DOI: 10.6060/rcj.2024683.6

УДК: 621.31.371; 678.7

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛАСТОМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ С МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: ЭЛЕКТРО И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.В. Щегольков[1], А.В. Щегольков[2], Н.В. Земцова[1]

[1]Кафедра «Электроэнергетика», Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, д. 106/5, помещение 2, г. Тамбов, 392000
[2]Центр проектной деятельности, Московский политехнический университет, Большая Семеновская ул., 38, Москва, 107023
E-mail: energynano@yandex.ru, alexxx5000@mail.ru, natasha_paramonova_68@mail.ru

В статье представлен синтез многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с металлизированной поверхностью, которые были получены для ~~н~~ модификации эластомеров, используемых в электронагревателях. Определены значения сдвига КР синтезированных МУНТ, которые соответствовали пикам D=1345,2 и G=1577,1 см$^{-1}$. Степень дефектности поверхности МУНТ оценивали с помощью отношения D/G и получили значение равное 1,172. Непосредственно сами МУНТ представляют протяженные нитевидные образования с диаметром в диапазоне ~ 40-80 нм покрытых частицами Fe и длиной более 20 мкм. Изменение концентрации МУНТ от 1 до 4 мас.% (с шагом 1 мас.%) в композите приводило к увеличению температуры нагрева электронагревательного материала с 41 до 72 °С и повышению интенсификации нагрева (выход на пиковый температурный режим до 200 вместо 400 с). В ходе проведенных исследований было установлено, что максимальное значение теплопроводности (λ) 0,31 Вт/(м·°С), температуропроводности (а) 1,7^{-7} м^2/с и электропроводности (σ) 0,1 См имел композит с содержанием МУНТ 4 мас.%.

Ключевые слова: кремнийорганический эластомер, композит, углеродные нанотрубки, нагрев, электропроводность, теплопроводность, саморегулирование

ORGANOSILICON ELASTOMERS MODIFIED BY CARBON NANOTUBES WITH METALLISED SURFACE: ELECTRICAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES

A.V. Shchegolkov[1], A.V. Shchegolkov[2], N.V. Zemtsova[1]

[1]Department of Electrical Power Engineering, Tambov State Technical University, Sovetskaya St., 106/5, room 2, Tambov, 392000
[2]Center for Project Activities, Moscow Polytechnic University, Bolshaya Semenovskaya St., 38, Moscow, Russia, 107023
E-mail: energynano@yandex.ru, alexxx5000@mail.ru, natasha_paramonova_68@mail.ru

The paper presents the synthesis of multilayer carbon nanotubes (MWCNTs) with a metallised surface, which were obtained for n modification of elastomers used in electric heaters. The CR shift values of the synthesised MWCNTs were determined, which corresponded to the peaks D=1345.2 and G=1577.1 cm^{-1}. The degree of defectivity of the MWCNT surface was evaluated using the D/G ratio and obtained a value of 1.172. The MWCNTs themselves are extended filamentous formations with a diameter in the range of ~40-80 nm covered with Fe particles and a length of more than 20 μm. Changing the MWCNT concentration from 1 to 4 wt.% (with a step of 1 wt.%) in the composite led to an increase in the heating temperature of the electric heating material from 41 to 72 °C and to an increase in the heating intensification (reaching the peak temperature mode up to 200 instead of 400 s). It was found that the maximum value of thermal conductivity (λ) 0.31 W/(m·°C), thermal diffusivity (a) 1.7-7 m^2/s and electrical conductivity (σ) 0.1 cm was obtained with the composite containing 4 wt.% MWCNTs.

Keywords: organosilicon elastomer, composite, carbon nanotubes, heating, electrical conductivity, thermal conductivity, self-regulation

Для цитирования:
Щегольков А.В., Щегольков А.В., Земцова Н.В. Кремнийорганические эластомеры, модифицированные углеродными нанотрубками с металлизированной поверхностью: электро и теплофизические свойства. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 36–41. DOI: 10.6060/rcj.2024683.6.

For citation:
Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Zemtsova N.V. Organosilicon elastomers modified by carbon nanotubes with metallised surface: electrical and thermophysical properties. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 36–41. DOI: 10.6060/rcj.2024683.6.

ВВЕДЕНИЕ

Получение функциональных полимерных материалов с широким набором свойств – актуальная задача для различных сфер жизнедеятельности человека: от бытовой до промышленной области [1]. Наиболее распространенным подходом, связанным с получением полимерного композита является включение в структуру полимерной матрицы различных проводящих углеродных наполнителей, таких как сажа, УНТ, графен, или металлических нанопроволок, что позволяет повысить электропроводность до значений, которые необходимы в различных технических приложениях в области электроники и энергетики [2–4]. Существуют также полимеры обладающее эффектом памяти формы, т.е. приходят в первоначальное состояние после деформации, что существенно расширяет сферу их применения [5].

Наиболее перспективным материалом, используемым в качестве наполнителя для полимерной матрицы, являются углеродные нанотрубки (УНТ) [6], что связано с их морфологическими и структурными свойствами [7, 8], а также большой удельной площадью поверхности. УНТ можно использовать как основу (матрицу) для диспергирования и стабилизации металлических наночастиц (НЧ), что в свою очередь позволяет формировать гибридные, так называемые металл-углеродные материалы [9]. Металл-углеродные наполнители для полимеров позволяют реализовать новые функциональные свойства, а также улучшить их физические свойства композитов.

В [10] говорится о подходе, связанном с формированием многокомпонентной структуры на основе НЧ серебра и полимолочной кислоты (PLLA) в обычных сегрегированных (CS) PLLA/поли(ε-капролактон)/МУНТ (PLLA/PCLNT), т.е. получен многокомпонентный наполнитель для формирования металлизированных сегрегированных (IMS) композитов. В [11] отмечается метод иммобилизации наноматериалов на волокнах, с использованием процесса CVD без катализатора. Данная технология представляется перспективной для получения нового поколения устойчивых и функциональных полимерных композитов, которые являются экономически эффективными. В [12] используется электростатическая самосборка между отрицательно заряженной комбинацией графен-серебро (GNs-Ag) и положительно заряженными МУНТ, функционализированными цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ) для создания трехмерной (3D) структуры в поливинилиденфторид (ПВДФ). Серебро-графеновые нанолисты (AgNP) равномерно загружаются на графеновые нанолисты (NP), а диспергированные f -МУНТ действуют как мосты, соединяющие соседние AgNP и GN, образуя более эффективный путь теплопередачи, что способствует повышению коэффициента теплопроводности (λ). В [13] использованы f -МУНТ, покрытые наночастицами золота, предназначенных для улучшения диэлектрических свойств полимеров. Нанокомпозитные пленки ПВДФ-были синтезированы с использованием f -МУНТ диаметром ~6–9 нм и длиной 5 мкм, декорированных наночастицами золота (Au) размером ~5,4 ± 0,9 нм. В [14] НЧ магнетита размером 10 нм были осаждены на МУНТ путем высокотемпературного разложения in situ предшественника ацетилацетоната железа (III) и МУНТ в растворе полиола. Размерами НЧ и плотностью их покрытия на МУНТ можно управлять, изменяя концентрацию прекурсора и МУНТ.

Различные типы полимерных матриц, таких как поливинилхлорид [15], полиуретан [16], силикон [17], а также широкое многообразие углеродных наноструктур (дисперсный наполнитель), позволяют получать полимерные композиты, которые могут быть использованы для решения определенных технологических задач [18–21].

Электротехнология является научных направлений, в котором важное значение имеют новые материалы и, в частности применяемые в каче-

стве электронагревателей с эффектом саморегулирования температуры [17, 20, 21]. При этом возможно применение электротехнологии для получения МУНТ с заданной морфологией и структурой с помощью СВЧ [21].

Поэтому получение новых композиционных материалов на основе полимеров, способных эффективно работать в условиях протекания электрического тока с адаптивным тепловыделением, представляется чрезвычайно актуальной задачей.

Цель работы: улучшение электро- и теплофизических свойств кремнийорганических эластомеров с помощью МУНТ с металлизированной поверхностью. Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи исследований:

1. Синтез МУНТ с металлизированной поверхностью методом СВЧ.

2. Исследование морфологических свойств и КР спектров, синтезированных МУНТ с металлизированной поверхностью.

3. Исследование электро- и теплофизических свойств кремнийорганического эластомера «Силагерм 8030», содержащего МУНТ с металлизированной поверхностью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика исследования структурных свойств и морфологии МУНТ

Морфологию поверхности МУНТ исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «TESCAN LYRA 3» (TESCAN, Чехия) при 5 кВ. Для измерения спектров комбинационного рассеяния света использовали спектрометр на базе конфокального микроскопа (“Spectra”, NT-MDT SI). Объектив 100× с NA = 0,7, полупроводниковый лазер (λ = 532 нм, мощность возбуждения около 50 МВт).

Синтез МУНТ методом-СВЧ

СВЧ-синтез МУНТ с использованием ферроцена ($C_{10}H_{10}Fe$) и графита осуществлялся в микроволновой печи Galanz MOS-2009MW (700 Вт, Китай). Предварительно ферроцен и графит в соотношении 5:1 подвергался механоактивации в аппарате вихревого слоя (АВС) в течение 20 с для получения развитой поверхности и лучшего контакта смеси.

Методика получения образца эластомера с МУНТ

В качестве полимерной матрицы был использован эластомер – кремнийорганический компаунд (силикон) «Силагерм 8030» (двухкомпонентный с фазой А и В, ООО «ЭЛЕМЕНТ 14», Москва, Россия). Компонент (А) и МУНТ перемешивались с помощью механической мешалки WiseStir HT 120DX (Корея) при 300 об/мин в течение 5 мин. В полученную смесь добавляли второй компонент В – инициирующий полимеризацию, с последующим перемешиванием в течение 2 мин при температуре 22 °С. Затем образцы помещали в вакуумный шкаф с целью формирования нагревательного элемента в виде плоских пластин с верхним и нижним электродом из алюминиевой фольги (0,01 АД1 ГОСТ 745-79).

Методика исследования электро- и теплопроводности

Измерения зависимости теплопроводности от массовой концентрации МУНТ в композите производились с помощью прибора ИИС НК ТФСМ (Россия, Тамбов). Электрическое сопротивление композитов определялось тераомметром Е6-13А (Эстония) и мультиметром UNI-T UT71E (Китай). Измеренные значения сопротивления R пересчитывали по известной зависимости электропроводности σ от геометрических размеров композита:

$$\sigma = \frac{h}{S \cdot R}, \quad (1)$$

где h – толщина композита, м; S – площадь композита, м^2; R – электрическое сопротивление, Ом

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

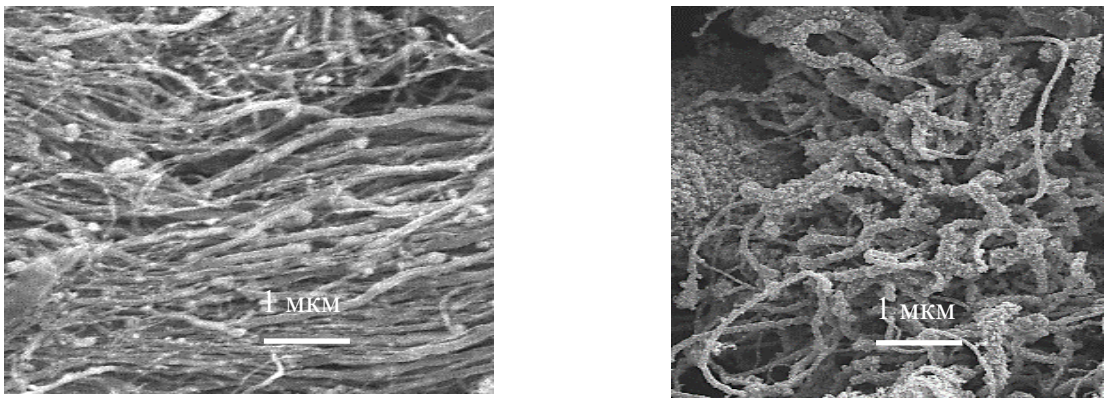
Морфология, синтезированных СВЧ методом МУНТ, представлена на рис. 1 (а) и (б).

Согласно рис. 1, МУНТ состоят из нитевидных структур покрытых частицами Fe (металлизированная поверхность) (рис. 1(а)), с диаметром, находящемся в диапазоне ~ 40-80 нм (рис. 1 (б)). МУНТ представляют собой нитевидные образования с длиной более 20 мкм (рис. 1 (а)).

Для синтезированных МУНТ значения сдвига КР (рис. 2а), соответствует пикам D и G равных 1345,2 и 1577,1 см$^{-1}$ соответственно. Степень дефектности оценивали с помощью отношения D/G и получили значение равное 1,172. На рис. 2 б показан КР спектр композита. Интенсивная D - полоса на КР спектре МУНТ свидетельствует о высокой плотности дефектов, которые присутствуют в МУНТ, полученных микроволновым излучением.

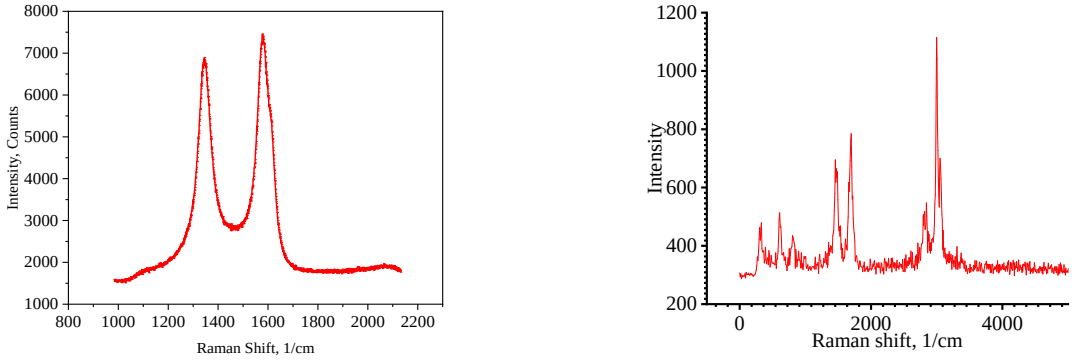
Динамика изменения температурных режимов композитов с концентрацией МУНТ от 1 до 4 мас.% показана на рис. 3(а-г).

Согласно рис. 3 (а-г) зависимость временная зависимость температуры имеет нелинейный характер, свойственный для электронагревателей с эффектом саморегулирования температуры.



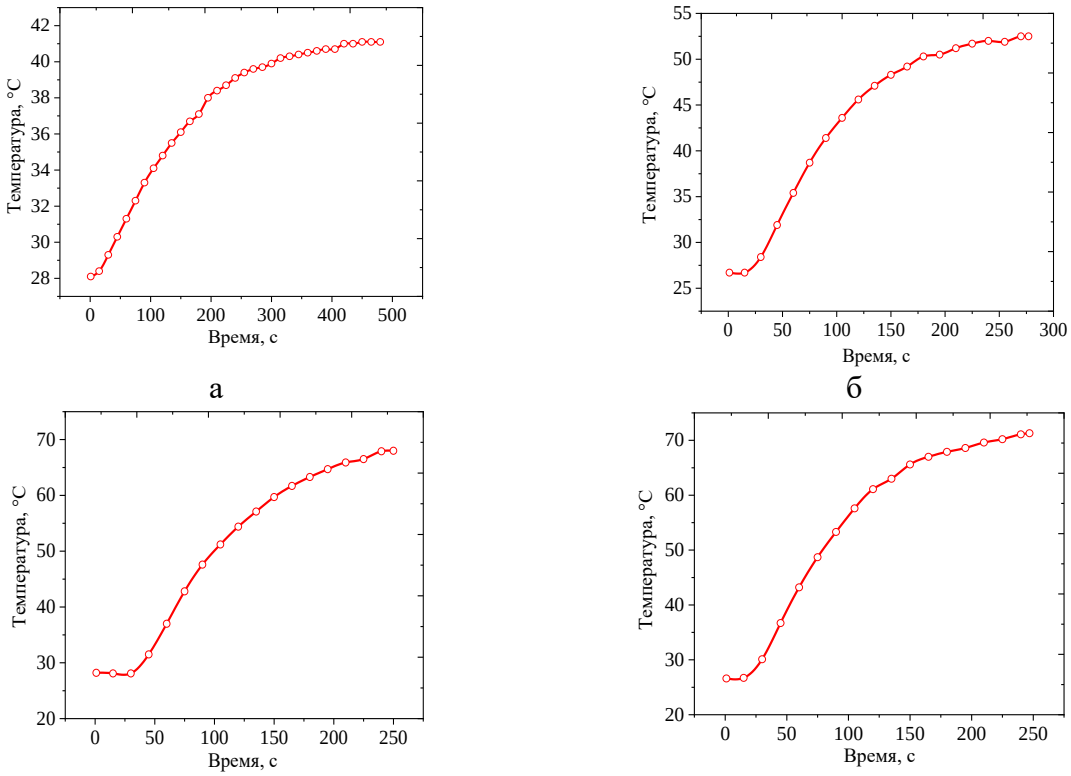
а б

Рис. 1. Морфология МУНТ (а, б)



а б

Рис. 2. КР композитов: а – МУНТ; б – композит



а б в г

Рис. 3. Динамика изменения температур: а – с МУНТ-1%; б – с МУНТ-2%, в – МУНТ-3%; г – МУНТ-4%

Таблица

Электро и теплофизические свойства композитов

Массовая концентрация МУНТ в эластомере,%	1	2	3	4
Теплопроводность, λ [Вт/(м·°С)]	0,1	0,18	0,27	0,31
Температуропроводность, а [$м^2$/с]	$1{,}1e^{-7}$	$1{,}2e^{-7}$	$1{,}5e^{-7}$	$1{,}7e^{-7}$
Электропроводность, σ [См]	0,01	0,03	0,08	0,1

Изменение концентрации МУНТ от 1 до 4 мас.% в эластичном композите, приводит к повышению интенсификации нагрева (выход на режим с 400 до 200 с) и температуры тепловыделений с 41 до 72 °С. Данное улучшение обусловлено в большей степени электрическим контактом между металлическими частицами Fe, образованных на поверхности МУНТ. Дальнейшее увеличение значения концентрации не приводило к явным изменениям электрофизических свойств, а также влияло на эластичность и массу полимерной матрицы. При этом значение максимальной теплопроводности (λ) 0,31 Вт/(м·°С), температуропроводности (а) $1{,}7^{-7}$ $м^2$/с и электропроводности (σ) 0,1 См (рассчитанной по формуле (1)) имел композит с содержанием МУНТ 4 мас.% (табл. 1).

Таким образом, металлизация поверхности МУНТ позволяет улучшить целый ряд электро и теплофизических параметров композитов, что положительно сказывается на температурных режимах работы электронагревателей на их основе.

ВЫВОДЫ

1. Для синтезированных МУНТ значения сдвига КР, соответствующих пикам D и G равны 1345,2 и 1577,1 $см^{-1}$ соответственно. Степень дефектности оценивали с помощью отношения D/G и получили значение равное 1,172. Непосредственно сами МУНТ состоят из нитевидных структур, с диаметром в диапазоне ~40-80 нм покрытых частицами Fe. МУНТ представляют собой нитевидные образования с длиной более 20 мкм.

2. Проведенные исследования показали, что значение максимальной теплопроводности (λ) 0,31 Вт/(м·°С), и температуропроводности (а) $1{,}7^{-7}$ $м^2$/с и электропроводности 0,1 См имел композит с содержанием МУНТ 4 мас.%.

3. Повышение концентрации МУНТ приводит к интенсификации параметров нагрева, что позволяет повысить температуру композита с 41 до 72 °С и ускорить выход на рабочий режим. Данный эффект позволяет рекомендовать, полученные образцы в качестве гибких материалов для электронагревателей с высокой динамикой нагрева.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00855, https:// rscf.ru/project/24-29-00855/.

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. *Dong Y., Yu H., Feng Y., Feng W.* Journal of Materials Science & Technology. 2024. V. 200. P. 141–161. DOI: 10.1016/j.jmst.2024.02.070.
2. *Chen Q., Yang K., Feng Y., Liang L., Chi M., Zhang Z., Chen X.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2024. V. 178. P. 107998. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107998.
3. *Yan Y., Jiang Y., Ng E.L.L., Zhang Y., Owh C., Wang F., Song Q., Feng T., Zhang B., Li P., Loh X.J., Chan S.Y., Chan B.Q.Y.* Materials Today Advances. 2023. V. 17. P. 100333. DOI: 10.1016/j.mtadv.2022.100333.
4. *Georgakilas V., Gournis D., Tzitzios V., Pasquato L., Guldi D.M., Prato M.* Journal of Materials Chemistry. 2007. V. 17. N 26. P. 2679. DOI: 10.1039/b700857k.
5. *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.
6. *Щегольков А. В., Щегольков А. В.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2021. Т. 65. № 4. С. 88–94. DOI: 10.6060/rcj.2021654.15. *Shchegolkov A. V., Shchegolkov A. V.* Rus. J. Gen. Chem. 2021. V. 65. N 4. P. 88–94. DOI: 10.6060/rcj.2021654.15. (in Russian).
7. *Ларионов К. В., Сорокин П. Б.* Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. № 11. С. 41–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.5y. *Larionov, K. V., Sorokin P. B.* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 11. P. 41–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.5y. (in Russian).
8. *Щегольков А. В., Буракова Е. А, Дьячкова Т. П.,* [и др.]. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 7. С. 74–81. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6239. *Shchegolkov A. V., Burakova E. A., Dyachkova T. P. [et al].* ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2020. V. 63. N 7. P. 74–81. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6239 (in Russian).
9. *Kodolov V. I., Trineeva V. V., Lapin A. A., Merzljakova V. M.* Carbon Nanotubes and Nanoparticles : Current and Potential Applications. USA : Apple Academic Press. 2019. P. 271–280. DOI: 10.1201/9780429463877-15.
10. *Tang X.-H., Tang Y., Wang Y., Weng Y.-X., Wang M.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2020. V. 139. P. 106116. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106116.

11. *Balaji K.V., Shirvanimoghaddam K., Naebe M.* Composites Part B: Engineering. 2024. V. 268. P. 111070. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.111070.
12. *Yuan Z.-H., Liu X.-P., Chen J., Wu M., Mao C.-J.* Composites Communications. 2024. V. 48. P. 101915. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101915.
13. *Sreejivungsa K., Thongbai P.* Heliyon. 2024. V. 10. N 4. P. e26693. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e26693.
14. *Wan J., Cai W., Feng J., Meng X., Liu E.* Journal of Materials Chemistry. 2007. V. 17. N 12. P. 1188. DOI: 10.1039/b615527h.
15. *Wang Y., Ping X.-F., liu L., Ping H.-L., Liu F.-Y., He H.-W., Wang P., Yu W.-W.* Journal of Materials Research and Technology. 2024. V. 30. P. 3510–3521. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.04.039.
16. *Mehvari S., Sanchez-Vicente Y., González S., Lafdi K.* Polymers. 2022. V. 14. P. 1287. DOI: 10.3390/polym14071287.
17. *Shchegolkov A. V., Nachtane M., Stanishevskiy Y.M., Dodina E.P., Rejepov D.T., Vetcher A.A.* Journal of Composites Science. 2022. 6(11). P. 333. DOI: 10.3390/jcs6110333
18. *Khalid M.A.U., Chang S.H.* Composite Structures. 2022. V. 284. P. 115214. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.115214.
19. *Xiaoxiang H., Ou D., Wu S., Luo Y., Ma Y., Sun J.* Advanced Composites and Hybrid Materials. 2022. V. 5. N 1. P. 21–38.
20. *Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф. Ф., Парфимович И. Д.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2020. Т. LXIV. № 4. С. 39–45. DOI: 10.6060/rcj.2020644.4. *Shchegolkov A. V., Shchegolkov A. V., Komarov F. F., Parfimovich I. D.* Rus. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. N 9. P. 1905–1911. DOI: 10.1134/S107036322109036X.
21. *Щегольков А.В., Щегольков А.В.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2021. Т. LXV. № 4. С. 56–60. DOI: 10.6060/rcj.2021654.9. *Shchegolkov A. V., Shchegolkov A. V.* Rus. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. N 6. P. 1168–1172. DOI: 10.1134/S1070363222060329.

Поступила в редакцию (Received) 12.02.2024
Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024