06

Влияние температуры на электрофизические характеристики эластомеров с металлизированными углеродными нанотрубками

© *А.В. Щегольков*[1], *А.А. Бабаев*[2], *А.В. Щегольков*[3], *М.А. Чумак*[4]

[1] Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия
[2] Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия
[3] Московский политехнический университет, Москва, Россия
[4] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Energynano@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 декабря 2024 г.
В окончательной редакции 1 апреля 2025 г.
Принято к публикации 1 апреля 2025 г.

Исследованы временны́е зависимости тока от напряжения и температуры полимерного композита (кремнийорганический компаунд), содержащего углеродные нанотрубки, полученные методом электромагнитного излучения сверхвысокой частоты. Зависимость потребляемого тока от напряжения нанокомпозита с учетом значения пускового тока (инициирующего нагрев) и температуры в интервале от -60 до $+60\,^{\circ}$C носит нелинейный характер. Пусковой ток нанокомпозита связан с процессом переноса заряда в микроструктуре, сформированной из пучков углеродных нанотрубок, в результате поляризации полимерной матрицы. Научной новизной исследования является анализ электрофизических свойств нанокомпозита с эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления. Выявлено, что в интервале напряжений $32-36$ V формируется стабильный токовый режим, который позволяет обеспечить устойчивость тепловыделений до $-60\,^{\circ}$C.

Ключевые слова: полимерные композиты, саморегулирование температуры, металлизированные углеродные нанотрубки, электропроводность.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60696.20215

Полимерные композиты (ПК), используемые в качестве нагревательных элементов, имеют широкий диапазон электро- и теплофизических свойств благодаря большому набору полимерных матриц и различных проводящих добавок [1,2]. Содержание дисперсного наполнителя в ПК определяет его функциональные свойства и возможность саморегулирования [3–5]. Эффект саморегулирования температуры связан с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) композита [6].

Для получения ПТКС используются композиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПНП) и технического углерода (ТУ) [7]. ПТКС в проводящих композитах на основе полиэтилена высокой плотности (ПВП) и ТУ обусловлен фазовыми переходами в полимерной матрице [8]. На фазовые переходы влияют реологические свойства полимерной матрицы [9]. Для улучшения электрофизических свойств в бинарной полимерной матрице используют гибридные наполнители [10]. Другим вариантом проводящего композита ПТКС являются смеси ПНП/ПВП с графитовыми порошками [10,11]. Для улучшения электропроводности композитов с ПТКС могут быть использованы металлические частицы [12]. Поверхность ТУ может быть модифицирована Ag, что повышает адгезию и электропроводность [13]. С целью получения гибких нагревательных элементов используют эластомеры в качестве полимерной матрицы [14,15].

Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в ПК позволяет улучшить электрофизические свойства композита за счет более высокой электропроводности и термической стабильности при меньших концентрациях (по сравнению с другими углеродными материалами, например ТУ и графитом) [16,17]. Синтез УНТ все еще остается сложным и дорогостоящим процессом. В связи с этим представляют интерес УНТ, полученные с использованием метода электромагнитного излучения СВЧ (сверхвысокой частоты). Данный подход к получению УНТ представляется более доступным, а также позволяет значительно улучшить их свойства путем оптимизации структуры (металлизации) во время синтеза [15]. Металлизация позволит повысить термическую и механическую стабильность УНТ.

Целью работы является исследование зависимости электрофизических характеристик полученного полимерного композита, содержащего металлизированные УНТ, от времени потребления тока в различных температурных режимах.

УНТ были синтезированы методом микроволнового излучения СВЧ из смеси ферроцена ($C_{10}H_{10}Fe$) и графита (ГСМ-1, ГОСТ 17022–81), при этом мощность микроволнового излучателя составила 700 W, а время синтеза 10 s. Предварительно ферроцен и графит в соотношении 5:1 (по массе) подвергались механоактивации в аппарате вихревого слоя (АВС-100) в течение 20 s. В качестве полимерной матрицы использовался эластомер „Сила-

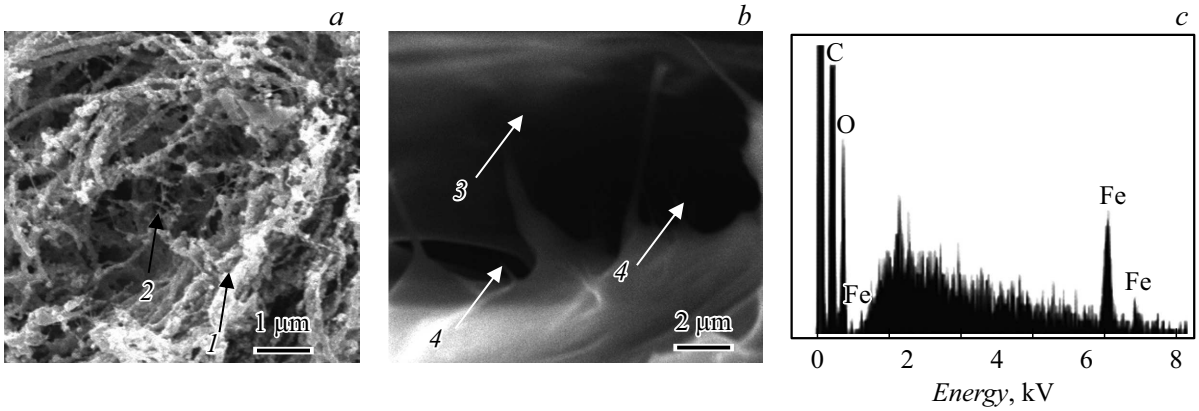


Рис. 1. СЭМ-изображения металлизированных железом УНТ (a) и нанокомпозита (b); энергодисперсионный спектр УНТ (c).

герм 8030" (кремнийорганический и двухкомпонентный с фазами A и B, прочность при растяжении 3 MPa, твердость по Шору 27А). Компонент A и многостенные УНТ перемешивались с помощью механической мешалки. В полученную смесь добавляли второй компонент B, инициирующий полимеризацию, с последующим перемешиванием в течение 2 min при температуре 22 °C. В вакууме формировали нагревательный элемент в виде плоской пластины с верхним и нижним алюминиевым электродом.

Исследование морфологии и EDX для УНТ и полимерного композита осуществлялось с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 7001F (JEOL, Япония) с детектором Inca Penta FETx3 и TESCAN LYRA 3 (TESCAN, Чехия) соответственно.

Электрическое сопротивление (R) определялось тераомметром Е6-13А (Эстония) и мультиметром UT71E (UNI-T, Китай). Удельную объемную электропроводность σ нанокомпозита определяли по уравнению перколяции [15]:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c)\left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c}\right)^t, \qquad (1)$$

где σ — удельная объемная электропроводность [S/cm], σ_m — удельная объемная электропроводность при максимальном массовом содержании УНТ [S/cm], σ_c — удельная объемная электропроводность на пороге перколяции [S/cm], t — критический показатель электропроводности, F — коэффициент упаковки УНТ в эластомере, φ — объемная доля УНТ, φ_c — объемная доля УНТ на пороге перколяции.

Для получения необходимых температурных условий ПК помещались в специальную теплоизолированную камеру тепла/холода объемом 0.01 m^3 с охлаждением жидким азотом и подогревом на основе электрических ТЭН (трубчатые электронагреватели) мощностью 1 kW.

Для оценки параметров эффекта саморегулирования температуры композита с УНТ проводились измерения силы тока (I) в зависимости от температуры окружающей среды (T). Поскольку зависимость $I(T)$ коррелирует с изменением заряда в микроструктуре, образованной отдельными пучками УНТ, после поляризации полимерной матрицы, необходимо провести исследования временно́й зависимости пускового тока нанокомпозита.

На рис. 1 представлены результаты исследования УНТ и нанокомпозита.

Анализ микроструктуры позволяет сделать вывод, что УНТ переплетаются между собой (позиция *1* на рис. 1, a) и образуют пучки с плотным сплетением, диаметр которых лежит в диапазоне от 30 до 60 nm. На поверхности УНТ присутствуют наночастицы железа (10–20 nm) (позиция *2* на рис. 1, a), что также подтверждается энергодисперсионным спектром УНТ с линиями Fe (рис. 1, c). Из рис. 1, b видно обволакивание полимером УНТ (позиция *3*) и формирование участков УНТ с плотной компоновкой в структуре матрицы полимера (позиция *4*).

В таблице приведены параметры, характеризующие электропроводность композитов, которые определены экспериментально по перколяционной зависимости электропроводности нанокомпозита от концентрации УНТ.

На рис. 2 представлены результаты измерений пускового тока в зависимости от времени при различных значениях питающего напряжения.

В начальный момент времени максимальный пусковой ток изменялся от 0.3 до 1.1 A в диапазоне напряжений от 6 до 16 V (рис. 2, a–d). В последующий интервал времени происходила стабилизация тока во всем диапазоне напряжений от 6 до 16 V за среднее время,

Параметры, характеризующие электропроводность композитов

Объемная доля УНТ на пороге перколяции φ_c	Коэффициент упаковки УНТ в эластомере F	Критический показатель электропроводности t
0.05	0.7	2.3

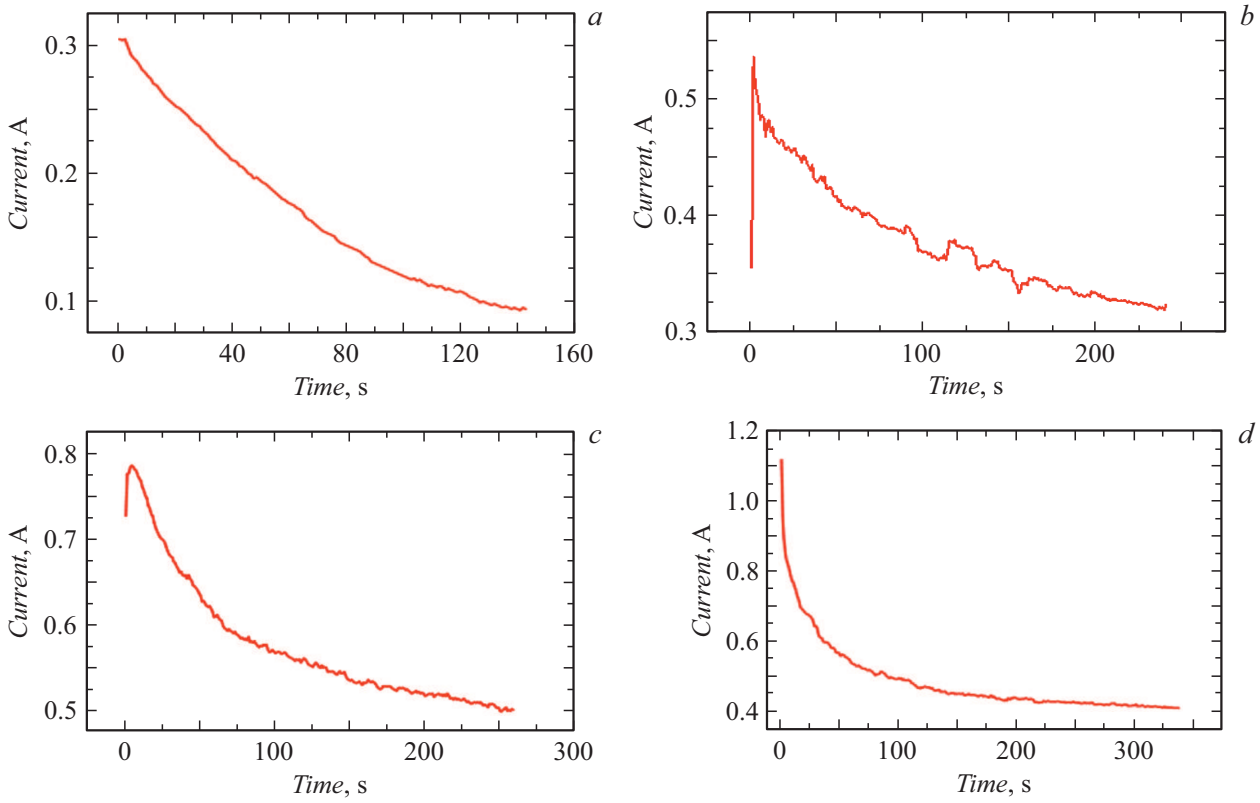


Рис. 2. Временна́я зависимость пускового тока нанокомпозита при различных значениях напряжения: 6 (*a*), 10 (*b*), 14 (*c*) и 16 V (*d*).

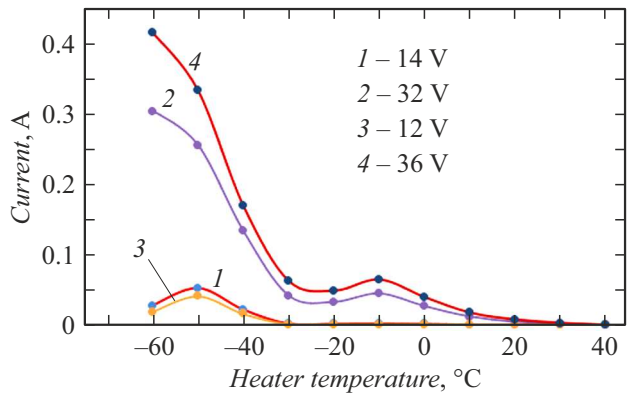


Рис. 3. Зависимость потребляемого электрического тока нанокомпозита от напряжения при изменении температурного режима.

равное 100–120 s, что указывает на активно-емкостную характеристику сопротивления нанокомпозита.

На рис. 3 приведены результаты исследования потребляемого электрического тока в зависимости от напряжения композита при изменении температуры в интервале от −60 до +60 °C.

Согласно данным рис. 3, при понижении температуры в камере тепла/холода происходит увеличение потребляемого тока нанокомпозитом, что в свою очередь согласуется с тем, что УНТ обладают ПТКС, а полученные нагревательные элементы — эффектом саморегулирования температуры. При напряжении 32–36 V происходит устойчивый рост тока, который позволяет обеспечить необходимое значение тепловыделений во всем диапазоне исследуемых температурных режимов. На рис. 3 присутствует спад тока для температур в интервале от 0 до −30 °C приблизительно при 32–36 V. Для напряжения 12–14 V наблюдалось уменьшение тока при температуре −50 °C. При положительных температурах в диапазоне от 20 до 60 °C нанокомпозит практически не потребляет ток, что также указывает на эффект саморегулирования температуры.

Установлено, что:

1) в интервале напряжений 32–36 V нанокомпозит достигает стабильного токового режима, который позволяет обеспечить устойчивые тепловыделения до температуры −60 °C, а при напряжении от 12 до 14 V имеет место устойчивый рост тока до температуры −30 °C;

2) полимерный композит, содержащий металлизированные УНТ, характеризуется быстрым откликом (пусковым током) за счет активно-емкостной характеристики сопротивления нанокомпозита на приложенное напряжение и могут быть использованы в широком температурном интервале (от −60 до +60 °C).

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N.J.Y. Liew, M.F.B. Suhaimi, D. Ju, H. Lee, Appl. Therm. Eng., **256**, 124087 (2024). DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2024.124087
[2] M.O. Faruk, A. Ahmed, M. A.Jalil, M.T. Islam, A.M. Shamim, B. Adak, M.M. Hossain, S. Mukhopadhyay, Appl. Mater. Today, **23**, 101025 (2021). DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101025
[3] P. Nie, H. Wu, X. Maimaitiyiming, Sep. Purif. Technol., **363**, 132038 (2025). DOI: 10.1016/j.seppur.2025.132038
[4] Z. Wang, X. Sun, Y. Wang, J. Liu, Zhang, Z. Zhao, X. Du, Polymer, **262**, 125430 (2022). DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125430
[5] T.T.L. Nguyen, S.J. Cho, J. Ko, D.C.T. Nguyen, M.W. Kim, N.D. Kim, D.S. Lee, Y. Joo, Carbon, **230**, 119567 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119567
[6] Z. Wang, Y. Zhu, X. Liu, Z. Zhao, J. Chen, X. Jing, H. Chen, Chem. Eng. J., **422**, 130110 (2021). DOI: 10.1016/j.cej.2021.130110
[7] F. Badrul, K.A.A. Halim, M.A.A.M. Salleh, M.F. Omar, A.F. Zakaria, N.A. Muhamad, M.S. Zakaria, J. Phys.: Conf. Ser., **2169** (1), 012020 (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2169/1/012020
[8] F. Xue, K. Li, L. Cai, E. Ding, Adv. Polym. Technol., **2021**, 1124981 (2021). DOI: 10.1155/2021/1124981
[9] J. Tang, B. Yang, T. Duanmu, Z. Mao, J. Zhang, Polym. Compos., **45** (9), 8065 (2024). DOI: 10.1002/pc.28324
[10] L. Chen, J. Zhang, J. Appl. Polym. Sci., **138** (3), 49677 (2020). DOI: 10.1002/app.49677
[11] P. Agrawal, M.H.A. Silva, S.N. Cavalcanti, D.M.G. Freitas, J.P. Araújo, A.D.B. Oliveira, T.J.A. Mélo, Polym. Bull., **79** (4), 2321 (2021). DOI: 10.1007/s00289-021-03635-8
[12] Y. Wang, S. Lu, W. He, S. Gong, Y. Zhang, X. Zhao, Y. Fu, Z. Zhu, Sci. Rep., **12** (1), 10448 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-14596-x
[13] D. Ahn, H. Choi, H. Kim, S.Y. Yeo, Polymers, **12** (1), 179 (2020). DOI: 10.3390/polym12010179
[14] S. Naderizadeh, G. Santagiuliana, A. Restasari, W. Tu, E. Bilotti, J.J. Busfield, Compos. Sci Technol., **252**, 110614 (2024). DOI: 10.1016/j.compscitech.2024.110614
[15] A.V. Shchegolkov, A.V. Shchegolkov, M.A. Chumak, A.V. Nashchekin, K.V. Likhachev, Inorg. Mater. Appl. Res., **15**, 1499 (2024). DOI: 10.1134/S2075113324701181
[16] T.B.N. Thi, S. Ata, T. Morimoto, Y. Kato, M. Horibe, T. Yamada, T. Okazaki, K. Hata, Polymer, **245**, 124680 (2022). DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124680
[17] A. Mora, P. Verma, S. Kumar, Composites B, **183**, 107600 (2019). DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107600