

02;05;12

## **Определение условий получения полимерных пленок, содержащих упорядоченную структуру углеродных нанотрубок и высших фуллеренов**

© 3.3. Латыпов, О.Ф. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: Zeidel@yandex.ru

Поступило в Редакцию 18 декабря 2005 г.

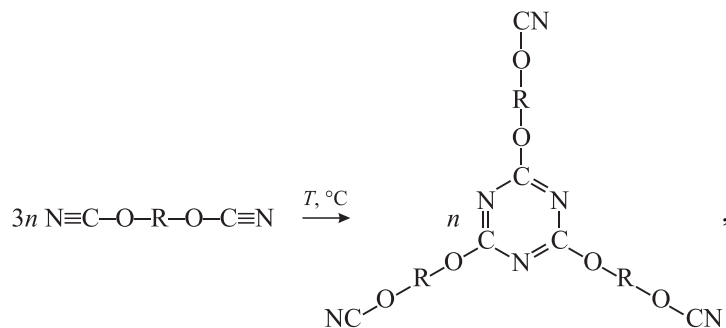
Проведено определение необходимых условий эксперимента по получению полимерных пленок-мембран, включающих упорядоченную структуру одностенных углеродных нанотрубок в исходно-жидком преполимере или мономере, находящемся в электрическом поле, с последующим отверждением матрицы. Рассчитанные параметры упорядочения (времена, напряженности поля) позволяют, на примере полимеров типа полициануратов, реализовать на практике предложенную схему процесса получения композитных пленок.

PACS: 81.07.-b

В материаловедении интерес к полимерным системам, содержащим фуллерены, велик из-за потенциальных возможностей использования их как в фундаментальных исследованиях, так и для решения многочисленных прикладных задач [1]. Создание полимерных пленок различного назначения, в том числе газоразделительного, мембранного, путем введения в них углеродных нанотрубок или высших фуллеренов, представляющих собой упорядоченный ансамбль ориентированных в пространстве частиц, особенно актуален. О том, что нанокompозиты, содержащие упорядоченную структуру наночастиц, в том числе углеродных нанотрубок, могут обладать уникальными физическими свойствами в литературе отмечается часто [2–6].

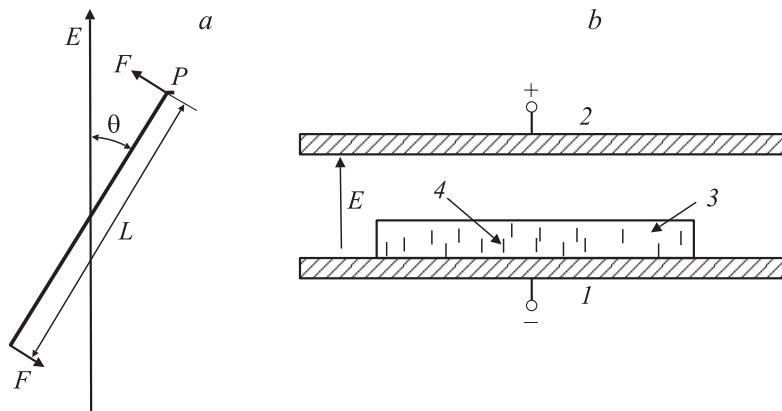
Углеродные нанотрубки и высшие фуллерены являются частицами высокой поляризуемости, что позволяет управлять их движением в среде с помощью электрических полей, выращивать определенным образом нанотрубки в полях [7]. В данной работе определены экспериментальные условия получения композиционных пленок на основе

упорядоченной дендримерной сетки полимера типа полицианурата, ПЦУ. Этот класс полимеров обладает великолепными свойствами (термическими, термомеханическими, диэлектрическими, адгезионными), важными при создании электронных приборов, в которых ПЦУ применяется, например, в качестве термостойкого связующего для композитов и высококачественных диэлектрических прослоек. Его получают в результате одноактного соединения трех бифункциональных мономеров (полициклотримеризация) при умеренных температурах [8,9]; первый акт дает триммер:



где  $n$  — число мономерных звеньев, вступающих в реакцию,  $R$  — радикал. Предполагается, что при использовании предложенных условий эксперимента удастся получить устойчивую однородную суспензию наночастиц заданной концентрации в исходно-жидкой (при  $\sim 100^\circ\text{C}$ ) постполимеризующейся среде мономера на поверхности субстрата. При этом на суспензию с целью ориентации частиц наполнителя осуществляется воздействие электростатическим полем. Последующая термообработка такой системы приводит к полициклотримеризации мономера и отверждению пленки. Ниже приводится оценка условий упорядочения наночастиц в жидком преполимере, что открывает возможность экспериментальной реализации метода получения нанокомпозиции на основе ПЦУ.

Оценки проведены для модельной жидкости, близкой по параметрам к жидкому мономеру ПЦУ, с вязкостью  $\eta$ , в интервале  $0.2 < \eta < 50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  и для углеродных нанотрубок средних размеров (длина  $2 < L < 5 \mu\text{m}$ , диаметр  $1.2 < d < 1.4 \text{ nm}$ ) со средней поляризуемостью. Известно, что удельное сопротивление полимеров и большинства жидких мономеров при комнатной и умеренно повышенной



$a$  — схема расположения векторов поля  $E$ , дипольного момента  $P$  и пары сил  $F$ ,  $L$  — плечо пары сил;  $b$  — схема расположения элементов экспериментальной ячейки для реализации метода получения нанокompозитных пленок: 1 — подложка, 2 — электрод, 3 — матрица, 4 — нанотрубки.

температуре (до  $200^\circ\text{C}$ ) лежит в диапазоне  $10^8 - 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  [10], что на многие порядки превышает удельное сопротивление углеродных нанотрубок. На этом основании в данной работе не учитывался эффект поляризации дисперсионной среды, содержащей углеродные нанотрубки.

В электрическом поле напряженностью  $E$  нанотрубки приобретают индуцированный дипольный момент  $P = \epsilon_0 \alpha E$ , где  $\alpha$  — коэффициент поляризуемости,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. Диполь, помещенный в однородное поле, испытывает действие пары сил, которая стремится повернуть диполь так, чтобы векторы  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{E}$  были параллельны друг к другу. На рисунке,  $a$  приведена схема расположения векторов электрического поля, дипольного момента и пары сил; на рисунке,  $b$  — схема расположения элементов экспериментальной ячейки для реализации метода получения нанокompозитных пленок. Модуль момента силы равен  $M = \epsilon_0 \alpha E^2 \sin \theta \cos \theta$ , где  $\theta$  — угол между векторами  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{E}$ . Для оценок были использованы средние значения поляризуемости углеродных нанотрубок в направлении оси трубок  $\alpha_{zz}$ , взятые из табл. 1 работы [11]. Таким образом,  $\alpha = \alpha_{zz} L$ . Однако в той же работе [11] отмечается, что для многих нанотрубок значения  $\alpha_{zz}$  существенно выше.

Уравнение вращательного движения дипольной частицы для стационарного случая имеет вид

$$8\pi r^3 \eta \frac{d\theta}{dt} = \varepsilon_0 \alpha E^2 \sin \theta \cos \theta, \quad (1)$$

где  $r$  — радиус сферы объемом, равным объему нанотрубки. Из уравнения (1) находится время, необходимое для поворота нанотрубки на угол  $\theta$ :

$$t_E = \frac{8\pi r^3 \eta}{\varepsilon_0 \alpha E^2} \ln |\operatorname{tg} \theta|. \quad (2)$$

Из расчетов следует, что для поворота частицы, например, на угол  $\theta = 60^\circ$  при значениях величин, входящих в (2)  $\eta = 30 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ,  $\alpha = 10^4 \text{ нм}^3$ ,  $r = 10.8 \text{ нм}$ ,  $E = 10^4 \text{ В/см}$ , потребуется приблизительно 10 с.

Углеродные нанотрубки по своим параметрам представляют типичные броуновские частицы, поэтому одним из условий ориентации всех частиц по полю является требование, чтобы поле по силе превосходило действие броуновского движения. Случайное вращательное броуновское движение приводит к угловым смещениям нанотрубок. Из уравнения Эйнштейна для среднеквадратичного углового смещения  $\bar{\theta}^2$  броуновской частицы время смещения определяется как

$$t_B = \frac{\bar{\theta}^2}{2D} = \frac{4\pi r^3 \bar{\theta}^2}{kT}, \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии вращательного движения для сферы радиуса  $r$ . Для стабильного удержания ориентированных в суспензии частиц время поворота  $t_E$  диполей в направлении поля должно быть существенно меньше времени  $t_B$  углового смещения, так чтобы броуновская хаотизация ориентированных частиц быстро устранялась. Выберем для оценок соотношение  $2t_E \leq t_B$ . Тогда из уравнений (2) и (3) можно получить условия, при которых решается проблема создания ансамбля строго ориентированных частиц в полимерном материале:

$$E \geq \frac{1}{\theta} \sqrt{\frac{4kT}{\varepsilon_0 \alpha} \ln |\operatorname{tg} \theta|}. \quad (4)$$

Оценки для нашего случая углеродных нанотрубок показывают, что при  $\theta = 60^\circ$  поле должно быть порядка  $10^5 \text{ В/см}$ . Однако условия

эксперимента существенно смягчаются при использовании, как было сказано выше, больших значений величины  $\alpha$ . Отметим, что поля, оцененные в настоящей работе, по порядку величин совпадают с величинами полей, использованных в экспериментальной работе [7] по выращиванию углеродных нанотрубок.

Размеры фуллеренов, например  $C_{70}$  и  $C_{82}$ , составляют величину  $r \approx 1 \text{ nm}$ . Это уже не броуновские частицы. Коэффициенты поляризуемости этих частиц не превышают величину  $\alpha \approx 0.12 \text{ nm}^3$  [12]. Времена поворота этих частиц, оцененные по формуле (2), на порядок превышают времена для нанотрубок. Таким образом, для ориентации фуллеренов  $C_{70}$  и  $C_{82}$  в жидкостях потребуются более высокие поля, чем для нанотрубок, однако возникающий при этом вопрос о возможном влиянии более высокого электрического поля на сам процесс полимеризации мономеров может потребовать дополнительной проверки. С переходом к более тяжелым кластерам фуллерена ситуация будет улучшаться.

В заключение следует отметить, поскольку в однородных электрических полях дипольные частицы не испытывают поступательных движений, метод получения материала, содержащего упорядоченную структуру углеродных нанотрубок, позволяет получать пленки различной толщины, что особенно важно для изготовления полимерных композиционных мембран. Таким образом, оценка параметров получения в электрическом поле полимерных пленок, содержащих упорядоченный ансамбль нанотрубок, показывает возможность экспериментального создания таких композиционных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и была представлена на 7-й Международной конференции „Фуллерены и атомные кластеры“ [13].

## Список литературы

- [1] *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology* / Ed. By W.A.Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate. CRC Press. N.Y.: London, 2003.
- [2] *Dirix Y., Basiaansen C., Caseri W., Smith P.* // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 3859.
- [3] *Ku B.C., Blumstein A., Kumar J., San L.A., Kim D.W.* / *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.* 2004. P. 213–224.
- [4] *Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C.* et al. // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 739–48.

- [5] *Quanaies Z., Park C., Wiseb K.E.* et al. // *Compos. Sci. Technol.* 2003. V. 63. P. 1637–46.
- [6] *Sandler JKW, Kirk JE, Kinloch I.A.* et al. // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 5893–5899.
- [7] *Zhang Y, Chang A., Cao J.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3155.
- [8] *Коршак В.В., Грибкова П.Н., Дмитриенко А.В.* и др. // *ВМС.* 1974. Т. А16. № 1. С. 15.
- [9] *Pozdnyakov O.F., Possart W., Redkov B.P.* et al. // *Thin Solid Films.* 2000. V. 366. P. 1.
- [10] *Казарновский Д.М., Яманов С.А.* Радиотехнические материалы. М.: Высш. шк., 1974. 312 с.
- [11] *Benedict X., Louie S.G., Chen M.L.* // *Phys. Rev.* 1995. V. 5. N 11. P. 8451.
- [12] *Fuchs D., Rietschel H., Michel R.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 725.
- [13] *Latypov Z.Z., Pozdnyakov O.F., Gall L.N.* // *Book of Abstracts of 7<sup>th</sup> Biennial International Workshop „Fullerenes and Atomic Clusters“.* June 27–July 1, 2005. St. Petersburg, Russia. P. 182.