C.* // J. Nanomaterials, 2010, vol. 2010, Article ID 261748.
8. *Ansari S., Giannelis E.P.* // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2009. V. 47. № 9. P. 888.
9. *Sotkov V.A.* // J. technical physics. 2005. V. 75. № 9. P. 56.
10. *Babaev A.A., Aliev A.M., Terukov E.I., Filippov A.K.* // High Temperature Thermal Physics. 2017. V. 55. № 4. P. 513.
11. *Babaev A.A., Khokhlachev P.P., Terukov E.I., Filippov A.K.* // Solid State Physics. 2015. V. 57. № 2. P. 404.
12. *Babaev A.A., Zobov M.E., Terukov E.I. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. P. 734.
13. *Bagautdin B., Koji O., Babaev A.A.* // Carbon. 2022. V. 191. P. 75.
14. *Chu K., Yun D.-J., Kim D. et al.* // Organic Electronics. 2014. V. 15. № 11. P. 2734.
15. *Ning N., Ji L., Zhang L. et al.* // Composites Science and Technology. 2015. V. 118. P. 78.
16. *Ali I., AlGarni T.S., Shchegolkov A. et al.* // Polymer Bulletin. 2021. Article in press.
17. *Sun X., Sun J., Li T. et al.* // Nano-Micro Letters. 2019. V. 11. P. 57.
18. *Kim H., Lee J.A., Sim H.J. et al.* // Nano-Micro Letters. 2016. V. 8. P. 254.
19. *Ali I., Shchegolkov A., Zemtsova N. et al.* // Polymer Engineering and Science. 2022. V. 62. № 3. P. 730.
20. *Babaev A.A., Saadueva A.O., Terukov E.I., Tkachev A.G.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. № 3. P. 475–487.
21. *Jeong Y.G., Jeon G.W.* // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. № 14. P. 6527.
22. *Jie L., Lu H., Zhang Q. et al.* // Carbon. 2016. V. 110. P. 343.
23. *Lee T.W., Lee S.E., Jeong Y.G.* // Composites Science & Technology. 2016. V. 131. P. 77.
24. *Qiang B., Zhan Y., He F. et al.* // J. Applied Polymer Science. 2016. V. 133. № 15. P. 43243.