

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 549:54.055

DOI: 10.18503/1995-2732-2024-22-4-134-143



СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПО СВЧ-И CVD-ТЕХНОЛОГИИ

Щегольков А.В.¹, Щегольков А.В.², Земцова Н.В.¹, Никулин П.Н.¹

¹ Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

² Московский политехнический университет, Москва, Россия

Аннотация. В статье представлен анализ кремнийорганических эластомеров, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) с металлизированной поверхностью, которые были синтезированы СВЧ-методом, и МУНТ, полученными по CVD-технологии. Анализировалось влияние металлизации поверхности МУНТ на электро- и теплофизические параметры. Полученные данные показали термостабильность исследуемых образцов при воздействии переменного электрического напряжения, обусловленную устойчивостью образованной структуры к электрическому току. Следует отметить, что для всех образцов характерно наличие эффекта саморегуляции температуры, выраженной в снижении мощности тепловыделения при повышении температуры до 40°C. Установлено улучшение распределения температурного поля для нагревательного элемента на основе кремнийорганического эластомера, содержащего МУНТ с модификацией поверхности. Для МУНТ без модификации поверхности при температуре окружающей среды –40°C на 50-м цикле нагревательный элемент работал на удельной электрической мощности, равной 1,1 кВт/м², а на 100-м цикле происходило ухудшение структурных свойств проводящего наполнителя и, как следствие, снижение удельной мощности до 0,3 кВт/м². В то же время металлизация МУНТ позволила повысить мощность нагревательного элемента на 27%, обусловленное увеличением электропроводности вследствие большей площади металлического контакта между отдельными МУНТ, и при этом снизить интенсивность деградации токопроводящих структур после 100-го цикла и выше. Тем самым повысив термостабильность полимерного композита, работающего на переменном электрическом напряжении. При равной концентрации МУНТ в эластомерах, для металлизированных МУНТ наблюдаются значительно лучшие электро- и теплофизические характеристики, что связано с улучшением процессов теплопереноса при одновременном улучшении электропроводности.

Ключевые слова: катализатор, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), кремнийорганический эластомер, металлизация поверхности, температурное поле, СВЧ-синтез, CVD-метод

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

© Щегольков А.В., Щегольков А.В., Земцова Н.В., Никулин П.Н., 2024

Для цитирования

Сравнительный анализ кремнийорганических эластомеров, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, полученными по СВЧ- и CVD-технологии / Щегольков А.В., Щегольков А.В., Земцова Н.В., Никулин П.Н. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2024. Т. 22. №4. С. 134-143. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2024-22-4-134-143>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

COMPARATIVE ANALYSIS OF ORGANOSILICON ELASTOMERS MODIFIED WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES PRODUCED BY MICROWAVE AND CVD-TECHNOLOGY

Shchegolkov A.V.¹, Shchegolkov A.V.², Zemtsova N.V.¹, Nikulin P.N.¹

¹ Tambov State Technical University, Tambov, Russia

² Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

Abstract. The paper presents an analysis of organosilicon elastomers modified by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with metallised surface, which were synthesised by microwave, and MWCNTs obtained by CVD-technology. The effect of the metallisation of the MWCNT surface on the electrical and thermophysical parameters was analysed. The obtained data showed the thermal stability of the studied samples under the influence of alternating electric voltage due to the stability of the formed structure to electric current. It should be noted that all samples are characterised by the presence of the effect of temperature self-regulation, expressed in a decrease in the power of heat release when the temperature rises to 40°C. Improvement of temperature field distribution for heating element on the basis of organosilicon elastomer containing MWCNTs with surface modification has been established. For MWCNTs without surface modification at ambient temperature -40°C at the 50th cycle the heating element worked at specific electric power equal to 1.1 kW/m², and at the 100th cycle there was deterioration of structural properties of conductive filler and, as a consequence, decrease of specific power to 0.3 kW/m². At the same time, the metallisation of MWCNTs allowed to increase the power of the heating element by 27%, caused by the increase of electrical conductivity, due to the larger area of metallic contact between separate MWCNTs, and at the same time to reduce the intensity of degradation of conductive structures after the 100th cycle and more, and thus, to increase the thermal stability of the polymer composite operating at alternating electric voltage. At equal concentration of MWCNTs in elastomers, for metallised MWCNTs much better electrical and thermophysical characteristics are observed, which is connected with improvement of heat transfer processes with simultaneous improvement of electrical conductivity.

Keywords: catalyst, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), organosilicon elastomer, surface metallization, temperature field, microwave synthesis, CVD method

The research was carried out with the support of RSF (No. 24-29-00855). Available at: <https://rscf.ru/project/24-29-00855/>.

For citation

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Zemtsova N.V., Nikulin P.N. Comparative Analysis Of Organosilicon Elastomers Modified With Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced By Microwave And Cvd-Technology. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2024, vol. 22, no. 4, pp. 134-143. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2024-22-4-134-143>

Введение

Развитие полимерных технологий в различных сферах жизнедеятельности человека определяет спрос на функциональные, умные, гибкие, лёгкие и доступные материалы [1]. К таким материалам относят органические – полимеры, которые имеют существенные преимущества по сравнению с неорганическими (традиционными) материалами, к которым относятся металлы, керамику и их производные. Среди полимеров выделяют композиты или полимеры, полученные путем наполнения полимерной матрицы модифицирующей добавкой, которая обладает особыми физическими (механические, электрические и тепловые) свойствами, придавая тем самым полимеру новые функциональные свойства. Такие материалы имеют широкий спектр применения [1]. Полимеры обладают такими функциональными и эксплуатационными свойствами, как гибкость, низкая плотность,

высокая износостойкость, простота обработки, гидрофобность, некоторые из них огнестойкие и ударопрочные, что позволяет использовать их в машиностроении и других отраслях промышленности [2-5].

Синтез различных полимеров получил широкое распространение, а в некоторых случаях синтетические материалы способны заменить традиционные. Однако всё ещё существуют проблемы, связанные с эксплуатацией полимеров, которые обусловлены их структурными особенностями, ограничивающими их применение. Невысокие механические, термические и электрические свойства в значительной мере уменьшают их применение в различных технологических приложениях. В то же время полимерные композиты обладают улучшенными свойствами по сравнению с обычными полимерами. Наиболее востребованы электропроводящие полимерные композиты с дисперсными токопроводящими наполнителями [6]. Так называемые электропроводящие композиты имеют

большой потенциал применения [7, 8], в частности в области электронагрева с применением электроматериалов с низкими коррозионными и антистатическими свойствами [9].

Смарт-полимеры – это материалы, которые имеют одно или несколько функциональных свойств, способных изменять своё собственное состояние в результате изменения окружающих условий или режимов эксплуатации материала. Эти материалы представляют собой полимерные композиты, полученные в результате структурной модификации с помощью дисперсных наполнителей [10]. Смарт-полимеры могут содержать различные наполнители, например оптическое волокно, которое позволяет контролировать изменение структурных свойств в процессе механического воздействия [11]. В качестве проводящих наполнителей используются углеродные нанотрубки (УНТ) [12, 13]. Полимерные композиты, которые содержат комбинированные или гибридные токопроводящие наполнители имеют практическое значение, и технологии их применения открывают новые направления в развитии «умных» материалов [14].

Включение наночастиц (НЧ) железа (Fe) в структуру УНТ, используемых в качестве гибридного наполнителя CNT@Fe-C, позволяет значительно улучшить электро- и теплофизические свойства многих полимеров [15]. В [16] представлен метод конденсации инертного газа (IGC), используемый для получения магнитных нанокластеров Fe на МУНТ в качестве подложки. Для сравнения такие же кластеры были нанесены на кремниевые подложки. В работе для осаждения частиц Fe на подложки, выращенных методом IGC, была использована простая техника испарения. При этом авторами было установлено взаимодействие между нанокластерами Fe и МУНТ с кремниевыми подложками и связанные с ним изменения химического, электронного и магнитного состояний, вызванных данными нанокластерами.

Наночастицы оксида железа (Fe_3O_4) со средними размерами 6 и 10 нм были синтезированы методом химического соосаждения из растворов $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. После чего их обрабатывали ультразвуком в HNO_3 . Затем окисленные МУНТ обрабатывались в растворе (вода/этанол=1:1 по объему) для декорирования. Массовое содержание Fe_3O_4 в композитах составило 26,6 и 29,3% для частиц размером 6 и 10 нм соответственно [17]. В качестве наполнителя могут быть использованы более сложные материалы, состоящие из наночастиц оксида железа и серебра, декорированные аминомодифицированными многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ- $NH_2/Fe_3O_4/AgNP$) [18].

В [19] разработали простой, универсальный и эффективный метод функционализации УНТ другими наночастицами (полупроводниковыми, электрическими, бионаночастицами и т.д.) путем ковалентного взаимодействия. В работе была продемонстрирована общая методология ковалентного прикрепления на-

ночастиц магнетита к углеродным нанотрубкам. В [20] УНТ с инкапсулированными частицами железа (Pod-Fe) использовались в качестве четкоопределенной модели для изучения электронного взаимодействия между углеродными оболочками и частицами железа с помощью сканирующей трансмиссионной рентгеновской микроскопии (STXM).

В [21] УНТ синтезировали в один этап с использованием модифицированного метода химического осаждения из паровой фазы (CVD). Полученные углеродные нанотрубки имеют многостенную структуру, напоминающую бамбук. Они имеют средний диаметр 40 нм и внутренние полости диаметром 20 нм. Магнитные наночастицы прочно прикреплены к нанотрубкам и имеют средний диаметр 15 нм с закругленными краями. Существует также метод получения УНТ, декорированных частицами железа с помощью СВЧ-синтеза [22].

Следует отметить, что физико-химические свойства металлы/углеродных нанокомпозитов отличаются от металлических НЧ и углеродных наноматериалов. В работах [23, 24] отмечена физико-химическая активность металлы/углеродных нанокомпозитов для модификации материалов, что может быть связано с явлениями в надмолекулярной структуре полимеров.

Наибольшее распространение получили технологии синтеза металлы/углеродных наноструктур, при которых металл располагается во внутренней полости МУНТ, что снижает эффективность таких материалов, так как не задействуются функциональные возможности НЧ металла [25, 26]. Оптимальным вариантом является использование таких технологических приемов синтеза, которые откроют возможность расположения НЧ металла на поверхности МУНТ, что позволит улучшить эффективность теплоотвода в режимах интенсивных токовых нагрузок (при более высоком электрическом напряжении) и повысить механическую прочность МУНТ, а также сформирует возможность управления распределения магнитным полем в массе композитного полимера (до полимеризации).

При этом Fe и ряд его оксидных форм обладают принципиальными преимуществами (физико-химическими характеристиками) по сравнению с другими металлами, связанными с термической устойчивостью [27] и механической прочностью. В случае использования электронагревателей на основе МУНТ ключевое значение приобретает термическая устойчивость, так как на наноуровне наблюдается существенное повышение температур, связанное с джоулевыми тепловыделениями, а также активным туннелированием электронов.

Исследования металлы/углеродных и в частности железо/углеродных нанокомпозитов позволит сформировать основы для разработки интеллектуальных материалов нового поколения, что существенно повысит эффективность применяемых функциональных полимерных композитов в сфере электронагрева.

Цель работы: исследовать электрофизические свойства кремнийорганического эластомера, модифицированного углеродными нанотрубками с металлизированной и неметаллизированной поверхностью.

Задачи:

1. Получение композитов на основе кремнийорганических эластомеров, содержащих металлизированные и неметаллизированные МУНТ.

2. Исследование электротепловых зависимостей от содержания МУНТ в процессе электронагрева.

3. Исследование температурного поля полимерных композитов, модифицированных МУНТ, а также металлизированных МУНТ.

4. Проведение сравнительного анализа МУНТ с металлизированной и неметаллизированной поверхностью, используемых в качестве наполнителей для кремнийорганических эластомеров.

Материалы и методы исследования

Синтез МУНТ СВЧ-методом. 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 меха-ноактивации в аппарате вихревого слоя (ABC) в течение 20 с для получения развитой поверхности и лучшего контакта смеси. Другим видом МУНТ были синтезированные на катализаторах $Co-Mo/Al_2O_3-MgO$ по CVD-технологии [28].

Синтез МУНТ CVD-методом. Для синтеза МУНТ был использован CVD-метод (Chemical vapor deposition (химическое осаждение из газовой фазы)) [29]. Процесс синтеза МУНТ производился в реакторе периодического действия в течение 40 мин при температуре $650^{\circ}C$ с помощью трех разных каталитических систем: $Co-Mo/Al_2O_3-MgO$ (УНТ 4); $Fe-Co/2,1Al_2O_3$ и $Fe-0,7Co/2,1Al_2O_3$. В качестве углерод-содержащего сырья использовали пропан-бутановую смесь.

Методы исследования структуры и морфологии. 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 $100\times$ с $NA = 0,7$, полупроводниковый лазер ($\lambda = 532$ нм, мощность возбуждения около 50 МВт).

Методика получения образца кремнийорганического эластомера с МУНТ. В качестве полимерной матрицы был использован эластомер – кремнийорганический компаунд (силикон) Silagerm 8030 (двуокомпонентный с фазой А и В, ООО «ЭЛЕМЕНТ 14», Москва, Россия). Компонент А и МУНТ перемешивали с помощью механической мешалки WiseStir HT 120DX (Корея) на скорости 300 об/мин в течение 5 мин. В получен-

ную смесь добавляли второй компонент В, инициирующий полимеризацию, с последующим перемешиванием в течение 2 мин при комнатной температуре. 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).

Ультразвуковой диспергатор UP400 St (Hielscher Ultrasonics GmbH, Берлин, Германия) был использован для распределения МУНТ в кремнийорганическом компаунде Silagerm 8030 в жидком состоянии с целью уменьшения количества агломератов и агрегатов отдельных МУНТ.

Основные этапы изготовления полимерного композита:

– перемешивание компонентов кремнийорганического компаунда А и В в соотношении $A/B=1/1$;

– массовая концентрация рассчитывалась по отношению к массе кремнийорганического компаунда ($A+B$);

– полимеризация кремнийорганического компаунда с МУНТ производилась при температуре $85 \pm 5^{\circ}C$ в вакуумной сушильной установке в течение 5 ч.

В этом случае рабочий прототип нагревательного элемента был изготовлен путем механического нанесения полимерной матрицы на поверхность фольгированного электрода. Для контроля толщины активного слоя использовались металлические ограничители. Полученный электронагревательный элемент покрывали стеклом для равномерного распределения полимерной матрицы и для лучшего контакта между фольгированными электродами. Затем к фольгированным электродам присоединяли провода (при помощи специальной пайки), а открытую поверхность алюминиевого электрода изолировали. Питание и регулирование мощности осуществлялось с помощью программируемого БП ATN 1351 (ООО «Эликс», г. Москва, Россия) с диапазоном регулирования от 0 до 300 В в режиме пульсирующего потенциала.

Бесконтактный метод измерения температуры полимерных композитов. Бесконтактный метод измерения температуры полимерных композитов осуществлялся с использованием тепловизора «Testo-875-1» и оптической линзы $32\times23^{\circ}$ (SE & Co. KGaA, Testo, Ленцкирх, Германия). Температуру полимерных композитов измеряли двухканальным термометром «Testo 992» (SE & Co. KGaA, Testo, Lenzkirch, Германия), при этом определяли температуру поверхности, и на основании полученных данных производили сравнение с температурой, полученной тепловизором. После чего подбирали коэффициент излучения поверхности, используемый для дальнейших измерений. Для анализа и обработки тепловизионных снимков была использована программа IRSof в 5.0 SP1 (SE & Co. KGaA, Testo, Ленцкирх, Германия).

Методика исследования электропроводности. Электрическое сопротивление композитов определялось тераомметром Е6-13А (Эстония) и мультимет-

ром UNI-T UT71E (Китай). Измеренные значения сопротивления R пересчитывали по известной зависимости электропроводности σ от геометрических размеров композита:

$$\sigma = \frac{h}{S \cdot R},$$

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

Измерения зависимости теплопроводности эластомеров с МУНТ производились с помощью прибора ИИС НК ТФСМ (Россия, Тамбов).

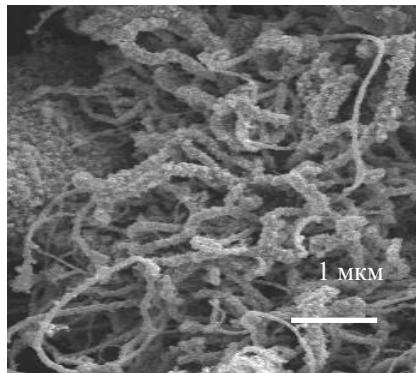
Полученные результаты и их обсуждение

Структура МУНТ и электротехнические параметры эластомеров. СЭМ-изображения синтезированных МУНТ по СВЧ- и CVD-технологии приведены на рис. 1. На рис. 1, б представлена морфология МУНТ, синтезированных на катализаторах Co-Mo/Al₂O₃-MgO. Анализ морфологии полученных МУНТ (рис. 1, а) показывает, что эти нанотрубки имеют диаметр ~ 40-60 нм и покрыты Fe. На рис. 1, б показаны МУНТ с удлиненным нитевидным образо-

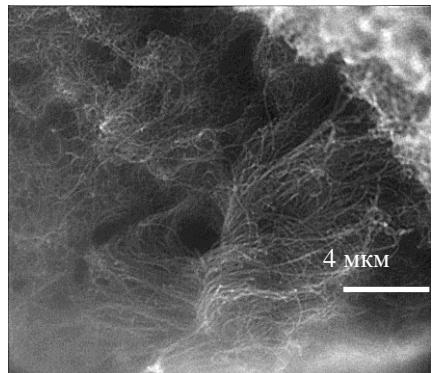
ванием диаметром 15-20 нм, длиной более 2 мкм и самопредставленной морфологией.

На рис. 2 показано распределение МУНТ по размерам без металлизации и с металлизацией. Согласно анализу данных (рис. 2, а), полученных по методу динамического рассеяния света, МУНТ в диапазоне до 22 мкм занимают частицы размером 6,2 мкм, причем наибольшую интенсивность дают частицы размером 2,5 мкм. При этом 99% интенсивности рассеянного излучения регистрируется частицами размером до 16 мкм, а 90% общей детектируемой интенсивности приходится на частицы размером до 5,7 мкм. Для металлизированных МУНТ имеется место увеличенная агломерация (см. рис. 2, б), при которой наибольшую интенсивность 99% дают частицы размером < 6964,4 нм, а частицы размером < 3815,6 нм – 25%.

Электро- и теплофизические исследования эластомеров с МУНТ. Испытание электротепловой стойкости наполнителя к электрическому напряжению 220 В проводилось в сравнении с полимерными композитами, наполненными МУНТ и МУНТ с металлизацией. На рис. 3 показана температурная зависимость мощности в диапазоне от -40 до 40°C с повторением циклов включения/выключения, равным 50 и 100 циклов соответственно.



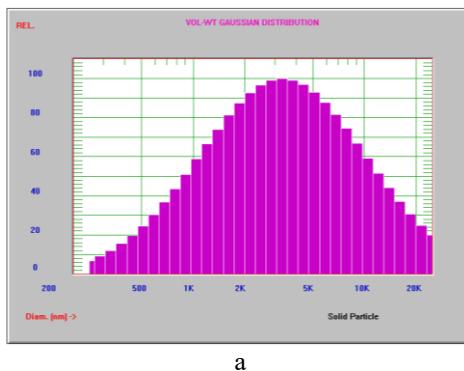
а



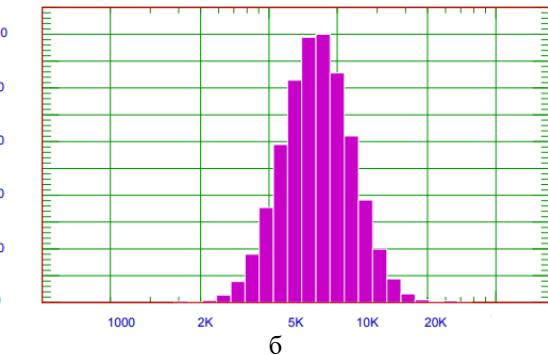
б

Рис. 1. Морфология МУНТ: а – синтезированные по СВЧ-технологии; б – синтезированные CVD-методом на катализаторах Co-Mo/Al₂O₃-MgO

Fig. 1. Morphology of MWCNTs: a is synthesised by microwave technology; b is synthesised by CVD method on Co-Mo/Al₂O₃-MgO catalysts



а



б

Рис. 2. Распределение МУНТ по размерам: а – без металлизации; б – с металлизацией

Fig. 2. Distribution of MWCNTs by size: a is MWCNTs without metallization; b is MWCNTs with metallisation

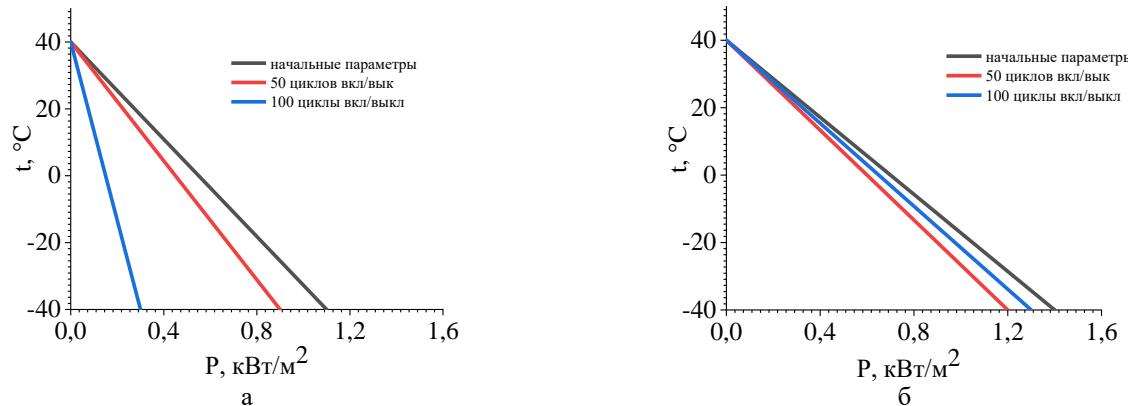


Рис. 3. Удельная тепловая мощность: а – полимерный композит с МУНТ; б – полимерный композит с металлизированными МУНТ

Fig. 3. Specific heat capacity: a is polymer composite with MWCNTs; b is polymer composite with metallised MWCNTs

Согласно **рис. 3, а**, повторное включение/выключение в течение 50 и 100 циклов приводит к ухудшению свойств полимерного композита с $1,1 \text{ кВт/м}^2$ (при -40°C) и, как следствие, снижению мощности до $0,3 \text{ кВт/м}^2$ (при -40°C) после 100 циклов включения/выключения. В то же время добавление МУНТ (**рис. 3, б**) позволяет увеличить мощность на $1,4 \text{ кВт/м}^2$ (при -40°C) и снизить интенсивность деградации токопроводящих структур после 100 циклов включения/выключения до $1,2 \text{ кВт/м}^2$. Следует отметить, что для всех образцов характерно наличие эффекта саморегуляции температуры, выраженной в снижении мощно-

сти тепловыделения при повышении температуры до $+40^\circ\text{C}$, при которой нагреватель на основе эластомера полностью отключается, что проявляется в снижении потребления электрической энергии. Исследование температурного поля полимерных композитов при напряжении 220 В представлено на **рис. 4**. При этом следует отметить, что динамика изменения температурного поля для различных интервалов времени, при которых происходило тепловыделение, соответствовала 40, 60 и 80 с для композитов с МУНТ без металлизации (**рис. 4, а-в**) и с металлизацией поверхности МУНТ (**рис. 4, г-е**).

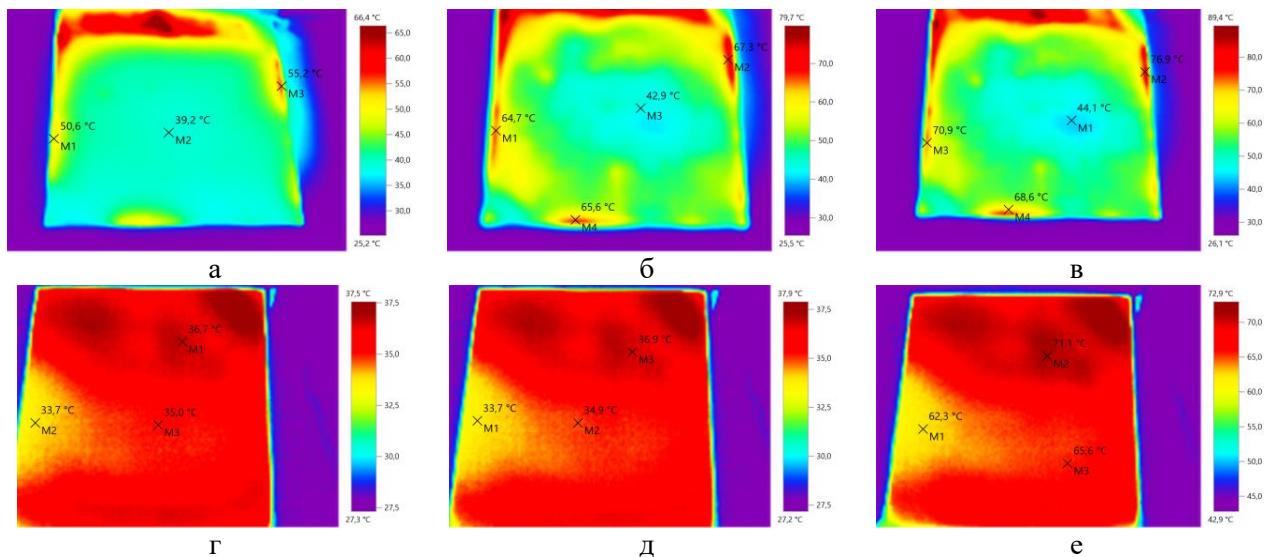


Рис. 4. Термограммы образцов: а – эластомеры с МУНТ (40 с); б – эластомер с МУНТ (60 с); в – эластомер с МУНТ (80 с); г – эластомеры с МУНТ (СВЧ) (40 с); д – эластомер с МУНТ (СВЧ) (60 с); е – эластомер с МУНТ (СВЧ) (80 с)

Fig. 4. Thermograms of samples: a is elastomers with MWCNTs (40 s); б is elastomer with MWCNTs (60 s); в is elastomer with MWCNTs (80 s); г is elastomers with MWCNTs (Microwave) (40 s); д is elastomer with MWCNTs (Microwave) (60 s); е is elastomer with MWCNTs (Microwave) (80 s)

Согласно **рис. 4, а-в**, для композита с МУНТ характерна локальная неравномерность распределения значений температурного поля, которая сопровождается изменением градиента температур по всему объёму и, соответственно, деградацией токопроводящих структур на основе МУНТ. Максимальная температура в этом случае достигала значения 89,2°C, а минимальная 44,1°C. Для композита с МУНТ на **рис. 4, г-е** представлено температурное поле с меньшим отклонением на поверхности. Эти нагревательные элементы имели максимальную температуру 72,9°C (минимальную 62,3°C). Таким образом, исходя из полученной термограммы (см. **рис. 4**), следует, что осуществление улучшенного теплоотвода в структуре кремнийорганического эластомера, заполненного МУНТ с металлизированной поверхностью, возникает из стабилизации температурного режима и, соответственно, улучшения теплового потока. В **таблице** представлены данные сравнения электро- и теплофизических свойств композитов, содержащих МУНТ, которые были синтезированы по CVD- и СВЧ-технологии.

Таблица. Электро- и теплофизические свойства композитов

Table. Electrical and thermophysical properties of composites

Тип МУНТ	CVD	СВЧ
Массовая концентрация МУНТ в эластомере, %	5	5
Теплопроводность λ , Вт/(м·°C)	0,19	0,34
Температуропроводность a , м ² /с	1,05 ⁻⁷	1,8 ⁻⁷
Электропроводность σ , См	0,01	0,12

При равной концентрации МУНТ в эластомерах (5 мас.-%), для металлизированных МУНТ наблюдаются значительно лучшие электро- и теплофизические характеристики (см. **таблицу**), что связано с улучшением процессов теплопереноса за счет улучшения теплопроводности (с 0,19 до 0,34 Вт/(м·°C)) при одновременном улучшении электропроводности (с 0,01 до 0,12 См).

Выводы

1. Получены полимерные композиты на основе кремнийорганического силикона, модифицированного металлизированными МУНТ. Следует отметить, что для всех образцов характерно наличие эффекта саморегуляции температуры, выраженной в снижении мощности тепловыделения при повышении температуры до +40°C.

2. Установлено, что повторное включение/выключение эластомера с МУНТ на 50 и 100 циклов приводило к ухудшению свойств проводящего эластомера от доступной мощности 1,1 кВт/м² (-40°C) и, как следствие, снижению мощности до 0,3 кВт/м² (-40°C) после 100 циклов включения/выключения. При этом добавка МУНТ с металлизацией позволяет увеличить

мощность до 1,4 кВт/м² (27%) и снизить интенсивность деградации токопроводящих структур после 100 циклов включения/выключения до 1,2 кВт/м² при -40°C, что связано с улучшением процессов теплопереноса за счет улучшения теплопроводности (с 0,19 до 0,34 Вт/(м·°C)) при одновременном улучшении электропроводности (с 0,01 до 0,12 См).

Список источников

1. Kowalewska A., Majewska-Smolark K. Synergistic Self-Healing Enhancement in Multifunctional Silicone Elastomers and Their Application in Smart Materials // Polymers. 2024, vol. 16, 487. DOI: 10.3390/polym16040487
2. Conjugated polymer-based composites for anti-corrosion applications / Dua S., Arora N., Prakashiah B.G., Saxena R.C., Ganguly S.K., Senthilkumar T. // Progress in Organic Coatings. 2024, vol. 188, 108231. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108231.
3. Liu Z., Zhang Y., Li Y. Superhydrophobic coating for blade surface ice-phobic properties of wind turbines: A review // Progress in Organic Coatings. 2024, vol. 187, 108145.
4. Musa A.A., Onwualu A.P. Potential of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites for automobile parts production: Current knowledge, research needs, and future direction // Heliyon. 2024, vol. 10, no. 3, e24683. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e24683.
5. Thermal degradation and fire retardant behaviour of natural fibre reinforced polymeric composites - A Comprehensive Review / Hiremath V.S., Reddy D.M., Mutra R.R., Sajeev A., Dhilipkumar T., Naveen J. // Journal of Materials Research and Technology. 2024. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.04.085.
6. Goyal M., Singh K., Bhatnagar N. Conductive polymers: A multipurpose material for protecting coating // Progress in Organic Coatings. 2024, vol. 187, 108083. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108083.
7. Kumar A., Kumar N. A review on the electrically conductive transparent polymer composites: Materials and applications // Materials Today: Proceedings. 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.07.211.
8. Al-Saleh M.H., Al-Sharman M.M. Influence of carbon nanofiller geometry on EMI shielding and electrical percolation behaviors of polymer composites // Synthetic Metals. 2023, vol. 294, 117314. DOI: 10.1016/j.synthmet.2023.117314.
9. Advances in polymers and composite dielectrics for thermal transport and high-temperature applications / Wang L., Yang C., Wang X., Shen J., Sun W., Wang J., Yang G., Cheng Y., Wang Z. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023, vol. 164, 107320. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107320.
10. Smart composite using fibre optic sensors for fluid flow characterization and temperature measurement / Savastru D., Bascir L., Miclos S., Savastru R., Lancranjan I.I. // Composite Structures. 2023, vol. 304, no. 1, 116382. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.116382.

11. Study of thermo-mechanical characteristics of polymer composite materials with embedded optical fibre / Savastru D., Miclos S., Savastru R., Lancranjan I.I. // Composite Structures. 2018, vol. 183, pp. 682-687. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.09.042.
12. Critical review on the characterization, preparation, and enhanced mechanical, thermal, and electrical properties of carbon nanotubes and their hybrid filler polymer composites for various applications / Ali Z., Yaqoob S., Yu J., D'Amore A. // Composites Part C: Open Access. 2024, vol. 13, 100434. DOI: 10.1016/j.jcomc.2024.100434.
13. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review / Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010, vol. 41, no. 10, pp. 1345-1367. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
14. Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: A review / Wang M., Tang X.-H., Cai J.-H., Wu H., Shen J.-B., Guo S.-Y. // Carbon. 2021, vol. 177, pp. 377-402. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.02.047.
15. Ultrafine iron oxide decorated mesoporous carbon nanotubes as highly efficient flame retardant in epoxy nanocomposites via catalytic charring effect / Zhang L., Yang D., Li Z., Zhai Z., Li X., de La Vega J., Wang D.-Y. // Sustainable Materials and Technologies. 2024, vol. 39, e00845. DOI: 10.1016/j.susmat.2024.e00845.
16. The morphology and magnetic properties of iron nanoclusters decorated multiwall carbon nanotubes / Al-Kindi U.S.H., Al-Harthi S.H., Myint M.T.Z., Kyaw H.H., Widatallah H.M., Elzain M.E. // Materials Research Bulletin. 2023, vol. 158, 112061. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.112061.
17. Fan X.-j., Li X. Preparation and magnetic property of multiwalled carbon nanotubes decorated by Fe_3O_4 nanoparticles // New Carbon Materials. 2012, vol. 27, no. 2, pp. 111-116. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60007-9.
18. Hamelian M., Varmira K., Veisi H. Synthesis heterogeneous and recyclable magnetic nanocatalysts by decorated amino-modified multi-walled carbon nanotubes with iron and silver nanoparticles (MWCNTs- $\text{NH}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ NPs) for organic dyes reduction // Inorganic Chemistry Communications. 2023, vol. 158, no. 1, 111566. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111566.
19. Thermal degradation and fire retardant behaviour of natural fibre reinforced polymeric composites – A Comprehensive Review / Hiremath V.S., Reddy D.M., Mutra R.R., Sajeev A., Dhilipkumar T., Naveen J. // Journal of Materials Research and Technology. 2024. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.04.085.
20. Visualizing electronic interactions between iron and carbon by X-ray chemical imaging and spectroscopy – Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, computational details and Fig. S1–S10 / Chen X., Xiao J., Wang J., Deng D., Hu Y., Zhou J., Yu L., Heine T., Pan X., Bao X.// Chemical Science. 2015, vol. 6, no. 5, pp. 3262-3267. DOI: 10.1039/c5sc00353a.
21. Study of bamboo-type carbon nanotubes with magnetic iron carbide nanoparticles fabricated by a modified CVD method / Lobo Guerrero A., Rebollo-Plata B., Gallegos J.H.G. et al. // J Nanopart Res 23, 94 (2021). DOI: 10.1007/s11051-021-05207-3
22. Синтез углеродных нанотрубок с помощью СВЧ излучения для модификации эластомера с улучшенной электро- и теплопроводностью / Щегольков А.В., Щегольков А.В., Чумак М.А. и др. // Перспективные материалы. 2024. № 4. С. 54-65. DOI: 10.30791/1028-978X-2024-4-54-65.
23. Караваева Н.М., Першин Ю.В., Кодолов В.И. Свойства и высокая реакционная способность метал/углеродных нанокомпозитов // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 19. С. 54-56.
24. Исследование влияния сверхмалых количеств метал/углеродного нанокомпозита на структуру поликарбоната / В.В. Тринеева, Ю.В. Першин, С.Г. Быстров, В.И. Кодолов // Химическая физика и мезоскопия. 2015. Т. 17. № 1. С. 126-131.
25. Isoprene Polymerization on Iron Nanoparticles Confined in Carbon Nanotubes / Li X., Zhang L., Tan R.P., Fazzini P.-F., Hungria T., Durand J., Sbastien Lachaize, Wen-Hua Sun, Marc Respaud, Katerina Soulantica, Serp P. // Chemistry - A European Journal. 2015, vol. 21, no. 48, 17437-17444. DOI: 10.1002/chem.201501165
26. Confinement effects on the shape and composition of bimetallic nano-objects in carbon nanotubes / Li X., Hungria T., Garcia Marcelot C., Axet M.R., Fazzini P.-F., Tan R.P., ..., Soulantica K. // Chemical Communications. 2016, vol. 52, no. 11, 2362-2365. DOI: 10.1039/c5cc09037g
27. Mugilgeethan Vijendran, Ryosuke Matsumoto, Shinya Taketomi. New understanding of one-dimensional thermal glide of a nano-sized prismatic dislocation loop in bcc iron: an atomic scale study // Materials Today Communications. 2023, vol. 37, 107387. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107387>.
28. Facile microwave synthesis of multi-walled carbon nanotubes for modification of elastomer used as heaters / I. Ali, Alexander Shchegolkov, Aleksey Shchegolkov, M. Chumak, A. Nashchekin, K. Likhachev, G. Imanova, T.A. Kurniawan, M.A. Habila // Polymer Engineering & Science. 2023, 63, pp. 1-11.
29. Применение углеродных нанотрубок, полученных CVD-методом, для суперконденсаторов с электролитом на основе LiPF_6 / Щегольков А.В., Липкин М.С., Щегольков А.В., Семенкова А. // Вопросы материаловедения. 2022. №1(109). С. 64-76. DOI: 10.22349/1994-6716-2022-109-1-64-76

References

1. Kowalewska, A., Majewska-Smolarek, K. Synergistic Self-Healing Enhancement in Multifunctional Sili-

- cone Elastomers and Their Application in Smart Materials. *Polymers*. 2024;16, 487. DOI: 10.3390/polym16040487
2. Dua S., Arora N., Prakashiah B.G., Saxena R.C., Ganguly S.K., Senthilkumar T. Conjugated polymer-based composites for anti-corrosion applications. *Progress in Organic Coatings*. 2024;188:108231. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108231.
 3. Liu Z., Zhang Y., Li Y. Superhydrophobic coating for blade surface ice-phobic properties of wind turbines: A review. *Progress in Organic Coatings*. 2024;187:108145. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108145.
 4. Musa A.A., Onwualu A.P. Potential of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites for automobile parts production: Current knowledge, research needs, and future direction. *Heliyon*. 2024;10(3):e24683. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e24683.
 5. Hiremath V.S., Reddy D.M., Mutra R.R., Sajeev A., Dhilipkumar T., Naveen J. Thermal degradation and fire retardant behaviour of natural fibre reinforced polymeric composites - A Comprehensive Review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2024. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.04.085.
 6. Goyal M., Singh K., Bhatnagar N. Conductive polymers: A multipurpose material for protecting coating. *Progress in Organic Coatings*. 2024;187:108083. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108083.
 7. Kumar A., Kumar N. A review on the electrically conductive transparent polymer composites: Materials and applications. *Materials Today: Proceedings*. 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.07.211.
 8. Al-Saleh M.H., Al-Sharman M.M. Influence of carbon nanofiller geometry on EMI shielding and electrical percolation behaviors of polymer composites. *Synthetic Metals*. 2023;294:117314. DOI: 10.1016/j.synthmet.2023.117314.
 9. Wang L., Yang C., Wang X., Shen J., Sun W., Wang J., Yang G., Cheng Y., Wang Z. Advances in polymers and composite dielectrics for thermal transport and high-temperature applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023;164:107320. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107320.
 10. Savastru D., Baschir L., Miclos S., Savastru R., Lancranjan I.I. Smart composite using fibre optic sensors for fluid flow characterization and temperature measurement. *Composite Structures*. 2023;304(1):116382. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.116382.
 11. Savastru D., Miclos S., Savastru R., Lancranjan I.I. Study of thermo-mechanical characteristics of polymer composite materials with embedded optical fibre. *Composite Structures*. 2018;183:682-687. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.09.042.
 12. Ali Z., Yaqoob S., Yu J., D'Amore A. Critical review on the characterization, preparation, and enhanced mechanical, thermal, and electrical properties of carbon nanotubes and their hybrid filler polymer composites for various applications. *Composites Part C*: Open Access. 2024;13:100434. DOI: 10.1016/j.jcomc.2024.100434.
 13. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010;41(10):1345-1367. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
 14. Wang M., Tang X.-H., Cai J.-H., Wu H., Shen J.-B., Guo S.-Y. Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: A review. *Carbon*. 2021;177:377-402. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.02.047.
 15. Zhang L., Yang D., Li Z., Zhai Z., Li X., de La Vega J., Wang D.-Y. Ultrafine iron oxide decorated mesoporous carbon nanotubes as highly efficient flame retardant in epoxy nanocomposites via catalytic charring effect. *Sustainable Materials and Technologies*. 2024;39:e00845. DOI: 10.1016/j.susmat.2024.e00845.
 16. Al-Kindi U.S.H., Al-Harthi S.H., Myint M.T.Z., Kyaw H.H., Widatallah H.M., Elzain M.E. The morphology and magnetic properties of iron nanoclusters decorated multiwall carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*. 2023;158:112061. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.112061.
 17. FAN X.-j., LI X. Preparation and magnetic property of multiwalled carbon nanotubes decorated by Fe_3O_4 nanoparticles. *New Carbon Materials*. 2012;27(2):111-116. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60007-9.
 18. Harnelian M., Varmira K., Veisi H. Synthesis heterogeneous and recyclable magnetic nanocatalysts by decorated amino-modified multi-walled carbon nanotubes with iron and silver nanoparticles (MWCNTs-NH2/Fe3O4/Ag NPs) for organic dyes reduction. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;158(1):111566. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.111566.
 19. Hiremath V.S., Reddy D.M., Mutra R.R., Sajeev A., Dhilipkumar T., Naveen J. Thermal degradation and fire retardant behaviour of natural fibre reinforced polymeric composites - A Comprehensive Review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2024. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.04.085.
 20. Chen X., Xiao J., Wang J., Deng D., Hu Y., Zhou J., Yu L., Heine T., Pan X., Bao X. Visualizing electronic interactions between iron and carbon by X-ray chemical imaging and spectroscopy - Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, computational details and Fig. S1–S10. *Chemical Science*. 2015;6(5):3262-3267. DOI: 10.1039/c5sc00353a.
 21. Lobo Guerrero A., Rebollo-Plata B., Gallegos J.H.G. et al. Study of bamboo-type carbon nanotubes with magnetic iron carbide nanoparticles fabricated by a modified CVD method. *J Nanopart Res* 23, 94 (2021). DOI: 10.1007/s11051-021-05207-3
 22. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Chumak M.A. et al. Synthesis of carbon nanotubes using microwave

- radiation to modify elastomer with improved electrical and thermal conductivity. *Perspektivnye materialy* [Promising materials]. 2024;(4):54-65. (In Russ.) DOI: 10.30791/1028-978X-2024-4-54-65.
23. Karavaeva N.M., Pershin Yu.V., Kodolov V.I. Properties and high reactivity of metal/carbon nanocomposites. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2017;20(19):54-56. (In Russ.)
24. Trineeva V.V., Pershin Yu.V., Bystrov S.G., Kodolov V.I. Study of the effect of ultra-small amounts of metal/carbon nanocomposite on the polycarbonate structure. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical physics and mesoscopy], 2015;17(1):126-131. (In Russ.)
25. Li X., Zhang L., Tan R. P., Fazzini P.-F., Hungria T., Durand J., Sbastien Lachaize, Wen-Hua Sun, Marc Respaud, Soulantica Katerina, Serp P. Isoprene Polymerization on Iron Nanoparticles Confined in Carbon Nanotubes. *Chemistry - A European Journal*. 2015;21(48):17437-17444. DOI: 10.1002/chem.201501165
26. Li X., Hungria T., Garcia Marcelot C., Axet M. R., Fazzini P.-F., Tan R. P., ..., Soulantica K. Confine-
ment effects on the shape and composition of bimetallic nano-objects in carbon nanotubes. *Chemical Communications*. 2016;52(11):2362-2365. DOI: 10.1039/c5cc09037g
27. Mugilgeethan Vijendran, Ryosuke Matsumoto, Shinya Taketomi. New understanding of one-dimensional thermal glide of a nano-sized prismatic dislocation loop in bcc iron: an atomic scale study. *Materials Today Communications*. 2023;37:107387. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107387
28. Ali I., Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Chumak M., Nashchekin A., Likhachev K., Imanova G., Kurniawan T.A., Habila M.A. Facile microwave synthesis of multi-walled carbon nanotubes for modification of elastomer used as heaters. *Polymer Engineering & Science*. 2023;63:1-11.
29. Shchegolkov A.V., Lipkin M.S., Shchegolkov A.V., Semenkova A. Application of carbon nanotubes produced by CVD-method for supercapacitor with LiPF₆-based electrolyte. *Voprosy Materialovedeniya* [Questions of materials science], 2022;(1(109)):64-76. (In Russ.) DOI: 10.22349/1994-6716-2022-109-1-64-76

Поступила 04.06.2024; принята к публикации 30.07.2024; опубликована 24.12.2024
Submitted 04/06/2024; revised 30/07/2024; published 24/12/2024

Щегольков Александр Викторович – кандидат технических наук, доцент, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия.
Email: energynano@yandex.ru. ORCID 0000-0002-4317-0689

Щегольков Алексей Викторович – кандидат технических наук, инженер, Московский политехнический университет, Москва, Россия.
Email: alexxx5000@mail.ru. ORCID 0000-0002-1838-3842

Земцова Наталья Викторовна – аспирант, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия.
Email: natasha_paramonova_68@mail.ru. ORCID 0000-0002-5274-6133

Никулин Павел Николаевич – аспирант, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия.
Email: pasha2011nikulin@yandex.ru. ORCID 0009-0007-6041-014X

Alexander V. Shchegolkov – PhD (Eng.), Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia.
Email: energynano@yandex.ru. ORCID 0000-0002-4317-0689

Aleksei V. Shchegolkov – PhD (Eng.), Engineer, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia.
Email: alexxx5000@mail.ru. ORCID 0000-0002-1838-3842

Natalia V. Zemtsova – Postgraduate Student, Tambov State Technical University, Tambov, Russia.
Email: natasha_paramonova_68@mail.ru. ORCID 0000-0002-5274-6133

Pavel N. Nikulin – Postgraduate Student, Tambov State Technical University, Tambov, Russia.
Email: pasha2011nikulin@yandex.ru. ORCID 0009-0007-6041-014X