

ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И МИКРОРАЗМЕРНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ

А.В. Щегольков¹, А.В. Щегольков¹, Ф.Ф. Комаров², И.Д. Парфимович², Н.В. Земцова¹

¹Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, д.106/5, помещение 2, г. Тамбов, Российская Федерация, 392000

E-mail: energynano@yandex.ru, alexxx5000@mail.ru, natasha_paramonova_68@mail.ru

²Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, Минск, Республика Беларусь, 220045

E-mail: komarovF@bsu.by, parfimovich@bsu.by

В статье проведено экспериментальное исследование влияния двух типов многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученных на катализаторах Ni/0,16MgO (МУНТ-1) и Co-Mo/Al₂O₃-MgO (МУНТ-2) с микроразмерными металлами (12-60 мкм) на изменение структурных и электро- и теплофизических свойств кремнийорганического эластомера «Силагерм 8030». Установлено, что микроразмерные частицы алюминия (Al) и бронзы (Br), смешанные с МУНТ, улучшают электро- и теплопроводность эластомера. При этом добавление микроразмерного Br в виде пудры в матрицу эластомера, приводило к формированию вытянутых образований из частиц разного размера до 60 мкм, а для Al характерны сферические включения из частиц с размерами от 12 до 30 мкм. Анализ элементного состава показал, что композит с МУНТ-1 и Al имеет в своем составе помимо Al, и никель (Ni), связанный с частицами катализатора, который в процессе синтеза интеркалировался в структуру МУНТ-1. Присутствие кремния (Si), связано с химическим составом эластомера, который имеет полярные Si-O связи, а углерод (C) соответствует МУНТ. Максимальной теплопроводностью 0,215 Вт/(м·°С) и минимальное значением электрического сопротивления 25,784 кОм при 3x10⁶ Гц обладал композит с содержанием МУНТ-2 (2 масс.%) с Br (3 масс.%).

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), алюминий, бронза, эластомер, электрическое сопротивление, теплопроводность

ELECTRO- AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ORGANOSILICON ELASTOMERS MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES AND MICROSCALE METALLIC STRUCTURES

A.V. Shchegolkov¹, A.V. Shchegolkov¹, F.F. Komarov², I.D. Parfimovich², N.V. Zemtsova¹

¹Tambov State Technical University, Sovetskaya St., 106/5, room 2, Tambov, Russian Federation, 392000

E-mail: energynano@yandex.ru, alexxx5000@mail.ru, natasha_paramonova_68@mail.ru

²Institute of Applied Physical Problems named after A.N. Sevchenko, 7, Kurchatova str. A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, 7 Kurchatova St., Minsk, Republic of Belarus, 220045

E-mail: komarovF@bsu.by, parfimovich@bsu.by

In the paper an experimental study of the influence of two types of multilayer carbon nanotubes (MWCNTs) obtained on Ni/0,16MgO (MWCNTs) and Co-Mo/Al₂O₃-MgO (MWCNTs -2) catalysts with micro-sized metals (12-60 μm) on the change of structural and electro- and thermophysical properties of organosilicon elastomer "Silagerm 8030" is carried out. It was found that micro-sized particles of aluminium (Al) and bronze (Br) mixed with MWCNTs improve the electrical and thermal conductivity of the elastomer. At the same time, the addition of micro-sized Al in the form of powder to the elastomer matrix resulted in the formation of elongated formations from particles of different sizes up to 60 μm, while Br was characterised by spherical inclusions from particles with sizes from 12 to 30 μm. The analysis of elemental composition showed that the composite with

*MWCNTs -1 and Al has in its composition, in addition to Al, nickel (Ni) associated with the catalyst particles, which in the process of synthesis intercalated into the structure of MWCNTs -1. The presence of silicon (Si), is related to the chemical composition of the elastomer, which has polar Si-O bonds, and carbon (C) corresponds to MWCNTs. The composite containing MWCNTs -2 (2 wt.%) with Br (3 wt.%) had the maximum thermal conductivity of 0.215 W/(m *°C) and the minimum electrical resistivity of 25.784 kOhm at 3·10⁶ Hz.*

Key words: multilayer carbon nanotubes (MWCNTs), aluminium, bronze, elastomer, electrical resistance, thermal conductivity

Для цитирования:

Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Земцова Н.В. Электро- и теплофизические свойства кремнийорганических эластомеров, модифицированных углеродными нанотрубками и микроразмерными металлическими структурами. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 48–53. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.9.

For citation:

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D., Zemtsova N.V. Electro- and thermophysical properties of organosilicon elastomers modified with carbon nanotubes and microscale metallic structures. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 48–53. DOI: 10.6060/RCJ.2023674.9.

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение электро- и теплопроводящих свойств полимеров является актуальной научно-технической задачей. Полимеры приобретают электропроводность за счет дисперсного электропроводящего наполнителя или внутренней проводимости полимерных цепей [1]. Внутренняя проводимость характерна для органических соединений с сопряженными одинарными и двойными связями в длинной цепи. К таким полимерам относятся: полипиррол, полиацетилен, полигиофен и т.д. [2]. Однако такие полимеры проявляют электропроводность, свойственную некоторым металлам при включении в их состав других электропроводящих материалов [3]. Другой метод, заключается в диспергировании проводящих наполнителей в объеме полимерной матрицы [4]. В этом случае, в полимер добавляется проводящий дисперсный наполнитель: многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [5], сажа [6], графит [7], графен [8] и металлические частицы [9]. Электропроводящие полимеры, по сравнению с металлическими проводниками, обладают коррозионной стойкостью, а также управляемыми электро- и теплофизическими свойствами. Поэтому они используются в таких устройствах, как тензодатчики [10] и электронагреватели [11].

Металлические наночастицы активно используются для улучшения электрических свойств полимеров [12]. Дисперсный порошок Си является альтернативой Ag в качестве проводящего наноматериала [13].

Выбор полимерной матрицы, также является важным аспектом в создании функциональных композитов. Эластомеры обладают высокой гибкостью и растяжимостью, что определяют их применение в качестве матрицы для разного типа датчиков [14]. В этом плане, кремнийорганические компаунды, также являются перспективными материалами [15].

Поскольку электропроводность кремнийорганических эластомеров зависит от взаимодействия между матрицей и электропроводящим наполнителем, то возникает необходимость в исследовании электро- и теплофизических свойств композита, содержащего смесь МУНТ с микроразмерными частицами металлов (Вг и Al).

Цель работы: улучшение электро- и теплофизических свойств кремнийорганических эластомеров. В рамках поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи исследований:

1. Исследовать структурные и морфологические свойства синтезированных МУНТ и микроразмерных частиц Вг и Al в составе кремнийорганического эластомера.
2. Исследовать электро- и теплофизические свойства эластомера «Силагерм 8030», содержащего МУНТ и микроразмерные частицы Al и Вг.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез МУНТ производился методом CVD (источник углерода – пропан-бутановая смесь, температура синтеза 650 °С, время синтеза 40 мин). Катализаторы для синтеза МУНТ-1 и МУНТ-2 показаны в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики катализаторов

| № | Катализатор | $S_{уд}$, м ² /г | Эффективность, Г _{угл} /Г _{кат} |
|---|---|---------------------------------|--|
| 1 | Ni _{0,16} MgO (МУНТ-1) | 60,8 | 4,90 |
| 2 | Co-Mo/Al ₂ O ₃ -MgO (МУНТ-2) | 82,3 | 21,15 |

Композиты на основе эластомеров были получены по методике, представленной в работе [11]. Для полимерной матрицы использовали кремнийорганический эластомер «Силагерм 8030» (ООО «ЭЛЕМЕНТ 14», Россия). Микроразмерные порошки Al (ПАП-2, ГОСТ 5494-95) и Вг (БПК, содержание Si 84-85%) произведены ООО «Плазмотерм» (Россия).

Таким образом, были изготовлены композиты с массовой концентрацией МУНТ 2 масс.%, 5 масс.% для алюминиевой пудры (Al), и 3 масс.% для дисперсной бронзы (Вг). Для анализа МУНТ, композитов и элементного анализа - использованы электронные микроскопы Hitachi H-800 и Hitachi S-4800 (Hitachi, Япония). Исследование электрического сопротивления и теплофизических параметров проводилось измерителем импеданса НЮКИ LCR (Hioki, Япония) и ИИС НК ТФСМ (Россия, Тамбов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и структура МУНТ-1 представлена на рис. 1 (а) и (б).

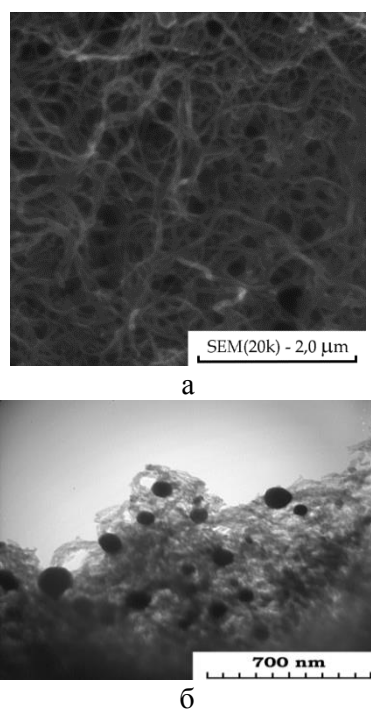


Рис. 1. Морфология МУНТ-1 (а); Структура МУНТ-1 (б)

Непосредственно сами МУНТ-1 состоят из нитевидных структур (рис. 1(а)), с диаметром в диапазоне ~30-60 нм (рис. 1 (б)) с включением в структуру частиц Ni. МУНТ-2 имеют вид протяженных нитевидных образований с диаметром 15-20 нм и длиной более 2 мкм (рис. 2 (а)).

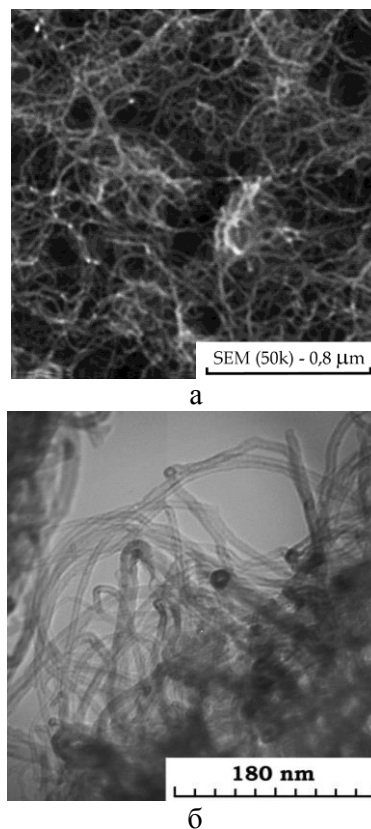


Рис. 2. Морфология МУНТ-2 (а); Структура МУНТ-2 (б)

Частицы кобальта (Co) находились в закапсулированном состоянии – внутри нанотрубок (рис. 2 (б)). Исследование морфологии композитов показали, что имеются структурные отличия, которые характерны для МУНТ-1 и МУНТ-2 (рис. 3 (а-б)). При этом включение Вг (рис. 3 в) в наноструктуру, приводило к формированию проводящей цепи в виде продолговатых образований до 60 мкм. Для Al (рис. 3 г) характерны сферические включения, с приблизительными размерами в интервале от 12 до 30 мкм.

Анализ элементного состава показал, что композит с МУНТ-1 и Al имел в своем составе помимо Al и частицы Ni, связанные с частицами катализатора, который в процессе синтеза интеркалировался в структуру МУНТ-1 (рис. 1 (б)) (табл. 2). Наличие Si соответствовало химическому составу эластомера, который имеет полярные Si-O связи. При этом углерод (C-C) идентифицировался с МУНТ.

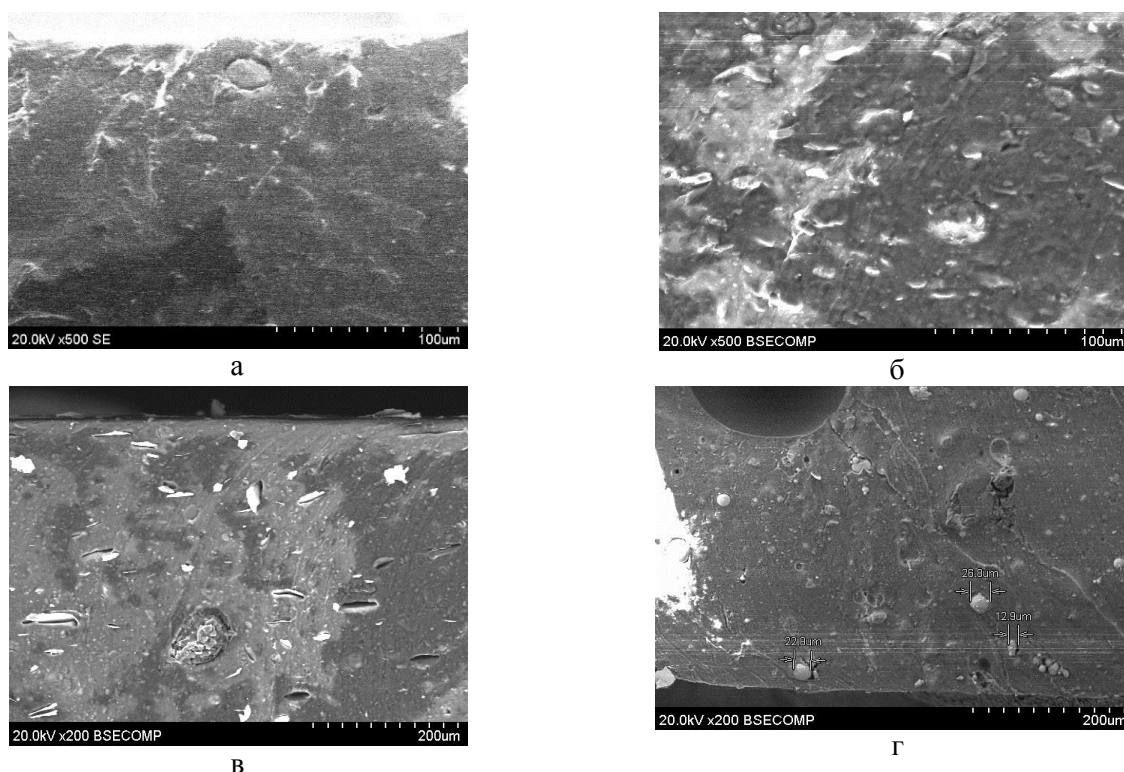


Рис. 3. СЭМ композитов:
а – с МУНТ-1(Ni/0,16Mg); б – с МУНТ-2, в – МУНТ-2 Br;
г – МУНТ-1 Al

Таблица 2

Элементный состав композита с МУНТ-1 Al

| El | AN | Series | unn. C [wt. %] | norm. C [wt. %] | Atom. C [at. %] | Error [wt. %] |
|----|----|----------|-------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| C | 6 | K-series | 43,50 | 35,52 | 46,21 | 5,7 |
| O | 8 | K-series | 52,57 | 42,92 | 41,92 | 6,5 |
| Si | 14 | K-series | 24,69 | 20,16 | 11,2 | 1,1 |
| Al | 13 | K-series | 1,08 | 0,88 | 0,51 | 0,1 |

Таблица 3

Элементный состав композита с МУНТ-2 Br

| El | Series | unn. C [wt. %] | norm. C [wt. %] | Atom. C [at. %] | Error [wt. %] |
|----|----------|-------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| O | K-series | 52,38 | 43,71 | 43,61 | 6,2 |
| C | K-series | 39,03 | 32,57 | 43,28 | 5,0 |
| Si | K-series | 27,01 | 22,54 | 12,81 | 1,1 |
| Cu | K-series | 1,41 | 1,18 | 0,30 | 0,1 |

Для композита МУНТ-2 Br характерно наличие частиц Cu (табл. 3).

Частотная зависимость (в диапазоне от 50 до 5 МГц) электрического сопротивления композитов для МУНТ-1 представляла максимальное значение сопротивления 60 кОм при частоте $3 \cdot 10^6$ (рис. 4а), в отличие от композита с МУНТ-2 56 кОм (рис. 4б) при той же частоте Al (рис. 4в) и Br (рис. 4г) в полимерной матрице, уменьшают сопротивление

(R), которое снижается для композита с содержанием смеси МУНТ-1 с Al до 43,9 кОм ($3 \cdot 10^6$ Гц), а для композита со смесью МУНТ-2 с Br уменьшается до 25,7 кОм ($3 \cdot 10^6$ Гц) (рис. 4г). Для образцов содержащих Al и Br, характерно увеличение теплофизических параметров. При этом, значение максимальной теплопроводности (λ) 0,215 Вт/(м \cdot °C) и температуропроводности (a) $1,327 \cdot 10^{-7}$ м 2 /с имел композит с содержанием смеси МУНТ-2 с Br (табл. 4).

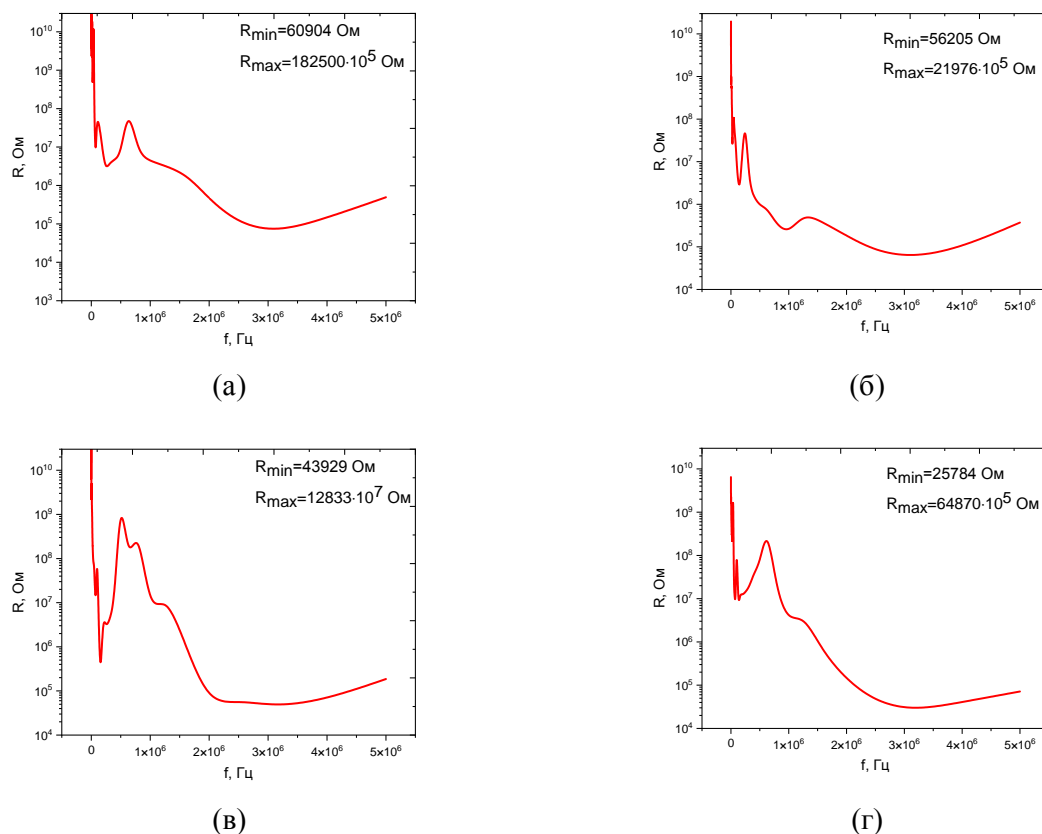


Рис. 4. Частотная зависимость электрического сопротивления композитов: а – с МУНТ-1; б – с МУНТ-2, в – МУНТ-1 Al; г – МУНТ-2 Br

Таблица 4

Таблица теплофизических параметров композитов

| Тип добавки в эластомер | МУНТ-1 | МУНТ-2 | МУНТ-1 Al | МУНТ-2 Br |
|---|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Теплопроводность, λ [Вт/(м·°С)] | 0,098 | 0,11 | 0,164 | 0,215 |
| Температуропроводность, a [м ² /с] | 1,227 ⁻⁷ | 1,32 ⁻⁷ | 1,323 ⁻⁷ | 1,327 ⁻⁷ |

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что применение смеси микроразмерных Al или Br с МУНТ улучшает электро- и теплофизические параметры кремнийорганического эластомера с МУНТ-1 и МУНТ-2. Br формирует в структуре композита вытянутые включения до 60 мкм. Для Al характерны сферические включения с размерами от 12 до 30 мкм. Максимальное значение теплопроводности (λ) 0,215 Вт/(м·°С), температуропроводности (а) 1,327⁻⁷ м²/с и уменьшенное значение сопротивления (R) 25,784 кОм (3·10⁶Гц) имел композит с содержанием смеси МУНТ-2 (2 масс.%) с Br (3 масс.%).

Работа выполнена при поддержке управления образования и науки Тамбовской области в рамках Соглашения №2/МУ2022 о предоставлении гранта по проекту №МУ 2022-02/5 областного

конкурса «Гранты для поддержки прикладных научных исследований молодых ученых 2022 года» и финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-00032 Бел_а (СЭМ и ПЭМ сделаны в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. Sau S., Kundu S. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2023. V. 664. P. 131082. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131082.
2. Nasajpour-Esfahani N., Dastan D., Alizadeh A., Shirvanisamani P., Rozati M., Ricciardi E., Lewis B., Aphale A.,

- Toghraie D.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2023. V. 125. P. 14-37. DOI: 10.1016/j.jiec.2023.05.013.
3. *Khasim S., Pasha A., Lakshmi M., Chellasamy P., Kadarkarai M., Darwish A.A.A., Hamdalla T.A., Al-Ghamdi S.A., Alfadhli S.* Optical Materials. 2022. V. 125. P. 112109. DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112109.
 4. *Orozco F., Salvatore A., Sakulmankongsuk A., Gomes D.R., Pei Y., Araya-Hermosilla E., Pucci A., Moreno-Villoslada I., Picchioni F., Bose R.K.* Polymer. 2022. V. 260. P. 125365. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125365.
 5. *Lim D.D., Lee J., Park J., Choi W.* Carbon. 2022. V. 194. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.03.042.
 6. *Wang B., Jia P., Zhang Y., He R., Song L., Hu Y.* Materials Today Physics. 2023. V. 30. P. 100928. DOI: 10.1016/j.mtphys.2022.100928.
 7. *Petroni J.M., Neves M.M., de Moraes N.C., da Silva R.A.B., Ferreira V.S., Lucca B.G.* Analytica Chimica Acta. 2021. V. 1167. P. 338566. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338566.
 8. *Xie C., Fang Y., Chen Y., Liu J., Guo Z.-X., Hao X., Li C., Tuo X.* Composites Science and Technology. 2023. V. 236. P. 109992. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.109992.
 9. *Choi S.W., Yoon K.H., Jeong S.-S.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2013. V. 45. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.09.008.
 10. *Arana G., Gamboa F., Avilés F.* Sensors and Actuators A: Physical. 2023. V. 359. P. 114477. DOI: 10.1016/j.sna.2023.114477.
 11. *Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D.* Russ J Gen Chem. 2021. V. 91. P. 1905–1911. DOI: 10.1134/S107036322109036X.
 12. *Sha Z., Cheng X., Islam M.S., Sangkarat P., Chang W., Brown S.A., Wu S., Zhang J., Han Z., Peng S., Wang C.H.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. V. 168. P. 107463. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107463.
 13. *Mehvari S., Sanchez-Vicente Y., González S., Lafdi K.* Polymers. 2022. V. 14. P. 1287. DOI: 10.3390/polym14071287.
 14. *Khalid M.A.U., Chang S.H.* Composite Structures. 2022. V. 284. P. 115214. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.115214.
 15. *Joshi A.M., Athawale A.A.* Silicon. 2014. V. 6. P. 199–206. DOI: 10.1007/s12633-013-9171-1.

Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 12.11.2023

Received 05.06.2023
Accepted 12.11.2023