

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.В. Щегольников¹, А.В. Щегольников²

¹Кафедра «Электроэнергетика», Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, д.106/5, помещение 2, г. Тамбов, 392000

²Передовая инженерная школа электротранспорта, Центр проектной деятельности, Московский политехнический университет, Большая Семеновская ул., 38, Москва, 107023

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

Представлены структурно-морфологические характеристики многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с металлизацией поверхности, которые используются в качестве электропроводящей добавки в эластомере. Исследование структурно-морфологических характеристик осуществлялось методами электронной микроскопии и КР спектроскопии. Определены значения сдвига КР, синтезированных МУНТ и степень дефектности поверхности, которые оценивали с помощью отношения D/G. Проведено исследование количественного влияния добавки МУНТ на нагрев композита при протекании через него электрического тока. Установлено, что нагрев в течении 120 с приводит к достижению температуры равной 70,6 °С (из начального состояния с температурой -11,4 °С). При этом определено влияние концентрации МУНТ на тепловыделения композита в процессе воздействия на него электрическим током.

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

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

A.V. Shchegolkov¹, A.V. Shchegolkov²

¹Department of Electrical Power Engineering, Tambov State Technical University, Sovetskaya St., 106/5, room 2, Tambov, 392000

²Center for Project Activities, Moscow Polytechnic University, Bolshaya Semenovskaya St., 38, Moscow, Russia, 107023

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

Structural and morphological characteristics of multilayer carbon nanotubes (MWCNTs) with surface metallisation, which are used as an electrically conductive additive in elastomer, are presented. The structural and morphological characteristics were investigated by electron microscopy and CR spectroscopy. The CR shift values of the synthesised MWCNTs and the degree of surface defectivity were determined and evaluated using the D/G ratio. The study of the quantitative effect of MWCNT addition on the heating of the composite when an electric current flows through it was carried out. It has been established that heating for 120 s leads to the achievement of a temperature equal to 70.6 °C from the initial state with a temperature of -11.4 °C. At the same time, the influence of MWCNT concentration on the heat release of the composite in the process of its exposure to electric current was determined.

Key words: organosilicon elastomer, composite, carbon nanotubes, heating, electrical conductivity, thermal conductivity

Для цитирования:

Щегольников А.В., Щегольников А.В. Структурно-морфологические характеристики многослойных углеродных нанотрубок с металлизацией поверхности. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 15–19. DOI: 10.6060/rcj.2025691.3.

For citation:

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. Organosilicon elastomers modified by carbon nanotubes with metallised surface: electrical and thermophysical properties. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 15–19. DOI: 10.6060/rcj.2025691.3.

ВВЕДЕНИЕ

Проводящие полимерные композиты имеют важное значение в технических системах, где необходимы антистатические и антикоррозионные свойства с возможностью адаптивного локального нагрева [1–3]. Одной из функциональных особенностей проводящих полимерных композитов является их способность переходить между изолирующим и проводящим состояниями в результате изменения собственного сопротивления, коррелируемого с температурой [4, 5]. Для этих композитов характерно заметное увеличение сопротивления при повышении температуры, особенно вблизи температуры плавления (T_m) кристаллического полимера, явление, известное как эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [7–9]. Оптимальный подбор полимерной матрицы и проводящей дисперсной добавки, позволяет достичь желаемых механических, электро и теплофизических характеристик, что в свою очередь обеспечивает композиту различные электротехнические и энергетические области применения, включая теплообменные, теплопреобразующие, и интеллектуальные материалы с положительным температурным коэффициентом, т.е. электронагревательные элементы с эффектом саморегулирования температуры [10, 11].

ПТКС-композиты исследованы с температурой переключения в диапазоне 50–400 °C [12–14].

Для улучшения композитов с ПТКС необходимо обеспечить снижение электрического сопротивления при комнатной температуре и увеличение сопротивления вблизи температуры расплава полимера [15]. В этой связи требуется оптимизация концентрации наполнителя и анализ взаимодействия дисперсных частиц с полимерной матрицей. Модифицирование полимеров углеродными наноструктурами, позволяет получать новые функциональные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками к которым можно отнести электро- и теплофизические параметры. Включение УНТ в полимерные матрицы значительно повышает проводимость, прочность, эластичность, ударную вязкость и долговечность проводящих композитов.

Формирование полимерного композита, содержащего УНТ, обычно включает процесс диспергирования, в ходе которого УНТ включаются в

полимер. Основным назначением диспергирования является равномерное распределение УНТ по всему объему полимера, чтобы композитный материал обладал новыми функциональными характеристиками. Для улучшения взаимодействия полимера с УНТ может быть использована технология модификации поверхности УНТ. Существуют различные методы модификации поверхности УНТ, включающие химическую модификацию и обволакивание УНТ полимером [16]. В большинстве случаев УНТ имеют паутинную структуру с пустотами между пучками нанотрубок и такие пустоты могут ограничивать проводимость материала [17]. Следует отметить, что оксиды металлов, которые взаимодействуют с УНТ, например, наноразмерный оксид железа, могут заполнять пустоты и проявлять высокую активность для энергетических приложений, а большая площадь поверхности вдоль УНТ способствует их эффективному насыщению наночастицами оксида металла [18]. Более того, включение наночастиц оксида железа уменьшает агрегацию УНТ. Как следствие, существенно улучшаются функциональные свойства УНТ после модификации оксидом железа. Активное применение СВЧ технологии для улучшения свойств материалов [19], также может быть использовано для синтеза УНТ [20], которые могут быть эффективными модификаторами эластомерных композитов [21].

Цель работы: улучшение свойств эластомеров с помощью МУНТ с металлизированной поверхностью.

Задачи исследований:

1. Синтез МУНТ с металлизированной поверхностью методом СВЧ.
2. Исследование структурно-морфологических характеристик многослойных углеродных нанотрубок с металлизацией поверхности.
3. Исследование влияния МУНТ на нагрев композита при протекании через него электрического тока и оценка влияния концентрации МУНТ на тепловыделения композита в процессе воздействия на него электрическим током.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез МУНТ методом-СВЧ

СВЧ-синтез МУНТ с использованием ферроцена ($C_{10}H_{10}Fe$) и графита осуществлялся в установке (рис. 1) с мощностью микроволнового излучателя 700 Вт. Ферроцен и графит дозировался из

емкостей 1 и 2 в соотношении 5:1, а также подвергался смешиванию и механоактивации в аппарате вихревого слоя (АВС) 3 в течение 20 с и далее перемещался в ёмкость 4, где располагается излучатель и далее металлизированные МУНТ перемещаются в накопительную емкость 6.

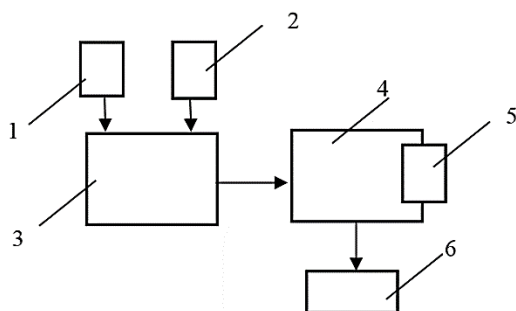


Рис. 1. Схема установки для синтеза металлизированных МУНТ

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 исследования КР спектров использовали спектрометр на базе конфокального микроскопа («Spectra», NT-MDT SI). Объектив 100× с NA = 0,7, полупроводниковый лазер ($\lambda = 532$ нм, мощность возбуждения около 50 мВт).

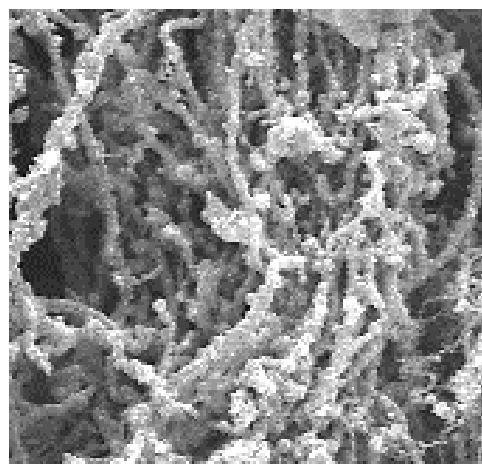
Методика получения образца эластомера с МУНТ. Полимерная матрица — кремнийорганический компаунд (силикон) «Силагерм 8030» (двухкомпонентный с фазой А и В, ООО «ЭЛЕМЕНТ 14», Москва, Россия). Компонент (А) и МУНТ перемешивались с помощью механической мешалки WiseStir HT 120DX (Корея) при 300 об/мин в течение 5 мин. В полученную смесь добавляли второй компонент В — иницирующий полимеризацию, с последующим перемешиванием в течение 2 мин. при комнатной температуре. На завершающей стадии образцы в виде плоских пластин с электродами из алюминиевой фольги (0,01 АД1 ГОСТ 745-79), помещали в вакуумный шкаф для формирования нагревательного элемента.

Методика исследования функциональных свойств композитов. Для исследования температурного поля на поверхности нагревательного элемента использовали тепловизор «Testo-875-1» с оптической линзой 32 × 23° (SE & Co. KGaA, Testo, Ленцкирх, Германия). Тепловизионные изображения полимерных композитов обрабатывали с помощью программы IIRSoft v 5.1 SP1. Исследование

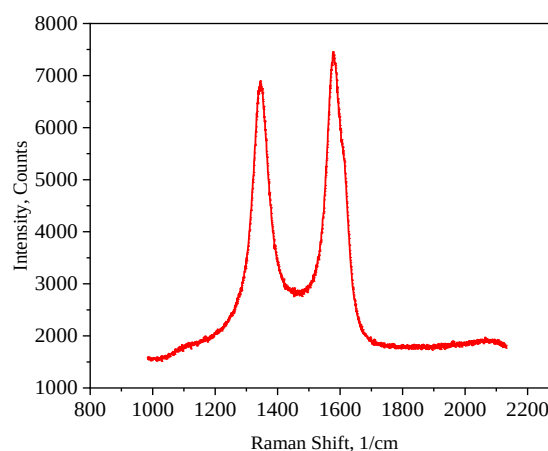
электрических параметров в процессе нагрева композита производилось с использованием мультиметра UNI-T UT71E (Китай). Для охлаждения композита использовали элемент Пельтье (DRIFT-0.8 с мощностью 172 Вт) подключенный к источнику постоянного тока АТН 1351 (Актаком).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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



а



б

Рис. 2. Морфология МУНТ (а) и спектр комбинационного рассеяния МУНТ(б)

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

Для синтезированных МУНТ значения сдвига КР (рис. 1б), соответствует пикам D и G равных 1345,2 и 1577,1 см^{-1} соответственно. Сте-

пень дефектности оценивали с помощью отношения D/G и получили значение равное 1,172.

На рис. 3 показаны термограммы нагревателя (композит с концентрацией металлизированных МУНТ 5 мас.%), которые позволяют оценить эффективность тепловыделений при протекании через проводящий композит с МУНТ электрического тока. Нагрев в течении 120 с приводит к достижению температуры равной 70,6 °С (из начального состояния с температурой -11,4 °С).

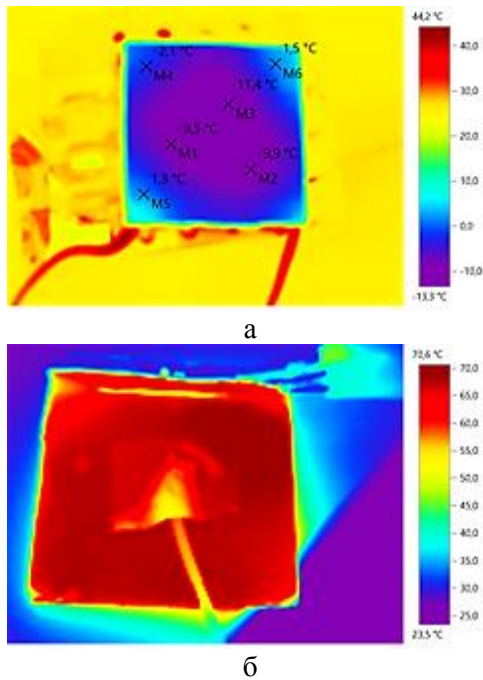


Рис. 3. Термограмма композита:
а– исходное состояние, б – нагрев в течении 120 с

В таблице показано как влияет концентрация МУНТ на температуру при которой происходит саморегулирование, то есть устоявшееся положение.

Таблица

Влияние концентрации МУНТ на температуру саморегулирования композита

№	Массовая концентрация МУНТ в композите, %	Температура саморегулирования, °С
1	1	35,2
2	2	41,1
3	3	54,3
4	4	65,2
5	5	70,6

Из данных таблице следует, что повышение концентрации МУНТ в композите - приводит к по-

вышению значения температуры саморегулирования. При массовой концентрации МУНТ равной 5 мас.% в композите температура саморегулирования достигает значения 70,6 °С.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированные методом СВЧ МУНТ обладают структурно-морфологическими характеристиками при которых имеется металлизация поверхности (формирование на поверхности слоя Fe), а также нитевидностью отдельных углеродных нанотрубок, с диаметром в диапазоне ~40-80 нм и степенью дефектности по отношению D/G - 1,172.
2. Установлено, что нагрев в течении 120 с приводит к достижению температуры равной 70,6 °С из начального состояния с температурой -11,4 °С.
3. Повышение концентрации МУНТ приводит к увеличению значения температуры саморегулирования и при массовой концентрации МУНТ равной 5 мас.% в композите - температура саморегулирования достигает значения 70,6 °С.

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. Thummalapalli S. V., Patil D., Ramanathan A., Ravichandran D., Zhu Y., Thippanna V., Sobczak M. T., Sajikumar A., Chambers L. B., Guo S., Kannan A. M., & Song K. Energy Storage Materials. 2024. V. 71. P. 103670. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103670.
2. Yuntao L., Wei X., Yuqing W., Qin S., Jun Y., Guoqiang Z., Huaiguo X., Jiefeng G. Composites Science and Technology. 2024. V. 256. P. 110777. DOI: 10.1016/j.compscitech.2024.110777.
3. Xing X., Dan Y. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2024. V. 181. P.108131. DOI: 1016/j.compositesa.2024.108131.
4. Can Z., Yangyang Z., Fangjie C., Xie Y., Wenjing Z., Shenglin J., Yan Y. Polymer. 2023.V. 265. P. 125587. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125587.
5. Hongliang H., Jiaxin Z., Dawei J., Yujie J., Zemin X., Shasha L., Chun L. Materials Science in Semiconductor Processing. 2024. V. 173. P. 108124. DOI: 10.1016/j.mssp.2024.108124.
6. Ermias W. F., Berihun A. M. Heliyon. 2024. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e36490.
7. Syed U. H. B., Tianwen D., Bingxiao X., Sharafat A., Harse S., Wen D., Qiuyun F. Materials Today. 2023. V. 71. P. 108–134. DOI: 10.1016/j.mattod.2023.11.009.
8. Chiung-C. L., Woei-S. L., Chang-C. S., Wen-H. W. Ceramics International. 2008. V. 34. P. 131–136. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.09.018.

9. *Raslan H.A., El- Saied H.A., Mohamed R.M., Yousif N.M.* Composites Part B: Engineering. 2019. V. 176. P. 107326. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107326.
10. *Hasnaoui M. El, Graça M.P.F., Achour M.E., Costa L.C., Outzourhit A., Oueriagli A., El Harfi A.* Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 1536–1541. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.053.
11. *Jonathan A.* Energy Reports. 2020. V. 6. P. 217–224. DOI: 10.1016/j.egy.2020.03.027.
12. *Xu H.-P., Dang Z.-M., Shi D.-H., & Bai J.B.* Journal of Materials Chemistry. 2008. V. 18. P. 2685. DOI: 10.1039/b717591d.
13. *Jeevananda T., Kim N. H., Lee J. H., Basavarajaiah S., Deepa Urs. M., Ranganathaiah C.* Polymer International. 2009. V. 58. P. 775–780. DOI: 10.1002/pi.2591.
14. *Nabarun R., Rajatendu S., Anil K. B.* Progress in Polymer Science. 2012. V. 37. P. 781–819. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.02.002.
15. *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.
16. *Philip C.O. A., Mathias A., Xiao S., Joherul A., Linh C. T., Jiabin D., Qingshi M., Hsu-C. K., Jun M.* Smart Materials in Manufacturing. 2024. V. 2. 2024. P. 100053. DOI: 10.1016/j.smmf.2024.100053.
17. *Piyush K.S., Narvadeshwar K., Pawan K.G.* Chapter 5 - Characteristics of carbon nanotubes and their nanocomposites, Editor(s): Sabu Thomas, Nandakumar Kalarikkal, Ann Rose Abraham, In Micro and Nano Technologies, Fundamentals and Properties of Multifunctional Nanomaterials. 2021. P. 99–118. DOI: 10.1016/B978-0-12-822352-9.00011-0.
18. *Zhen W., Kexin Y., Hao W., Jiarui Z., Panbo L.* Composites Communications. 2024. V. 49. P. 101976. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101976.
19. *Vasinkina E.Y., Kalganova S.G., Kadykova Y.A., Levkina N.L.* Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. P. 43–48. DOI:10.6060/rcj.2023.67.1.6. (in Russian).
20. *Shchegolkov A. V., Shchegolkov A. V.* Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65. P. 56–60. DOI:10.6060/rcj.2021654.9. (in Russian)
21. *Shchegolkov A. V., Shchegolkov A. V.* Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65. P. 88–94. DOI:10.6060/rcj.2021654.15. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 12.01.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 23.04.2024