

## Полимерные нанокомпозиты с металлизированными углеродными нанотрубками: синтез, структура и свойства

### Polymer nanocomposites with metallized carbon nanotubes: synthesis, structure and properties

АЛЕКСАНДР В. ЩЕГОЛЬКОВ<sup>1</sup>, АЛЕКСЕЙ В. ЩЕГОЛЬКОВ<sup>2</sup>,  
М.А. ЧУМАК<sup>3</sup>, В.В. КАМИНСКИЙ<sup>4</sup>

ALEXANDR V. SHCHEGOLKOV<sup>1</sup>, ALEXEY V. SHCHEGOLKOV<sup>2</sup>, M.A. CHUMAK<sup>3</sup>, V.V. KAMINSKY<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

<sup>2</sup> Центр проектной деятельности, Московский политехнический университет, Москва, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт перспективных систем передачи данных Университета ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup> Department of Electrical Power Engineering, Tambov State Technical University, Tambov, Russia

<sup>2</sup> Center of Project Activity, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

<sup>3</sup> A.F. Ioffe Institute of Physics and Technology, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Institute of Advanced Data Transmission Systems, ITMO University, St. Petersburg, Russia

energynano@yandex.ru

Изучено влияние металлизированных углеродных многослойных нанотрубок (МУНТ) на тепло- и электрофизические свойства и структуру эластомера. Для получения металлизированных МУНТ использовали технологию синтеза с применением сверхвысокой частоты (СВЧ). Получение композита производилось по технологии смешения – перемешивания компаунда и МУНТ с применением верхнеприводной мешалки. Исследованы электро- и теплофизические свойства композитов, полученных на основе трех разных типов эластомеров – Силагерм 8020; 8030 и 8040.

При этом отмечается, что композит на основе Силагерма 8040 имеет лучшие характеристики, однако наблюдается существенная потеря эластичности, что во многих технологических приложениях неприемлемо.

Отмечается, что коэффициент упаковки  $F$  для Силагерма 8040 и Силагерма 8030 имеет близкое значение, однако критический показатель электропроводности имеет значение 2,5 при 2,3 для Силагерма 8030. При более низких значениях тепло- и электропроводности Силагерм 8020 сохраняет высокий уровень гибкости.

Результатом работы явилось создание функционального композита, обладающего эффектом саморегулирования температуры при воздействии на него электрического напряжения. К сферам применения функционального композита, обладающего эффектом саморегулирования температуры, относятся технологии электронагрева, где требуются эластичные материалы, устойчивые к коррозии и внешним температурным и механическим воздействиям.

*Ключевые слова:* композит, углеродные нанотрубки, металлизация, электропроводность, саморегулирование температуры

The effect of metallized carbon multilayer nanotubes (MWCNTs) on the thermal and electrophysical properties and structure of elastomer was studied. Ultrahigh frequency (UHF) synthesis technology was used to obtain metallized MWCNTs. The composite was obtained by mixing the compound and MWCNTs using a top-driven stirrer. The electro- and thermophysical properties of the composites obtained on the basis of 3 different types of elastomers - Silagerm 8020; 8030 and 8040 – were investigated.

It is noted that the Silagerm 8040 based composite has better performance, but there is a significant loss of elasticity, which is unacceptable in many process applications.

It is observed that the packing factor  $F$  for Silagerm 8040 and Silagerm 8030 has a close value, but its critical conductivity value is 2.5 and for Silagerm 8030 it is 2.3. At lower values of thermal and electrical conductivity, Silagerm 8020 retains a high level of flexibility.

The result of the work was the creation of a functional composite that has a self-regulating temperature effect when exposed to electrical voltage. Applications of functional composite with temperature self-regulation effect include electric heating technologies, where elastic materials resistant to corrosion and external temperature and mechanical effects are required.

*Keywords:* composite, carbon nanotubes, metallization, electrical conductivity, temperature self-regulation

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-01-38-41

#### Введение

Композиционные материалы на основе полимеров находят всё большее применение в широком спектре технологических приложений [1], что связано с многообразием сочетаний различных дисперсных наполнителей и полимерных матриц [2], а также простым и малозатратным процессом (в пересчёте на потреблённую энергию) получения композита [3]. Наиболее перспективными являются полимерные композиты, в которых в качестве дисперсных на-

полнителей используются наноразмерные частицы, позволяющие существенно улучшить свойства композита [4] и сформировать целый ряд новых функциональных свойств.

Одними из наиболее распространенных наноразмерных наполнителей являются углеродные наноматериалы [5]. Из всего многообразия углеродных наноматериалов в качестве функциональной добавки могут быть использованы фуллерены, графен, оксид графена, а также углеродные нанотрубки [6].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляются одним из наиболее подходящих вариантов для использования их в качестве наполнителя для полимеров [7]. При этом морфологические и структурные характеристики УНТ являются определяющим фактором при выборе их в качестве модифицирующей добавки [8]. Свойства УНТ, такие как электропроводность и теплопроводность, а также морфология и структура зависят от технологии и режимов синтеза [9].

Существуют различные методы синтеза как однослойных, так и многослойных УНТ. CVD-метод (chemical vapor deposition) – один из наиболее распространенных методов получения УНТ [10]. Распространены такие методы получения УНТ, как электродуговой [11] и лазерная абляция [12], которые могут быть использованы в жидкой [13] и газообразной средах [14]. Также УНТ могут быть получены с металлизированной поверхностью и высокой скоростью синтеза с использованием СВЧ-метода [15].

Функциональные возможности полимерных композитов являются определяющим аспектом при выборе дисперсного наполнителя [16, 17].

Таким образом, актуальная задача – получение полимерных композитов, основной особенностью которых является электронагрев с функцией тепловыделения при постоянной температуре, что позволяет отнести такой материал к категории «умных» или «интеллектуальных».

Целью работы является синтез МУНТ и модификация ими трех типов эластомеров для получения композита с функцией саморегулирования температуры. В соответствии с целью работы были поставлены и решены следующие задачи исследований:

1. Синтез МУНТ с металлизированной поверхностью.
2. Исследование и анализ влияния МУНТ на электро- и теплофизические свойства эластомеров с разной твердостью и вязкостью.

#### Материалы и методы

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 дозировались из ёмкостей (поз. 1 и 2) в соотношении 5:1, а также подвергались смещению и механоактивации в аппарате вихревого слоя (АВС, поз. 3) в течение 20 с и далее перемещались в ёмкость (поз. 4), где располагается излучатель (поз. 5). Для хранения МУНТ используется накопительная ёмкость (поз. 6).

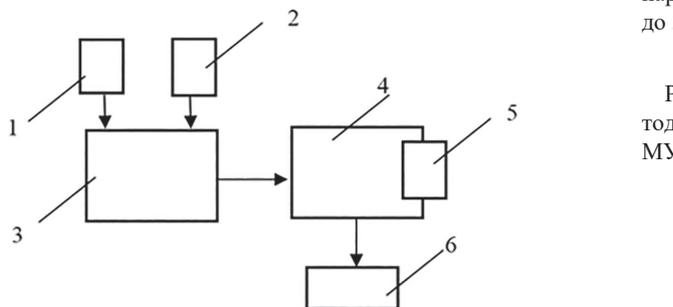


Рис. 1. Схема установки для синтеза металлизированных МУНТ.

#### Методика получения образца эластомера с МУНТ

В качестве эластомерной матрицы были использованы двухкомпонентные кремнийорганические компаунды (ООО «Технология-Пласт», Московская область, г. Люберцы, Россия), таблица 1.

Первый компонент (А) и МУНТ перемешивали механической мешалкой WiseStir HT 120DX (Корея) при 300 об/мин в течение 5 мин при температуре 22°C. В полученную смесь добавляли второй компонент (Б), инициирующий полимеризацию, в такой же концентрации, как и компонент А. Всю композицию перемешивали в течение 2 мин при температуре 22°C. Затем формировали композит с электродами из алюминиевой фольги (ФГ 0,050 × 100 НА5М, ГОСТ 745–2014). Далее образцы подвергали воздействию вакуума (1 час).

#### Методика исследования структурных характеристик и морфологии МУНТ

Для анализа структурных характеристик и морфологии МУНТ использовали спектры комбинационного рассеяния. Для их получения применяли 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). Для исследования морфологии МУНТ использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN LYRA 3 (TESCAN, Чехия) при 5 кВ.

Таблица 1. Характеристика кремнийорганических двухкомпонентных компаундов.

№	Параметр	Silagerm 8020	Silagerm 8030	Silagerm 8040
1	Твердость по Шору (шкала А), ед.	18–23	27–33	35–42
2	Время жизни компаунда при 20°C, мин, не менее	30	30	30
3	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	250	250	250
4	Соотношение компонентов (компонент А/компонент Б)	1 : 1	1 : 1	1 : 1
5	Вязкость компонента А при 20°C, СПз	5000–7000	8000–15000	20000–60000
6	Вязкость компонента Б при 20°C, СПз	4000–6000	7000–14000	20000–50000

Таблица 2. Время отверждения кремнийорганических двухкомпонентных компаундов Силгерм 8020, 8030 и 8040.

Температура отверждения компаунда	25°C	80°C	125°C
Время полного отверждения слоя толщиной около 2–3 мм, часы	24	0,6	0,3
Время полного отверждения слоя толщиной около 5–7 мм, часы	24	1,0	0,6

#### Методика исследования электро- и теплопроводности и температурного режима саморегулирования

Для измерения коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) композитов использовали прибор ИИС НК ТФСМ (Россия, г. Тамбов, ФГБОУ ВО ТГТУ). Электрическое сопротивление ( $R$ ) определяли термометром Е6-13А (Эстония) и мультиметром UT71E (UNI-T, Китай), для которого имеется термopара типа ХК (хромель–капель). Для электропитания использован ЛАТР с мощностью 2 кВт и регулированием питающего напряжения от 0 до 230 В. Для анализа параметров перколяции использованы концентрации МУНТ от 0,1 до 5 масс.%.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ образца МУНТ, синтезированного СВЧ-методом, представлены на рис. 2а, морфология образца композита с МУНТ – на рис. 2б.

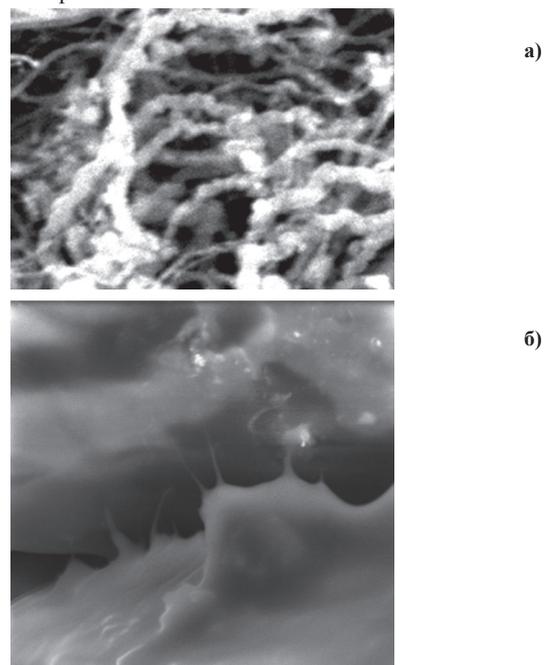


Рис. 2. Результаты оценки морфологии композитов методом СЭМ: а – морфология образца МУНТ; б – морфология образца композита с МУНТ.

Как видно из рис. 2а, МУНТ состоит из переплетающихся нитевидных структур с диаметром, находящемся в интервале от 30 до 100 нм. Длина синтезированных МУНТ доходит до 30 мкм. На рис. 1б видно, что в объеме композита полимер полностью обволакивает МУНТ, что говорит о хорошем взаимодействии поверхности МУНТ с полимерным связующим. Таким образом, в результате добавления металлизированных МУНТ в полимерный компаунд и перемешивания, нанодисперсный наполнитель обволакивается полимерным связующим, что оказывает влияние на тепло- и электропроводность. Оценку структурных параметров ( $I_D/I_G$ ), а именно анализ графеновых слоёв МУНТ и изменений, происходящих при металлизации, осуществляли по спектрам комбинационного рассеяния, на которых присутствуют характерные моды  $D$  (в области 1250–1450  $\text{см}^{-1}$ ) и  $G$  (в области 1500–1600  $\text{см}^{-1}$ ), характеризующие наличие у атомов углерода  $\text{sp}^3$  и  $\text{sp}^2$ -гибридизации соответственно.

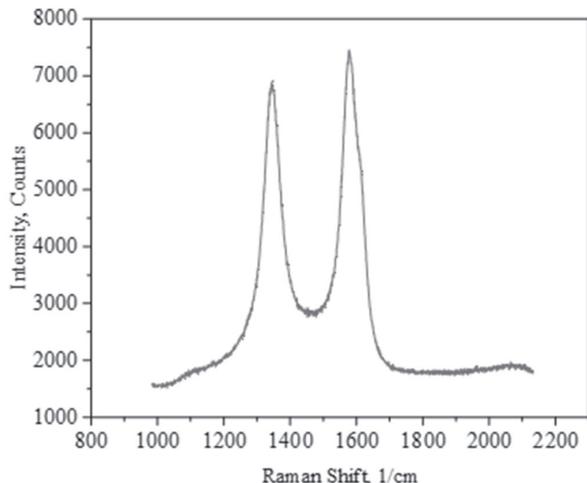


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния образца МУНТ.

Для образцов синтезированных МУНТ моды  $D$  и  $G$  равны 1345,2 и 1577,1  $\text{см}^{-1}$ , соответственно (рис. 3). Степень дефектности оценивали по соотношению  $D/G$ , получили значение, равное 1,172.

В работе [19] уравнение перколяции имеет вид:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) \left( \frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – удельная объемная электропроводность композита,  $\text{См}/\text{см}$ ;  $\sigma_m$  – удельная объемная электропроводность композита при максимальном массовом содержании МУНТ,  $\text{См}/\text{см}$ ;  $\sigma_c$  – удельная объемная электропроводность композита на пороге перколяции,  $\text{См}/\text{см}$ ;  $\phi$  – объемная доля МУНТ;  $\phi_c$  – объемная доля МУНТ на пороге перколяции;  $F$  – коэффициент упаковки МУНТ;  $t$  – критический показатель электропроводности.

Коэффициент упаковки МУНТ в эластомере, согласно [19]:

$$F = \frac{m}{V\rho},$$

где  $m$  – масса МУНТ, кг;  $V$  – объем МУНТ,  $\text{м}^3$ ;  $\rho$  – плотность МУНТ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

В таблице 3 приведены параметры, полученные на основе уравнения перколяции.

Таблица 3. Параметры, характеризующие электропроводность композитов.

Композит с МУНТ	$\log \sigma$	$\log \sigma_c$	$\log \sigma_m$	$\phi_c$	$F$	$t$
Силагерм 8020	-11	-10	3,8	0,03	0,5	2,0
Силагерм 8030	-12	-11	5,8	0,05	0,7	2,3
Силагерм 8040	-14	-12	6,8	0,06	0,7	2,5

При этом измеренное значение коэффициента теплопроводности ( $\lambda$ ) композита (Силагерм 8030) с содержанием МУНТ 4 масс. % (12 об. %) составило 0,342  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$ , а электропроводности ( $\sigma$ ) – 0,121  $\text{См}$  (табл. 4).

Образцы композита на основе Силагерм 8040 (МУНТ 4 масс. %) обладали лучшими характеристиками по сравнению с образцами Силагерм 8020 и 8030, что следует из характерных для него параметров теплопроводности, температуропроводности и электропроводности (табл. 4). Однако при этом у образцов Силагерм 8040

наблюдалась существенная потеря гибкости (снижение радиуса сгиба на 30%), что значительно ограничивает спектр задач, для которых применяются гибкие электронагревательные элементы. Коэффициенты упаковки ( $F$ ) для Силагерма 8040 и Силагерма 8030 имеют близкие значения, однако  $t$  – критический показатель электропроводности имеет значение 2,5 для Силагерма 8040 и 2,3 для Силагерма 8030 соответственно.

Таблица 4. Электро- и теплофизические свойства композитов с МУНТ.

№	Свойства	Тип эластомера		
		Силагерм 8020	Силагерм 8030	Силагерм 8040
1	Теплопроводность, $\lambda$ , $[\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})]$	0,32	0,342	0,352
2	Температуропроводность, $a$ , $[\text{м}^2/\text{с}]$	$1,32\text{e}^{-7}$	$1,52\text{e}^{-7}$	$1,72\text{e}^{-7}$
3	Электропроводность, $\sigma$ , $[\text{См}]$	0,11	0,121	0,151

В таблице 5 представлены значения температур саморегулирования при электронагреве композита.

Таблица 5. Влияние типа эластомера на температуру саморегулирования композита.

№	Тип полимерной матрицы	Температура саморегулирования, $^\circ\text{C}$
1	8020	44,7
2	8030	65,2
3	8040	67,5

Из данных таблицы 5 следует, что изменение состава полимерной матрицы приводит к изменению тепловыделения, которое, в свою очередь, определяет эффект саморегулирования композита. Из представленных в таблице 3 значений параметров  $t$  и  $F$  следует, что компаунды, обладающие большей вязкостью, обеспечивают лучшее распределение проводящих структур (электропроводящая сеть).

#### Выводы

1. МУНТ, синтезированные с помощью СВЧ, имеют диаметр в диапазоне 40–80 нм. Покрытые полимером МУНТ состоят из переплетающихся нитевидных структур с диаметром нитей, находящимся в интервале от 30 до 100 нм. Длина синтезированных МУНТ доходит до 30 мкм. В процессе изготовления композита МУНТ полностью обволакиваются эластомером, что говорит о хорошем взаимодействии поверхности МУНТ с полимерной матрицей.

2. Композит на основе Силагерма 8040 обладает лучшими параметрами тепло- и электропроводности по сравнению с другими типами эластомерных матриц Силагерм (8020 и 8030). Но при этом наблюдается существенное ухудшение деформационной способности (уменьшение радиуса изгиба), что не всегда приемлемо. Коэффициенты упаковки  $F$  для Силагерма 8040 и Силагерма 8030 имеют близкие значения, однако  $t$  – критический показатель электропроводности – имеет значение 2,5 для Силагерма 8040 и 2,3 для Силагерма 8030. При более низких значениях коэффициентов тепло- и электропроводности Силагерм 8020 сохраняет высокий уровень гибкости.

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

#### Литература

- Oladele I.O., Omotosho T.F., Adediran A.A. Polymer-Based Composites: An Indispensable Material for Present and Future Applications. // International Journal of Polymer Science. 2020. P. 1–12. doi:10.1155/2020/8834518.
- Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K., Ovod M.V., Sunstova N.L. Fillers for polymer composite materials // Nanotechnologies in Construction. 2022. V. 14, N4. P. 294–299. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299>.
- Yangkai Liu, Linlin Wang, Yanju Liu, Fenghua Zhang, Jinsong Leng. Recent progress in shape memory polymer composites: Driving modes, forming technologies, and applications // Composites Communications. 2024. V. 51. P. 102062. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.102062>.

4. Stavros X. Drakopoulos, Jiaen Wu, Shawn M. Maguire, Sneha Srinivasan, Katelyn Randazzo, Emily C. Davidson, Rodney D. Priestley, Polymer nanocomposites: Interfacial properties and capacitive energy storage, *Progress in Polymer Science*. 2024. V. 156. P. 101870. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2024.101870>.
5. Kwon Y.-J., Park J.-B., Jeon Y.-P., Hong J.-Y., Park H.-S., Lee, J.-U. A Review of Polymer Composites Based on Carbon Fillers for Thermal Management Applications: Design, Preparation, and Properties. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 1312. <https://doi.org/10.3390/polym13081312>.
6. Gaur M., Misra C., Yadav A. B., Swaroop S., et al. Biomedical Applications of carbon nanomaterials: fullerenes, quantum dots, nanotubes, nanofibers and graphene // *Materials (Basel)*. 2021. V. 14 (20). P. 5978. <https://doi.org/10.3390/ma14205978>.
7. Yung K.P., Wei J., Wang Z.F. and B.K. Tay. Carbon Nanotubes (CNTs) as conductive filler for polymer composite. // 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference. Shanghai. China. 2008. P. 1198–1201. doi: 10.1109/INEC.2008.4585694.
8. Lehman John H., Terrones Mauricio, Mansfield Elisabeth, et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // *Carbon*. 2011. V. 49. Issue 8.2. P. 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>.
9. Arjmand M., Mirkhani S.A., Pötschke P. et al. Impact of synthesis temperature on structure of carbon nanotubes and morphological and electrical characterization of their polymeric nanocomposites. / AIP Conference Proceedings 1914(1). Lyon, France. doi:10.1063/1.5016698.
10. Ishaq A. Mohammed, Mercy T. Bankole, Ambali S. Abdulkareem, et al. Full factorial design approach to carbon nanotubes synthesis by CVD method in argon environment // *South African Journal of Chemical Engineering*. 2017. V. 24. P. 17–42. <https://doi.org/10.1016/sajce.2017.06.001>.
11. Sari A.H., Khazali A., Parhizgar S. S. Synthesis and characterization of long-CNTs by electrical arc discharge in deionized water and NaCl solution. // *Int Nano*. 2018. Lett 8. P. 19–23. <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0227-5>.
12. Das R., Shahnava Z., Ali M.E. et al. Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? // *Nanoscale Research Letters* 11. 2016. P. 510. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1730-0>.
13. Zhu H.W., Li X.S., Jiang B, Xu C.L, Zhu Y.F., Wu D.H, Chen X.H. Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique. // *Chemical Physics. Letter*. 2002. V. 366. Issues 5/6. P. 664–669. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01648-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01648-2).
14. Borisenko D.N., Kolesnikov N.N., Kulakov M.P., Kveder V. (2002). Growth of carbon nanotubes (CNTs) in electric-arc discharge in argon. // *International Journal of Nanoscience*. 2001. V. 3, N 4, PP. 235–246. doi:10.1142/s0219581x02000310.
15. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Чумак М.А. Каминский В.В. Электропроводящие полимерные композиты на основе эластомеров, модифицированных углеродными нанотрубками с металлизированной поверхностью. // *Каучук и резина*. 2024. Т. 83, №4. С. 200–205.
16. Etman, M.A., Bedewy, M.K., Khalil, H.A., Azzam, B.S., & Ali, S. H. R. (2009). Carbon nanotubes reinforced polymer matrix nanocomposites. *International Journal of Nanoparticles*, 2(1/2/3/4/5/6). P. 339. doi:10.1504/ijnp.2009.028768.
17. Shchegolkov A.V. Comparative analysis of thermal effects in elastomers modified with MWCNTs at constant electric voltage / A.V. Shchegolkov // *Vector of Science of Togliatti State University*. 2021. №1. S. 63–73.
18. Jiang, Y., Zhang, Y., Zhou, J. et al. Network structural carbon nanotubes covalently linked graphene composite film for flexible electro-thermal heater with enhanced performance. *J Mater Sci: Mater Electron* 34, 1335 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10757-4>.
19. Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, N9, P. 1887–1897. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(02)00064-2).