

УДК 539.199

© З. З. Латыпов

## АНИЗОТРОПНОЕ УСИЛЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦЕ

В работе рассмотрены методы ориентации углеродных наночастиц с помощью электромагнитных полей для получения структурно организованных полимерных нанокомпозитов с различными макроскопическими свойствами. Получены аналитические выражения, позволяющие целенаправленный выбор метода с учетом физико-химических свойств наночастиц и интенсивностей электромагнитных полей.

*Кл. сл.:* наночастицы, ориентация, нанокомпозиты, электромагнитные поля

### ВВЕДЕНИЕ

Создание полимерных нанокомпозитных пленок разного назначения, обладающих специфическими свойствами, связано с введением в матрицу упорядоченного ансамбля ориентированных в пространстве наночастиц. При этом особую важность приобретает метод упорядочения частиц, т. к. это определяет эффективность и свойства, по которым происходит упорядочение. К настоящему времени исследуются методы ориентации наночастиц различными воздействиями на наночастицы: 1) внешним однородным электрическим полем; 2) внешним магнитным полем; 3) неоднородным электрическим полем, индуцирующим диэлектростатические силы на нанотрубки [1–5]. Каждый из этих методов ориентирует наночастицы по их определенному свойству; таким образом, появляется возможность создавать нанокомпозиты с желаемыми макроскопическими свойствами.

Структурно организованные углеродные нанокомпозиты обладают улучшенными физико-механическими свойствами, уникальной комбинацией электрических, оптических, механических и сорбционных свойств, представляя собой материалы, необходимые для применения в различных областях техники, приборостроения, экологии. Методы получения нанокомпозитных материалов должны обеспечивать помимо названных их свойств также и требования к геометрическим размерам этих материалов. Так, в различных приложениях часто требуются нанокомпозитные пленки диаметром более 1 см.

Полимерные нанокомпозиты, проявляющие различные радикально усиленные свойства, требуют существенно более низких концентраций наполнителей в матрице (~ 0.1–5 % по весу), чем композиты, использующие традиционные напол-

нители. Схема получения структурно организованных нанокомпозитных материалов включает следующие основные этапы: 1) приготовление однородной суспензии наночастиц в жидком преполимере и нанесение ее на твердый субстрат в виде пленки; 2) ориентация наночастиц внешним воздействием на суспензию, зависящим от выбранного метода, приводящее к анизотропному изменению свойств суспензии; 3) индуцирование отверждения суспензии на поверхности субстрата тепловым воздействием в течение короткого времени (~3 мин) без нарушения структурной организации ансамбля наночастиц.

### ОБ ОРИЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ОДНОРОДНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

В нашей работе [6] предложен метод ориентации наночастиц, обладающих высокой поляризуемостью, с помощью однородных электростатических полей. Такие поля приводят дипольные частицы во вращательное движение и устанавливают дипольные моменты параллельно направлению поля. Показано, что условием стабильной ориентации частиц является превышение силы действия поля над действием броуновского движения, приводящим к случайным угловым смещениям частиц. Для этого должно быть выполнено следующее условие:

$$E > \frac{1}{\theta} \sqrt{\frac{4kT}{\epsilon_0 \alpha}} \ln |\operatorname{tg} \theta|, \quad (1)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля,  $\theta$  — угол между векторами электрического поля и индуцированного дипольного момента,  $T$  — температура суспензии в кельвинах,  $\epsilon_0$  — элек-

трическая постоянная,  $\alpha$  — коэффициент поляризуемости наночастицы.

На примере многослойных углеродных нанотрубок (MWNT), помещенных в полимеры типа полицианурата, проведены численные оценки, показывающие возможности метода. Величины коэффициентов поляризуемости нанотрубок MWNT длиной 1–10 мкм и внешним диаметром  $d \sim 10$  нм оценены нами на основе известных тензоров статической электрической поляризуемости однослойных углеродных нанотрубок (SWNT) [7] с учетом эффекта экранировки трубками внешних полей [8]. Так, при полях с напряженностью  $E \sim 10^4$  В/см на ориентацию ансамбля нанотрубок, имеющих поляризуемость  $\alpha \approx 10^4$  нм<sup>3</sup>, потребуется время  $\sim 10$  с. Ожидается, например, что при этом будут получены нанокompозитные пленки, обладающие уникальными свойствами полевых эмиттеров электронов [9]. Для создания нанокompозитов с наполнителями, имеющими большие коэффициенты поляризуемости, потребуются соответственно более слабые электрические поля, что упрощает техническую реализацию метода.

Оцененная величина поля демонстрирует реализуемость предложенного метода, т. к. пробой в воздухе при атмосферном давлении и температуре 25 °С наступает при полях  $E \sim 5 \cdot 10^5$  В/см. В вакууме  $\sim 10^{-4}$  Торр потребуются значительно более сильные поля для зажигания газового разряда [10], нарушающего нормальный режим работы метода.

#### ОБ ОРИЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ВНЕШНИМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Представляют большой интерес оценки возможностей и эффективности метода ориентации наполнителей в полимерах с использованием магнитных полей. В ряде работ [1, 2, 4, 5] для анизотропного усиления различных свойств нанокompозитов использована ориентация частиц в матрице магнитным полем. При этом магнитная индукция полей в зависимости от свойств частиц невелика ( $\sim 0.1$  Тл). Так, в работе [2] исследуется разработка магнитореологического измерителя упругости, представляющего собой полимерные нанокompозиты, магнитные наполнители которых выстроены в виде линейных цепочек параллельно магнитному полю. Такие материалы обладают анизотропными повышенными свойствами упругости и способны быстро восстанавливать эти свойства в магнитном поле после снятия различных механических нагрузок, вызвавших деформацию. В работе [3] показана большая электро-механическая реакция (отклик) нематических жидкокристаллических эластомеров, содержащих углеродные нанотрубки с концентрацией  $\sim 0.01$  % и

ориентированные вдоль направления эластомера. Такая реакция является следствием того, что нанотрубки создают большую эффективную диэлектрическую анизотропию композита.

Рассмотрим ориентацию наполнителей на примере углеродных нанотрубок, имеющих вектор магнитного момента  $\mathbf{p}_m$ , магнитным полем с вектором магнитной индукции  $\mathbf{B}$ . На нанотрубки в поле будет действовать вращающий момент  $\mathbf{M} = [\mathbf{p}_m \mathbf{B}]$ . Решением уравнения вращательного движения для стационарного случая

$$8\pi r^3 \eta (d\theta / dt) = p_m B \sin \theta$$

будет величина

$$B = \frac{8\pi r^3 \eta}{p_m t} \left\{ \ln \left| \operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right| - \ln \left| \operatorname{tg} \frac{\theta_0}{2} \right| \right\}. \quad (2)$$

Здесь введены обозначения:  $t$  — время поворота;  $\eta$  — вязкость жидкой среды;  $r$  — радиус сферы объемом, равным объему нанотрубки;  $\theta_0$  — начальный и  $\theta$  — конечный углы между векторами магнитной индукции и магнитного момента.

Численный пример показывает возможности применения метода и требования к свойствам наночастиц. Так, величина вектора магнитного момента углеродных нанотрубок зависит от диаметра нанотрубок ( $2.6 < d < 5$  нм) и составляет значения  $0.7 < p_m < 1.5$  мВ·Тл<sup>-1</sup> [10]. При численных оценках величины  $\eta = 30$  Па·с и  $r = 12$  нм взяты из нашей работы [6], величина  $t$  выбрана равной  $\sim 30$  с. При указанных условиях значение магнитной индукции составляет  $B = 0.28$  Тл и является реализуемым в лабораторных условиях. Это обстоятельство представляется особенно актуальным в свете появившихся требований в разработке технологий ориентации наполнителей в композитах с использованием магнитного поля для получения пленок шириной не менее  $\sim 300$  мм [13].

В том случае, если наночастицы не имеют магнитных моментов, к ним можно присоединять магнитные наночастицы методами, описанными, например, в работах [11, 12].

#### ВЫВОДЫ

Из сравнения рассмотренных методов ориентации наночастиц следует нижеследующее.

1) Для использования электростатического поля наночастицы должны обладать поляризуемостью не менее  $\alpha \approx 10^4$  нм<sup>3</sup> во избежание полей напряженностью более  $10^4$  В/см.

2) Для использования магнитного поля частицы должны иметь достаточно высокие магнитные моменты. Метод позволяет получать нано-

композитные пленки относительно больших размеров.

3) Использование диэлектрофоретического явления в целях ориентации нейтральных наночастиц, требующего применения микроэлектродных систем и жидкой среды со специфическими свойствами, связано с определенными экспериментальными сложностями для получения полимерных нанокompозитных пленок площадью поверхности не менее  $1 \text{ см}^2$ .

4) Аналитические выражения (1) и (2) позволяют выбирать метод ориентации наночастиц в жидком преполимере с учетом их свойств и интенсивностей электромагнитных полей для эффективной реализации метода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review // *Mat. Sci. and Eng.: R: Reports*. 2005. V. 49, N 4. P. 89–112.
2. Wang M.-W., Hsu T.-C., Weng C.-H. Alignment of MWCNTs in polymer composites by dielectrophoresis // *The European Physical Journal Applied Physics*. 2008. V. 42, N 3. P. 241–246.
3. Bellan C., Bossis G. Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers // *Int. J. of Modern Phys. B*. 2002. V. 16, N 17-18. P. 2447–2453.
4. Coquelle E., Bossis G. Mullins effect in elastomers filled with particles aligned by a magnetic field // *Int. J. Solid and Structures*. 2006. V. 43, N 25-26. P. 7659–7672.
5. Courty S., Mine J., Tajbakhsh A.R., Terentjev E.M. Nematic elastomers with aligned carbon nanotubes: New electromechanical actuators // *Europhys. Lett*. 2003. V. 64, N 5. P. 654–660.
6. Латыпов З.З., Поздняков О.Ф. Определение условий получения полимерных пленок, содержащих упорядоченную структуру углеродных нанотрубок и высших фуллеренов // *ПЖТФ*. 2006. Т. 32, № 9. С. 28–33.
7. Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52, N 11. P. 8541–8549.
8. Lou L., Nordlander P., Smalley R.E. Fullerene nanotubes in electric fields // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52, N 3. P. 1429–1432.
9. Popov E.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z. Some peculiarities of high emission current from CNT-polymer composite // *IVC-17/ICSS-13 and ICN+T2007*, July 2–6, 2007, Stockholm, Sweden, NSP4-103. P. 182.
10. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М.-Л.: ОГИЗ, Гостехиздат, 1947. 808 с.
11. Minot E.D., Yaish Y., Sazonova V., McEuen P.L. Determination of electron orbital magnetic moments in carbon nanotubes // *Nature*. 2004. V. 428. P. 536–539.
12. Oberdisse J. Structure and rheological properties of latex-silica nanocomposite films: stress-strain isotherms // *Macromolecules*. 2002. V. 35, N 25. P. 9441–9450.
13. Casvant M.J., Walters D.A., Schmidt J.J., Smalley R.E. Neat macroscopic membranes of aligned carbon nanotubes // *J. Appl. Phys*. 2003. V. 93, N 4. P. 2153–2156.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург*

Контакты: Латыпов Зайдель Зарифович,  
Zeidel@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 4.10.2010.

## ANIZOTROPIC REINFORCEMENT OF POLYMERIC NANOCOMPOSIT PROPERTIES BY ELECTROMAGNETIC ORIENTATIONS OF CARBON NANOTUBES

**Z. Z. Latypov**

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

Methods of carbon nanoparticles orientations in polymer matrix by various electromagnetic fields to produce nanocomposites with desirable properties of individual nanotubes as bulk properties are described in the article. Analytical expressions are obtained for the purposeful choice of a method taking into account physical and chemical properties of particles and field strengths.

*Keywords:* nanoparticles, polarizability, magnetic induction, field strength, nano