

# Влияние типа углеродных нанотрубок на структурные характеристики полимерных композиций

## The influence of the type of carbon nanotubes on the structural characteristics of polymer composites

С.Ю. ВОРОНИНА<sup>1</sup>, О.В. СЕМЕНУХА<sup>2</sup>, В.Д. ВОРОНЧИХИН<sup>1</sup>

S.YU. VORONINA<sup>1</sup>, O.V. SEMENUKHA<sup>2</sup>, V.D. VORONCHIKHIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> СибГУ им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> АО «РЕШЕТНЁВ», Железногорск, Красноярский край, Россия

<sup>1</sup> Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup> RESHETNEV JSC, Zheleznogorsk, Krasnoyarsk Region, Russia

simkina\_svetlana@mail.ru

Определено влияние однослойных и многослойных углеродных нанотрубок на структурные характеристики полимерных композиций на основе полидиметилсилоксана (ПДМС). Проведено исследование по установлению взаимосвязи их морфологии и структуры с динамической вязкостью образующихся композиций. Установлено, что многослойные углеродные нанотрубки можно вводить в большем количестве, чем однослойные, без критического увеличения вязкости, что расширяет диапазон технологических решений режимов изготовления и формования композиций. Однослойные нанотрубки обладают большей удельной поверхностью и большей длиной по сравнению с многослойными, что способствует формированию более развитой трёхмерной сетки физических связей между нанотрубками и макромолекулами полидиметилсилоксана.

*Ключевые слова:* однослойные углеродные нанотрубки, многослойные углеродные нанотрубки, реологические свойства, полимер, полидиметилсилоксан

The influence of single-walled and multi-walled carbon nanotubes on the structural characteristics of polymer composites based on polydimethylsiloxane (PDMS) has been determined. The study was conducted to establish the relationship between their morphology and structure and the dynamic viscosity of the resulting compositions. It was found that multi-walled carbon nanotubes can be introduced in greater quantities than single-walled ones without a significant increase in viscosity, expanding the range of technological solutions for manufacturing modes and molding methods for the composites. Single-walled nanotubes have a larger specific surface area and are longer than multi-walled nanotubes, which facilitates the formation of a more developed three-dimensional network of physical bonds between the nanotubes and polydimethylsiloxane macromolecules.

*Keywords:* single-walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes, rheological properties, polymer, polydimethylsiloxane

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-45-48

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными ингредиентами для модификации полимеров, улучшающими механические, электро- и теплопроводные характеристики полимерного композиционного материала (ПКМ). Введение УНТ также приводит к изменению реологических свойств полимерных композиций. При этом выбор технологии переработки композита напрямую зависит от исходной вязкости полимера [1]. Поэтому данный параметр влияет на выбор метода переработки полимерного композита для получения функционального изделия. УНТ, в зависимости от их размера, структурных и электромеханических характеристик, подразделяются на два типа – однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Применение изделий, изготовленных из ПДМС/УНТ, распространено в широком диапазоне областей промышленности в качестве элементов конструкций [2, 3, 4]. Ранее нами показана возможность получения гибких электропроводящих полимерных нанокомпозитных материалов с различными типами УНТ для использования в растягиваемых элементах конструкций и представлена разработанная технология [5]. Однако влияние различных типов УНТ на технологические параметры при создании электропроводящих и тензочувствительных элементов при этом остается неизученным. Так, Prusty R.K. с соавторами [6] отметили, что меньший диаметр ОУНТ обеспечивает большее контактное взаимодействие углеродного наноматериала и полимерной матрицы.

В работе Анпиловой В.С. с соавторами [7] показано влияние удельной поверхности УНТ на реологические характеристики полимерного нанокомпозита, обусловленное изменением подвижности макроцепей полимера на высокоразвитой поверхности наполнителя.

В исследовании Москалюк О.А. с соавторами [8] подчеркивается важность комплексного подхода для оптимизации создания электропроводящих полимерных композитов на основе углеродных наноматериалов, при котором учитывается форма и тип наполнителя при его выборе.

В работе Аллахвердиевой Х.В. и др. [9] отмечаются различия в изменении свойств полимерных композиций при введении электропроводящих добавок различного типа. Для создания электропроводящих полимерных композитов с удельным сопротивлением порядка  $10^3$  Ом·м необходимо формирование непрерывной проводящей сети в полимерной матрице, что достигается введением наноструктурированных добавок, таких как углеродные нанотрубки.

Исследование сочетания электропроводящих и морфологических характеристик необходимо при определении связи между углеродными структурами и полимерной матрицей при моделировании свойств нанокомпозитов и определении технологий их изготовления [10]. Для успешного изготовления функциональных элементов при переработке таких наноматериалов требуется оптимизация технологических параметров, в частности, вязкости матрицы, чтобы обеспечить эффективное формование. В зависимости

от используемого метода формирования предпочтительная вязкость может варьироваться в диапазоне 200–1000 мПа·с [11], что способствует формированию монолитного электропроводящего композита.

#### Экспериментальная часть и анализ результатов

В качестве полимерной матрицы выбран двухкомпонентный полидиметилсилоксан (ПДМС) (производство Германия) – жидкость заливочного типа с низкой вязкостью 0,8 Па·с (объемное электрическое сопротивление  $10^{15}$  Ом·см, плотность 0,97 г/см<sup>3</sup>). Компонент А содержит платиновый катализатор, компонент Б содержит связующее. Компоненты перемешиваются в соотношении 9:1 по массе.

Структурно-морфологические особенности исходных углеродных наноструктур оказывают влияние на комплекс технологических и функциональных свойств ПКМ. Электропроводящими добавками являлись углеродные нанотрубки ОУНТ производства фирмы OCSiAl (Новосибирск, Россия) и МУНТ, изготовленные по ТУ 2166-001-02069289–2007 ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия), основные характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры УНТ различного типа.

Наименование	I(D)/I(G)**	Размеры		Кол-во слоев*, ед.	$S_{BET}^{**}$ , м <sup>2</sup> /г	l/d*
		d*, нм	l*, мкм			
ОУНТ	0,57	1,2–2	> 5	1	462±23	~3125
МУНТ	0,96	8–15	> 2	10–25	314±15	~133

\* данные из паспорта материала;

\*\* данные, полученные экспериментально.

Методы диспергирования углеродных наноструктур оказывают большое влияние на реологические свойства полимерной композиции [12]. В данной работе использована комбинация механического и ультразвукового диспергирования УНТ в ПДМС, разработанная ранее [13]. На первой стадии диспергирования осуществлено механическое перемешивание смеси ПДМС с УНТ для получения композиций с помощью высокоскоростного диспергатора ИКА (Т 18 digital ULTRA-TURRAX, Германия). Вторая стадия включала ультразвуковое перемешивание ПДМС с УНТ гомогенизатором модели И100-6/840 при частоте 22500 Гц (Utinlab, Россия). Учитывая, что при ультразвуковом диспергировании возможны локальные нагревы композиции [14], для предотвращения деструкции полимера процесс диспергирования сопровождался поддержанием температуры не выше 40°C путем водяного охлаждения реактора, в котором проводилось перемешивание.

Реологические свойства полимерных систем были исследованы с помощью ротационного реометра Discovery HR2 производства TA Instruments (США) с использованием геометрии «плоскость – плоскость» ( $d = 25$  мм). Значения вязкости определяли по кривым течения, полученным в режиме аксиального сжатия при температуре 25°C, скорости сдвига 10 с<sup>-1</sup> и изменении зазора между плоскостями в диапазоне от 700 до 100 мкм. Контроль температуры осуществляли с применением охлаждающей системы со столиком Пельтье.

Определение удельной поверхности УНТ осуществлено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с использованием газового анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, США) [15].

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) порошков нанотрубок были получены в геометрии рассеяния назад на тройном спектрометре комбинационного рассеяния Horiba Jobin Yvon T64000 с помощью охлаждаемой жидким азотом CCD матрицы в режиме вычитания дисперсии. В качестве источника возбуждения использовался лазер Spectra Physics DPSS Excelsior с длиной волны  $\lambda = 532$  нм и мощностью 0,5 МВт на образце. Падающий лазерный луч фокусировали на образец 50-кратным объективом Olympus LMPlanFl с числовой апертурой (NA) 0,75. Рассеянный свет собирался этим же объективом в геометрии обратного рассеяния. Показатель I(D)/I(G) – это отношение интенсивностей пиков D и G в КР-спектрах наполнителей, характеризующее степень дефектности [16].

Электропроводящие свойства образцов материала были определены по ГОСТ 20214–74 при постоянном напряжении. Предварительно на образец прямоугольной формы с двух сторон были вы-

ложены медные пластины, которые служили электродами. Определение электросопротивления образцов материала осуществляли с использованием цифрового мультиметра APPA 80. Расчет удельного объемного электросопротивления ( $\rho_v$ ) произведен по формуле:

$$\rho_v = R_{изм} \frac{S}{l}, \quad (1)$$

где  $S$  – поперечное сечение образца, м<sup>2</sup>;  $l$  – расстояние между электродами, м.

Частицы МУНТ состоят из нескольких графеновых слоев (табл. 1) и имеют диаметр от 8 до 15 нм, диаметр ОУНТ составляет не более 2 нм. Особенность геометрических характеристик УНТ обуславливает возможность создания ПКМ с высокими значениями электропроводности.

Однако вследствие большой удельной поверхности ( $S_{BET}$ ) нанотрубки склонны к образованию агломератов и неравномерному распределению в полимере, а графеновая поверхность УНТ может образовывать только слабые Ван-дер-Ваальсовы связи с полимерной матрицей. Поэтому обычно адгезия полимера к УНТ невысокая. При этом нанотрубки теряют большую часть своей активности [17].

В работах [18, 19] отмечено, что высокая удельная поверхность УНТ обеспечивает эффективное перераспределение нагрузки по матрице композита при малых концентрациях нанонаполнителя и затрудняет разрушение исходных агломератов. Кроме того, нанометровые частицы в низкой концентрации, в отличие от микро- и более крупных включений, не являются концентраторами напряжений, что способствует существенному повышению механических свойств нанокомпозитов.

Среди выбранных электропроводящих углеродных добавок ОУНТ обладает самой высокой  $S_{BET}$ . Оба типа УНТ, с учетом их достаточно высокой  $S_{BET}$ , будут обладать склонностью к агломерированию в полимере. Согласно полученным данным, представленным на рис. 1, материалы с ОУНТ имеют преимущественно микро- и мезопористую структуру.



Рис. 1. Распределение пор по размерам (по изотерме десорбции) образцов углеродных наноструктур (I – микропоры, II – мезопоры, III – макропоры).

Распределение пор по размерам показывает, что в материалах, имеющих в своем составе МУНТ, наблюдается значительное количество мезо- и макропор.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения углеродных наноструктур с увеличением 50,0 к. УНТ представляют собой сплетенные в жгуты структуры (рис. 2а). На рис. 2б также визуализируются жгуты МУНТ, однако их количество существенно меньше, и их основная часть представлена более короткими наноструктурами в сравнении с ОУНТ.

Основным идентификатором определения УНТ является наличие двух КР-полос: полосы, соответствующие С–С решеточным колебаниям симметрии E<sub>2g</sub> (1585 см<sup>-1</sup>) и 2D полосе двухфононного рассеяния с частотным положением вблизи 2700 см<sup>-1</sup> [20, 21]. На КР-спектрах наполнителей ОУНТ и МУНТ идентифицированы D-, G- и 2D-полосы, расположенные при 1365, 1580 и 2720 см<sup>-1</sup> (рис. 3).

Соотношение интенсивностей D- и G-полос, характеризующее степень дефектности УНТ, различно. Для МУНТ оно практически в два раза выше, чем для ОУНТ, что указывает на большее количество дефектов в них. При этом полученные значения отношения I(D)/I(G) для МУНТ (0,97) близки к данным, опубликованным в работе [15], что подтверждает сопоставимость наших результатов.

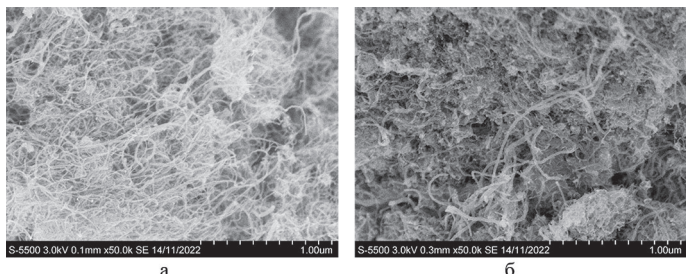


Рис. 2. СЭМ-изображения исходных углеродных наноструктур с увеличением 50,0 к: а – ОУНТ, б – МУНТ.

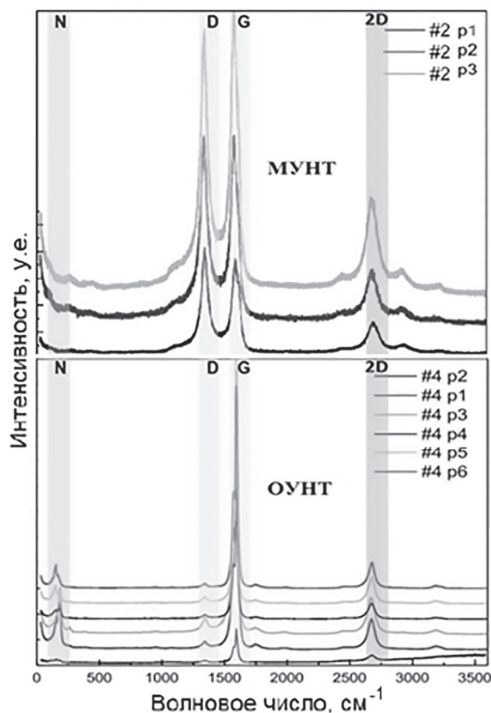


Рис. 3. КР-спектры двух типов УНТ.

Технология изготовления полимерного нанокомпозита значительно зависит от реологических свойств композиции полимера с наполнителем, т.к. они часто определяют метод переработки наноматериала. Вязкость композиции также имеет значение для иницирования процесса кавитации при ультразвуковой обработке изготавливаемой композиции. Равномерно распределенные наноструктуры и их агломераты могут образовывать перколяционную сеть и препятствовать седиментации. Поэтому вязкость как характеристика материала влияет на выбор метода переработки полимерного композита для получения функционального изделия. Введение нанотрубок в полимерную матрицу ПДМС приводит к изменению её надмолекулярной структуры – у макромолекул полимера ограничивается свобода конформационного движения, что проявляется в увеличении вязкости. И чем выше площадь поверхности наночастиц, тем сильнее выражен этот эффект.

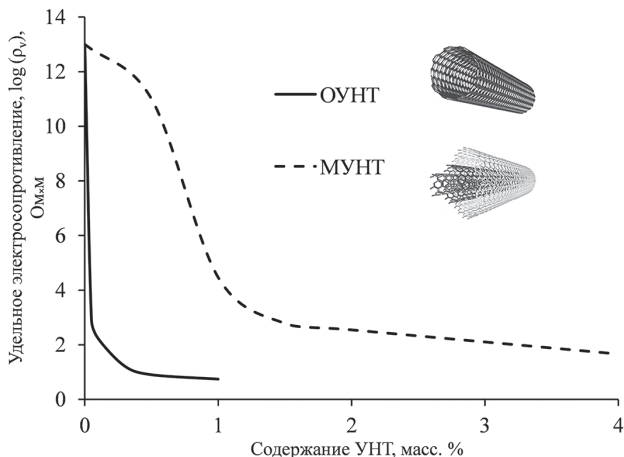


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления от содержания УНТ разного типа.

Для ПДМС с ОУНТ порог перколяции находится в интервале от 0,05 до 0,3 масс.%, для ПДМС с МУНТ – от 1 до 1,5 масс.% (рис. 4). Высокое аспектное соотношение ОУНТ оказывает положительное влияние на формирование протяжённой сети УНТ. Поэтому добавление всего 0,05 масс.% ОУНТ приводит к созданию электропроводящего материала с электросопротивлением  $\rho_v$ , равным около 800 Ом·м.

Вязкость исходного ПДМС составляла 0,8 Па·с. Концентрации однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в ПДМС варьировались в диапазоне от 0,03 до 1 масс.% (рис. 5). Следует отметить, что при превышении содержания ОУНТ свыше 1 масс.% наблюдается значительное повышение вязкости композиции – примерно до 16 Па·с. Это может существенно затруднить процессы последующей переработки композита ПДМС/ОУНТ и ограничивает применимость методов формирования образцов с такими реологическими характеристиками.

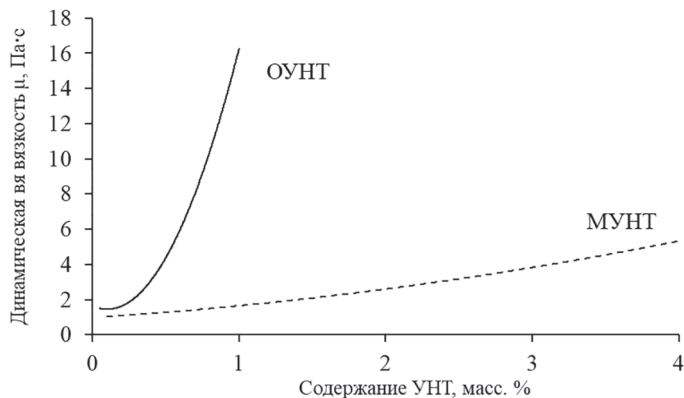


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости композиции от содержания углеродных наноструктур.

Порог перколяции для частиц МУНТ достигается при более высоких концентрациях, что обусловлено их морфологическими особенностями и меньшей удельной поверхностью по сравнению с ОУНТ. В связи с этим концентрации МУНТ в полимерной матрице были выбраны в диапазоне от 0,5 до 4 масс.%. Установлено, что динамическая вязкость композиций ПДМС/МУНТ изменяется от 1,3 до 5,3 Па·с (рис. 5).

Экспериментальные данные демонстрируют (рис. 5), что введение 1 масс.% однослойных нанотрубок приводит к увеличению вязкости полимерной композиции примерно в 20 раз по сравнению с исходным ПДМС.

Динамическая вязкость композитов ПДМС с углеродными наноструктурами (рис. 5) существенно зависит от концентрации наполнителя: для ПДМС/ОУНТ она находится в интервале от 1,5 до 16 Па·с, тогда как для ПДМС/МУНТ – от 1,3 до 5,3 Па·с.

Механизм данного явления связан с тем, что наночастицы выступают в роли дополнительных физических узлов в надмолекулярной структуре ПДМС, обеспечивающих формирование более плотной сетчатой структуры и, как следствие, увеличение вязкости системы «полимер + наполнитель». Таким образом, высокая удельная поверхность и морфология однослойных нанотрубок способствуют более интенсивному взаимодействию с полимерной матрицей и значительному изменению реологических свойств композита по сравнению с многослойными нанотрубками.

*Заключение*

Одно- и многослойные нанотрубки оказывают влияние на организацию надмолекулярной структуры полимера, но, благодаря разной морфологии и степени агрегации, их влияние отличается по интенсивности и характеру. Введение углеродных наночастиц существенно меняет реологические свойства системы «полимер + наполнитель» и возможности переработки полимерной композиции с УНТ. Вязкость нанокомпозитов с многослойными углеродными нанотрубками позволяет использовать различные методы переработки для изготовления образцов с удельным сопротивлением около  $10^3$  Ом·м при концентрациях наполнителя около 1,5 масс.% и выше.

Полимерные композиты, содержащие однослойные углеродные нанотрубки, способны обеспечивать заданную электропроводность

при более низких концентрациях (около 0,1 масс.%). Однако для получения высоких значений электропроводности в изделиях с однослойными нанотрубками необходимо снизить вязкость материала в процессе формования, поскольку высокая вязкость ограничивает технологические возможности и качество переработки.

При разработке электропроводящих композитов на основе ПДМС и углеродных наноструктур необходимо тщательно подбирать тип и концентрацию нанотрубок, исходя из баланса между требуемыми эксплуатационными свойствами и технологичностью переработки. ОУНТ обеспечивают более выраженное изменение вязкости ПКМ, но требуют более строгого контроля рецептуры и ограничивают количество методов формования. ОУНТ обладают большей площадью удельной поверхности и большей длиной по сравнению с МУНТ, что, вероятно, способствует формированию более развитой трёхмерной сетки физических связей между нанотрубками и макромолекулами ПДМС.

### Литература

1. Сорокин А.Е., Сагомонова В.А., Петрова А.П., Соловьянчик Л.В. Технологии получения полимерных композиционных материалов на основе термопластичной матрицы (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №3(97). С. 78–86. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-78-86.
2. Yin F., et al. Stretchable, highly durable ternary nanocomposite strain sensor for structural health monitoring of flexible aircraft // Sensors. 2017. Vol. 17. P. 2677. DOI: 10.3390/s17112677.
3. Ryu C., et al. Measurement of pulsating flow using a self-attachable flexible strain sensor based on adhesive PDMS and CNT // Chemosensors. 2022. Vol. 10, N5. P. 187. DOI: 10.3390/chemosensors10050187.
4. Voronina S., et al. The influence of the carbon nanofiller in the PDMS-based composites on the strain resistive effect // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2025. P. 1–12. DOI: 10.1080/1536383X.2025.2454397.
5. Miranda I., et al. Properties and applications of PDMS for biomedical engineering: A review // Journal of functional biomaterials. 2021. T. 13, N1. P. 2. DOI: 10.3390/jfb13010002.
6. Prusty R.K., et al. CNT/polymer interface in polymeric composites and its sensitivity study at different environments // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. Vol. 240. P. 77–106. DOI: 10.1016/j.cis.2016.12.008.
7. Анпилогова В.С., Ней З.Л., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Николаева Н.Ю., Крылов А.В. Реологические и физико-механические характеристики нанокомпозитов полиэтилена низкого давления // Пластические массы. 2017. №3–4. С. 19–21. DOI: 10.35164/0554-2901-2017-3-4-19-21.
8. Moskalyuk O.A., Tsobkallo E.S., Yudin V.E., et al. Mechanical and conducting properties of polypropylene fibers filled with carbon nanotubes with functionalized surface // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 85, N6. P. 957–962. DOI: 10.1134/S1070427212050213.
9. Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т., Дадашева Э.В. Электропроводящие нанокомпозиты на основе полиэтилена высокой плотности и различных типов углеродсодержащих наполнителей // Пластические массы. 2023. №5–6. С. 53–56. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-53-56.
10. Sulym I., Terpilowski K., Goncharuk O., et al. Electrical characteristics and surface topography of elastomeric nanocomposites based on multiwalled carbon nanotubes and poly(dimethylsiloxane) // 2024 IEEE 5th International Conference on Dielectrics (ICD). 12 August 2024. Toulouse, France. P. 1–4. DOI: 10.1109/ICD59037.2024.10613199.
11. Нагорная Я.А., Трофимов Д.А., Шалунов С.И. [и др.]. Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Лапроксидами и Лапролатом // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №7. С. 21–27. DOI 10.31044/1813-7008-2020-0-7-21-27. EDN VWXLHN.
12. Селькин В.П., Григорьев Ф.А., Карсакова М.В., Копылов С.В. Влияние введения одностенных углеродных нанотрубок на электрические и механические характеристики сополимера тетрафторэтилена с этиленом // Пластические массы. 2023. №7–8. С. 44–46. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-44-46.
13. Семенуха О.В., Воронина С.Ю., Воронин И.А. Влияние технологических параметров на свойства электропроводящих материалов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2024. Т. 70, №6. С. 45–50. DOI: 10.46418/0021-3489\_2024\_70\_06\_08.
14. Бульгчев Н.А. Получение наноразмерных материалов в плазменных разрядах и ультразвуковой кавитации // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59, №4. С. 600–633. DOI: 10.31857/S0040364421040074.
15. Новикова С.А., Парфенов В.А., Зайцева Ю.Н. Золь-гель синтез и адсорбционные свойства мезопористого силиката с меркаптогруппами // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2018. №4. С. 518–530. DOI: 10.17516/1998-2836-0096.
16. Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Орлова Н.В., Кондрашов С.В. Окисление многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. №2. С. 323–333. DOI: 10.17277/vestnik.2016.02. pp.323–333.
17. Гуляев Г.М., Каблов Е.Н., Алексакин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. №1. С. 5–11. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-10-10.
18. Merkulova Y.I., Kondrashov S.V., D'yachkova T. P., et al. Effect of carbon nanotubes dispersed in binder on properties of epoxy nanocomposite // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. Vol. 88, N11. P. 1848–1854. DOI: 10.1134/S10704272150110166.
19. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. Эпоксидные нанокомпозиты // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. №6. С. 485–522. DOI: 10.7868/S2308112017060049.
20. Миронов Ю.М. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния для исследований полимерных композиционных материалов // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2012. №7. С. 4. DOI: 10.7463/0712.0431524.
21. Biswas S., et al. Does the type of polymer and carbon nanotube structure control the electromagnetic shielding in melt-mixed polymer nanocomposites // Journal of Composites Science. 2020. N1. P. 9. DOI: 10.3390/jcs4010009.