

06.1;15.2

Синергический эффект гибридного наполнителя на основе графеновых нанопластин и многостенных нанотрубок для повышения теплопроводности эпоксидного композита

© Т.А. Шалыгина^{1,2}, А.В. Мележик³, А.Г. Ткачев³, С.Ю. Воронина¹, В.Д. Ворончихин¹, А.Ю. Власов¹¹ Научная лаборатория „Интеллектуальные материалы и структуры“, Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия³ Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Поступило в Редакцию 5 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2020 г.

Принято к публикации 16 декабря 2020 г.

Получен гибридный теплопроводящий наполнитель на основе графеновых нанопластинок и многостенных нанотрубок для повышения теплопроводности эпоксидного связующего, проявляющий синергический эффект. Данный эффект достигается за счет встраивания нанотрубок между нанопластинами графена и формирования эффективных перколяционных сетей в композите. Установлена зависимость повышения теплопроводности эпоксидного композита от массового соотношения нанотрубок и нанопластин в смеси гибридного наполнителя. Обнаружено влияние концентрации гибридного наполнителя в эпоксидной матрице и способа смешивания нанопластин и нанотрубок на теплопроводность композита. Продемонстрирован синергический эффект между нанопластинами и нанотрубками, приводящий к пятикратному увеличению теплопроводности эпоксидных композитов при концентрации наполнителя 5 wt.%.

Ключевые слова: синергический эффект, графеновые нанопластины, многостенные нанотрубки, теплопроводность.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.07.50789.18609

Для полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных волокнистым наполнителем, используемых для изготовления различных конструкций космического назначения, потребность в повышении теплопроводности определяется как минимум двумя факторами. Первый обусловлен повышенной напряженностью структуры ПКМ, возникающей вследствие неравномерного нагрева космических конструкций от солнечного излучения, второй — локализацией поглощенной энергии в виде тепла в тонком поверхностном слое при радиационном воздействии на ПКМ, которая может привести к его расплавлению и испарению [1,2]. Поэтому в настоящее время представляет большой интерес поиск эффективного метода увеличения теплопроводности полимерных материалов. Наиболее результативным методом является внедрение различных теплопроводящих наполнителей в полимерную матрицу. Тем не менее технологические особенности производства изделий из ПКМ задают критерии отбора наполнителей и диапазон допустимых концентраций.

Перспективными теплопроводящими наполнителями являются углеродные материалы, причем гораздо большее внимание уделяется графену и углеродным нанотрубкам из-за чрезвычайно высокого аспектного соотношения, низкого веса и высоких значений тепло- и электропроводности [3–8]. Множество теоретических и экспериментальных работ посвящено исследованию

зависимости теплопроводности полимерного композита от объемной доли, геометрических размеров, форм вводимых углеродных наполнителей и других факторов [9]. Также недавние исследования показали, что двумерный графен превосходит одномерные углеродные нанотрубки по эффективности улучшения механических, электрических и теплопроводящих свойств полимерных композитов [10–12].

Для углеродных наночастиц характерны сильные межмолекулярные взаимодействия, что приводит к их агрегации [13–15]. Однако наличие агрегатов углеродных наполнителей в структуре композита может приводить к противоречивым эффектам. С одной стороны, агрегация углеродных наночастиц способствует образованию проводящих и теплопроводящих перколяционных сетей. С другой стороны, слишком сильная агрегация приводит к образованию крупных, не связанных между собой агрегатов, в результате чего наблюдается снижение теплопроводности, увеличение пористости и ухудшение механических свойств композитов.

Для снижения агрегации нанотрубок или нанопластин графена применяются различные методы функционализации их поверхности, однако в большинстве случаев это приводит к возникновению дефектной структуры и ухудшению собственных теплопроводящих свойств наполнителя [16,17]. Кроме того, функционализация может привести к повышению смачиваемости наполнителя по-

лимером, возникновению полимерной прослойки между углеродными частицами, при этом увеличивается контактное тепловое сопротивление на межфазных границах наполнитель–наполнитель. К настоящему времени многие пришли к выводу об эффективности применения гибридных наполнителей, которые способны проявлять синергический эффект [18–20]. Данный эффект позволяет достичь большего повышения теплопроводности при равных или меньших концентрациях вводимого гибридного наполнителя по сравнению с концентрацией отдельных компонентов.

В представленном исследовании была разработана методика улучшения теплопроводности эпоксидных композитов путем объединения одномерных многостенных нанотрубок (MWCNT) и двумерных графеновых наноластин (GNP), выступающих в качестве теплопроводящего наполнителя. В полученной смеси MWCNT встраиваются между наноластами графена и препятствуют их агрегации, что ведет к построению более эффективных перколяционных сетей, приводящих к увеличению теплопроводности за счет проявления синергического эффекта гибридного наполнителя. Кроме того, в исследовании рассматривалось влияние соотношения MWCNT и GNP в смеси гибридного наполнителя, методики смешивания MWCNT и GNP и концентрации гибридного наполнителя на значение теплопроводности эпоксидных композитов.

Объектами исследования служили образцы на основе эпоксидного связующего марки Т67 производства АО „ИНУМит“ (Москва) с различной концентрацией (0,1, 1, 2,5 и 5 wt.%) гибридного наполнителя, содержащего смесь GNP и MWCNT производства ООО „НаноТехЦентр“ (Тамбов). MWCNT представляют собой коаксиальные углеродные нанотрубки серии „Таунит-М“ диаметром 8–15 nm и длиной более 2 μm , полученные методом газофазного химического осаждения (CVD) (ТУ 2166-001-02069286–2006). GNP были получены путем интеркалирования природного графита раствором персульфата аммония в безводной серной кислоте, последующего терморасширения и обработки газообразным аммиаком; подробное описание технологии получения GNP приведено в патенте РФ 2693755. Синтезированные по данной методике GNP представляют собой многослойный графен, по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) число слоев варьируется в диапазоне от 5 до 25 (рис. 1). Для исследования влияния метода введения MWCNT в смесь GNP на эффективность построения перколяционных путей были приготовлены две серии (*D* и *W*) гибридного наполнителя.

Смесь серии *D* (dry) была приготовлена при добавлении сухого порошка MWCNT в сухую сульфатную массу, являющуюся полупродуктом при синтезе GNP, полученную по указанной выше методике. При этом массовые соотношения GNP:MWCNT составили 80:20 и 60:40. После добавления MWCNT смесь размалывали в течение 15 s в ударной мельнице, заливали

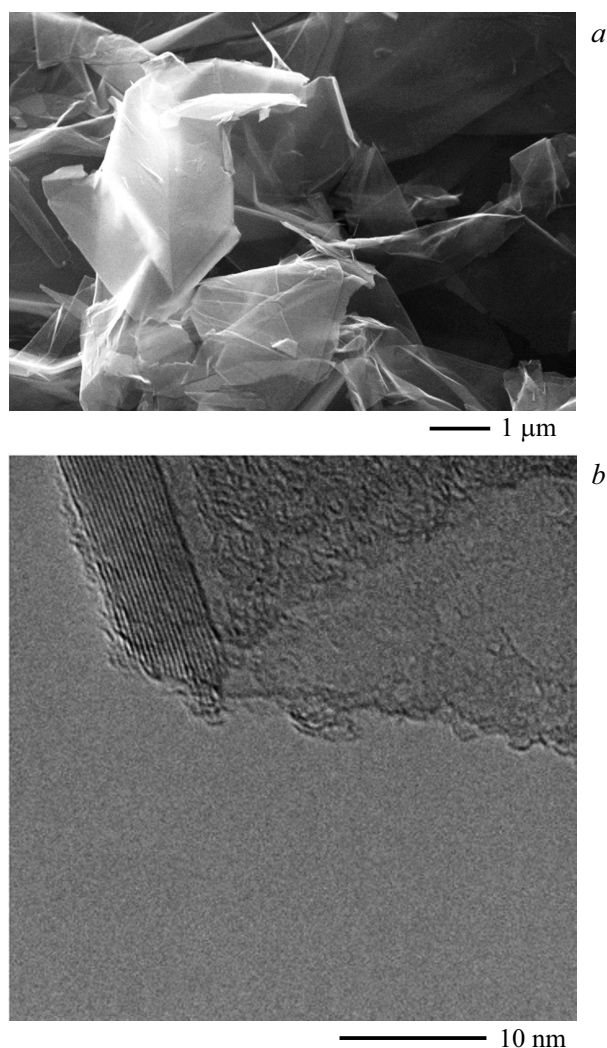


Рис. 1. СЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (b) исходных GNP.

водой с небольшой добавкой изопропанола в качестве смачивателя, фильтровали и промывали на фильтре водой до отсутствия сульфат-ионов. После высушивания в сушильном шкафу смесь снова размалывали в ударной мельнице в течение 5 min. Полученные сухие смеси гибридного наполнителя GNP/MWCNT(60/40)*D* и GNP/MWCNT(80/20)*D* характеризовались значениями насыпной плотности 38,6 и 48,4 g/l соответственно.

На рис. 2 показано полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение сухого гибридного наполнителя GNP/MWCNT(80/20)*D*. Исходя из данных микроскопии видно, что поверхность графеновых наноластин покрыта углеродными нанотрубками, причем длина их составляет порядка 500 nm. MWCNT длиной более 2 μm остаются в виде отдельных агрегатов нанотрубок, переплетенных между собой. Вероятно, короткие нанотрубки присутствовали в виде небольшой фракции в исходном углеродном продукте Таунит-М, именно эта фракция в данном случае является полезной для дезагрегации графена.

Смесь серии *W* (watery) отличается тем, что MWCNT добавлялись в водную пасту GNP уже после фильтрации и промывки до отсутствия сульфат-ионов. Полученную пасту разбавляли водой до состояния однородной суспензии и обрабатывали блендером, затем продукт отфильтровывали и высушивали в сушильном шкафу, далее размалывали в ударной мельнице в течение 4 min. Насыпная плотность сухой смеси гибридного наполнителя GNP/MWCNT(80/20)*W* имела значение 38.0 g/l.

Теплопроводность эпоксидных композитов с гибридным наполнителем была измерена с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC25, поддерживающего модуляцию теплового потока (производства TA Instruments, США), согласно ГОСТ Р 57830–2017. После добавления гибридного наполнителя в эпоксидное связующее осуществлялось его диспергирование посредством механического перемешивания в течение 10 min. Затем смесь заливали в алюминиевые тигли TZero диаметром 5 mm, высотой 3 mm и помещали в климатическую камеру для отверждения по заданной программе: 3 h при 80°C и 6 h при 120°C. После отверждения тигли герметизировали с помощью ручного пресса. В качестве образца сравнения использовался точно такой же пустой герметичный тигель. Измерения выполнялись в атмосфере чистого азота в интервале температур от 15 до 70°C со скоростью 1°C/min, модуляция теплового потока характеризовалась периодом 40 s и амплитудой $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

На рис. 3 представлена зависимость теплопроводности от концентрации различных серий гибридного наполнителя в эпоксидных композитах. Видно, что добавление 5 wt.% GNP/MWCNT(60/40)*D* привело к повышению теплопроводности композита до 1.04 W/(m·K) при температуре 25°C, что на 520% превышает значение теплопроводности ненаполненного эпоксидного связующего. Кроме того, можно видеть, что методика смешивания GNP и MWCNT влияет на проявление синергического эффекта гибридного наполнителя. Добавление 2.5 wt.% наполнителей с одинаковым соотно-

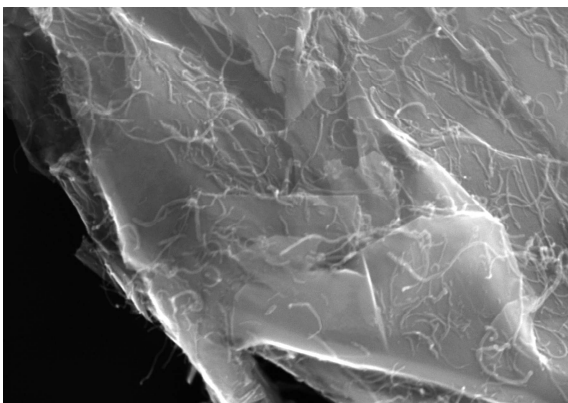


Рис. 2. СЭМ-изображение гибридного наполнителя GNP/MWCNT(80/20)*D*.

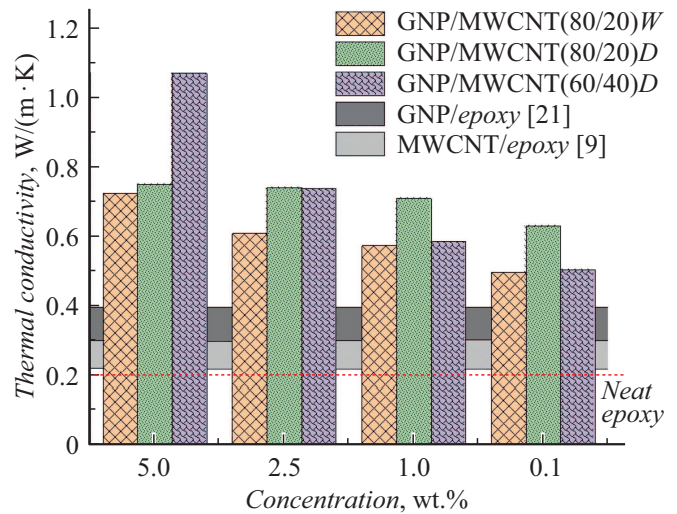


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности эпоксидного композита от концентрации гибридных наполнителей GNP/MWCNT(60/40)*D*, GNP/MWCNT(80/20)*D* и GNP/MWCNT(80/20)*W*. Для сравнения представлены данные для исходных MWCNT [9] и GNP [21].

шением GNP и MWCNT (80/20) серий *D* и *W* привело к повышению теплопроводности в образцах эпоксидного композита до 0.75 и 0.6 W/(m·K) соответственно. Однако при „сухом“ смешивании в соотношении (80/20) наблюдаются менее выраженная зависимость теплопроводности от концентрации и достижение перколяционного порога уже при 2.5 wt.%. Вероятно, смешивание водных суспензий GNP и MWCNT в наполнителе серии *W* позволяет более равномерно распределить нанотрубки между графеновыми нанопластинами, однако это приводит к повышению контактного сопротивления между ними и, как следствие, понижению эффективности увеличения теплопроводности.

Таким образом, в работе описаны две методики получения гибридного наполнителя GNP/MWCNT, различающиеся способом введения многостенных нанотрубок в смесь графеновых нанопластин. Показано, что фракция нанотрубок преимущественно меньшей длины встраивается между нанопластинами графена в смеси гибридного наполнителя. Обнаружено, что внедрение гибридного наполнителя с большим содержанием MWCNT (40 wt.%) в эпоксидное связующее позволяет увеличить теплопроводность композита на 520% при концентрации наполнителя, составляющей 5 wt.%.

Финансирование работы

Работа выполнена при реализации проекта № 05.607.21.0310 (идентификатор RFMEFI60719X0310) в рамках мероприятия 1.3 „Проведение прикладных научных исследований и разработок, направленных на создание продукции и технологий“ программы ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным

направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М. Панасюк, Л. Новиков, *Модель космоса* (КДУ, М., 2006), т. 1, с. 854.
- [2] Л.С. Новиков, В.Н. Милеев, Е.Н. Воронина, Л.И. Галанина, А.А. Маклецов, В.В. Синолиц, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 3, 32 (2009).
- [3] H. Huang, C.H. Liu, Y. Wu, S. Fan, *Adv Mater*, **17** (13), 1652 (2005). <https://doi.org/10.1002/adma.200500467>
- [4] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.*, **87** (21), 215502 (2001).
- [5] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, A. Majumdar, *Nano Lett.*, **5** (9), 1842 (2005). <https://doi.org/10.1021/nl051044e>
- [6] S. Stankovich, D. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature*, **442** (7100), 282 (2006). <https://doi.org/10.1038/nature04969>
- [7] L.M. Veca, M.J. Meziani, W. Wang, X. Wang, F. Lu, P. Zhang, Y. Lin, R. Fee, J.W. Connell, Y.-P. Sun, *Adv. Mater.*, **21** (20), 2088 (2009). <https://doi.org/10.1002/adma.200802317>
- [8] P. Kumar, S. Yu, F. Shahzad, S.M. Hong, Y.-H. Kim, C.M. Koo, *Carbon*, **101**, 120 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.088>
- [9] Z. Han, A. Fina, *Prog. Polym. Sci*, **36** (7), 914 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>
- [10] K.M.F. Shahil, A.A. Balandin, *Nano Lett.*, **12** (2), 861 (2012). <https://doi.org/10.1021/nl203906r>
- [11] C.C. Teng, C.C.M. Ma, C.H. Lu, S.Y. Yang, S.H. Lee, M.C. Hsiao, *Carbon*, **49** (15), 5107 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.095>
- [12] M.R. Zakaria, M.H. Abdul Kudus, H. Md. Akil, M.Z. Mohd Thirmizir, *Composites B*, **119**, 57 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.023>
- [13] Y. Si, E.T. Samulski, *Chem. Mater.*, **20** (21), 6792 (2008). <https://doi.org/10.1021/cm801356a>
- [14] Y. Si, E.T. Samulski, *Nano Lett.*, **8** (6), 1679 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl080604h>
- [15] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, *Nature Nanotech.*, **3** (2), 101 (2008). <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
- [16] S.-Y. Yang, C.-C.M. Ma, C.-C. Teng, Y.-W. Huang, S.-H. Liao, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, T.-M. Lee, K.-C. Chioub, *Carbon*, **48** (3), 592 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.047>
- [17] K.A. Worsley, I. Kalinina, E. Bekyarova, R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (50), 1253 (2009). <https://doi.org/10.1021/ja906267g>
- [18] Sh. Zhang, Sh. Yin, Ch. Rong, P. Huo, Zh. Jiang, G. Wang, *Eur. Polym. J.* **49** (10), 3125 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.07.011>
- [19] H.S. Kim, J.H. Kim, C.-M. Yang, S.Y. Kim, *J. Alloys Compd.*, **690**, 274 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.141>
- [20] A. Badakhsh, Y.-M. Lee, K.Y. Rhee, C.W. Park, K.-H. An, B.-J. Kim, *Composites B*, **175**, 107075 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107075>
- [21] F. Wang, L.T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang, *J. Mater. Sci.*, **50** (3), 1082 (2015). DOI: 10.1007/s10853-014-8665-6