ТОКОПРОВОДЯЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ С МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Р. А. Столяров¹, А. Е. Меметова², В. С. Ягубов³, А. Г. Ткачев², Н. Р. Меметов¹

Кафедры: «Инжиниринг нанотехнологий» (1), stolyarovra@mail.ru; «Техника и технологии производства нанопродуктов»(2), Инжиниринговый центр «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения» (3), ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия

Ключевые слова: композит; перколяция; углеродные нанотрубки; эластомер; электропроводность.

Аннотация: Получены электропроводящие эластомеры путем модификации кремнийорганического компаунда углеродными нанотрубками (УНТ) «Таунит» и «Таунит-М». Установлено, что применение УНТ с различной структурой по-разному влияло на электропроводность наномодифицированных композитов. Максимума электрической проводимости $6,94 \times 10^{-9}$ См/см наномодифицированных композитов удалось достичь при 30 масс.% содержания УНТ «Таунит». В случае применения УНТ «Таунит-М» максимальное значение электрической проводимости $3,06 \times 10^{-2}$ См/см наблюдалось у наномодифицированного композита, содержащего 6 масс.%. Предварительная сушка и механоактивация УНТ приводили к увеличению электрической проводимости в целом на 1 порядок.

Введение

Электропроводящие композиты, состоящие из проводящего наполнителя и полимерной матрицы, применяются для решения многих практических задач. Их используют при изготовлении гибких датчиков, нагревательных элементов, покрытий для экранирования электромагнитного излучения. В качестве проводящих наполнителей в современной науке более перспективными являются материалы углеродного происхождения – углеродная сажа, углеродные нанотрубки (**УНТ**) и графен [1, 2].

Эластомеры получили широкую известность благодаря их высокой гибкости и эластичности [3]. На сегодняшний день существует огромное количество достижений в области разработки электропроводящих композитов на основе эластомеров, обладающих целым рядом преимуществ: легкостью, высокой способностью к электромеханическим преобразованиям, превосходной гибкостью при различных климатических условиях окружающей среды [4]. Следовательно, данные материалы находят широкое применение в биомедицине, микроэлектронике, сенсорах [5]. На их основе разрабатывают искусственные мышцы [6]. Исходные эластомеры являются диэлектриками. Использование электропроводящего наполнителя в эластомерной матрице позволяет изготавливать из него электропроводящие гибкие материалы.

Transactions TSTU. 2022. Том 28. № 1. ISSN 0136-5835.

Электропроводящие эластомеры известны со второй половины XIX века [7]. Электропроводность является одним из главных параметров композита, который определяет потенциал его применения в электрооборудовании. Это могут быть датчики [8], ответственные узлы радиоаппаратуры [9], нагревательные элементы [10]. В исследованиях [11] разрабатывались композиты на основе эластомеров для гибких электронных устройств. Также электропроводящие композиты на основе эластомеров могут быть использованы в качестве основы материалов, экранирующих электромагнитное излучение [12], и антистатических покрытий [13].

Цель работы – получение нанокомпозитов на основе кремнийорганического компаунда (**КОК**), содержащего УНТ «Таунит» и «Таунит-М», с повышенной электропроводимостью.

Материалы и методы исследований

В качестве связующего применяли КОК марки «Силагерм 8030» (ООО «ПО «Технология-Пласт», Москва, Россия). Кремнийорганический компаунд представляет собой высокопрочный безусадочный силиконовый компаунд, состоящий из основы и платинового катализатора. «Силагерм 8030» является экологически безопасным материалом, так как его широко используют в пищевой и косметической промышленности для изготовления форм.

Кремнийорганический компаунд модифицировали УНТ «Таунит» и «Таунит-М» (ООО НаноТех Центр, Тамбов, Россия), которые представляют собой нитевидные образования, состоящие из графеновых слоев с внутренним каналом (рис. 1). Их синтез осуществляется методом химического осаждения из газовой фазы.

Отличительной особенность синтеза УНТ «Таунит» от «Таунит-М» является применение различных катализаторов. Для получения УНТ «Таунит» применяли подложки, изготовленные из Ni/Mg катализатора, для УНТ «Таунит-М» – из Co–Mo/MgO–Al₂O₃. Нативные УНТ склонны к агрегации. Этот процесс происходит за счет способности УНТ поглощать влагу во время их хранения. В связи с этим УНТ предварительно высушивали в вакуумном термошкафу при 150 °С в течение 4 часов. После сушки УНТ подвергали механоактивации с помощью мельницы лопастного типа WF-20B. Продолжительность механоактивации составляла 5 мин при скорости вращения ножей 25 000 об/мин.

После предварительной обработки навеску УНТ смешивали с КОК в течение 5 мин при 400 об/мин, используя смеситель HT-120 DX. Полученную смесь подвергали гомогенизации при 1 000 об/мин в течение 5 мин. Процесс смешения компонентов и их гомогенизация способствовали проникновению воздуха в композит,



a)



б)

Рис. 1. Изображения СЭМ УНТ:

a - «Таунит»; б - «Таунит-М»



Рис. 2. Нанокомпозит на основе КОК: *a* – исходный; *б* – подверженный механическому воздействию

для устранения которого применяли вакуумирование в течение 10 мин при температуре 25 °С. После вакуумирования наномодифицированный КОК формовали между двумя фторопластовыми лентами, таким образом, что толщина формованного слоя композита составляла 2 мм. Отформованные наномодифицированные композиты подвергали полимеризации посредством воздействия температуры 90 °С в течение 12 часов. Полимеризованные композиты представляли собой гибкие маты прямоугольной формы, из которых вырезали образцы для исследований в форме цилиндра диаметром 30 мм (рис. 2).

Влияние предварительной обработки на параметры УНТ, а также структуру композитов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (**CЭM**) Merlin (CarlZeiss, Германия). Определение удельной поверхности по методу Брунауэра– Эммета–Теллера (**БЭТ**) осуществляли с помощью Autosorb-iQ.

Измерения удельного объемного электрического сопротивления проводили четырехзондовым методом с помощью прибора JANDEL RM3000, верхний предел измерений которого составляет 10⁶ Ом.см. Исходя из полученных данных, рассчитывали значения электрической проводимости.

Электрическое сопротивление высокоомных образцов нанокомпозитов измеряли с помощью тераомметра E6-13A, с верхним пределом измерений 10¹⁴ Ом. Электрическую проводимость рассчитывали по формуле

$$\sigma = 4h/\pi d^2 R \,, \tag{1}$$

где h, d – геометрические параметры исследуемого образца, см; R – электрическое сопротивление, Ом.

Насыпную плотность исследовали с помощью анализатора ВТ-1000, удельную поверхность определяли по методу БЭТ прибором Autosorb-iQ.

Результаты и их обсуждения

Предварительная сушка и механоактивация УНТ способствовали разбиению крупных агрегатов, что подтверждается изображениями, полученными с помощью СЭМ (рис. 3).

Предварительная сушка и механоактивация УНТ приводили к изменению таких физико-механических параметров, как насыпная плотность и удельная поверхность. Насыпная плотность УНТ «Таунит» снижалась на 53 % и составляла 170 кг/м³, УНТ «Таунит-М» на 46 % – 10 кг/м³. Удельная поверхность УНТ «Таунит» после механоактивации увеличивалась на 15 % и составляла 177 м²/г, УНТ «Таунит-М» на 10 % – 201 м²/г.



Рис. 3. СЭМ-изображения нанокомпозита на основе КОК: *а, в* – исходные УНТ «Таунит» и «Таунит-М» соответственно; *б, г* – механоактивированные УНТ «Таунит» и «Таунит-М» соответственено

Электрическая проводимость нанокомпозитов увеличивалась с ростом массового содержания УНТ. Максимума электрической проводимости 6,94 × 10⁻⁹ См/см нанокомпозитов удалось достичь при 30 масс.% содержания УНТ «Таунит». В случае применения УНТ «Таунит-М» максимальное значение электрической проводимости 3,06 × 10⁻² См/см наблюдалось у нанокомпозита, содержащего 6 масс.% (рис. 4).



 \Box – КОК + Таунит-М; Δ – КОК + Таунит



Из результатов, представленных на рис. 4, видно, что зависимость электрической проводимости нанокомпозитов от массового содержания носит перколяционный характер, который можно описать согласно формуле [14]

$$\sigma = \sigma_f (\varphi - \varphi_c)^l, \tag{2}$$

где φ_c – объемная доля наполнителя, соответствующая порогу перколяции, об.%; t – критический показатель электрической проводимости; σ_f – электрическая проводимость УНТ, См/см.

Уравнение (2) можно переписать в виде удобном для решения прологарифмировав обе части уравнения

$$\log \sigma = \log \sigma_f + t \log(\varphi - \varphi_c). \tag{3}$$

Значения объемных долей УНТ на пороге перколяции φ_c и критических показателей электрической проводимости *t* определяли, используя линейную регрессию графика зависимости log σ от log($\varphi - \varphi_c$). Для кремнийорганического компаунда с УНТ «Таунит-М» φ_c и *t* равнялись соответственно 0,49 об.% и 3,05 (рис. 5). Предварительная сушка и механоактивация многослойных УНТ (**МУНТ**) привели к изменению данных показателей. Параметр φ_c снизился до 0,32 об.%, а *t* до 2,53. Ранее ученые установили, что значения *t*, находящиеся в пределах 1,3...4, являются показателем хорошей сходимости полученных экспериментальных данных с оценочными значениями перколяционной теории для композитов, которые имеют трехмерную проводящую сеть из УНТ в матрице [15].

Заключение

Разработана методика получения электропроводящих композитов на базе КОК, содержащего МУНТ с различной формой расположения графеновых слоев. Установлено, что МУНТ «Таунит» и «Таунит-М», отличающиеся формой распо-

Transactions TSTU. 2022. Том 28. № 1. ISSN 0136-5835.

ложения графеновых слоев, оказывают различное влияние на образование перколяционной сети в матрице на основе КОК и, как следствие, величину электропроводности.

Таким образом, результаты настоящего исследования открывают возможность использования МУНТ в качестве модификатора КОК, придавая ему электропроводящие свойства, что в свою очередь позволяет расширить диапазон его практического применения в качестве антистатических материалов, токопроводящих клеевых составов, различных ремонтно-восстановительных составов и электропроводящих покрытий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Управления образования и науки Тамбовской области и координационного совета по вопросам высшего образования и науки в рамках научного проекта № 33-MУ-21(02) «Грант для поддержки прикладных исследований молодых ученых 2021 года».

Список литературы

1. Fabrication of Highly Flexible Electromagnetic Interference Shielding Polyimide Carbon Black Composite Using Hot-Pressing Method / J. Kim, G. Kim, S-Y. Kim [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 221. – P. 109010. doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109010

2. Self-healing and Flexible Carbon Nanotube/Polyurethane Composite for Efficient Electromagnetic Interference Shielding / T. Wang, W. C. Yu, C. G. Zhou [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 193. – P. 108015. doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108015

3. Highly Sensitive Skin Mountable Strain Gauges Based Entirely on Elastomers / N. Lu, C. Lu, S. Yang, J. Rogers // Advanced Functional Materials. – 2012. – Vol. 22, No. 19. – P. 4044 – 4050. doi: 10.1002/adfm.201200498

4. Tuning the Surface Chemistry of Graphene Oxide for Enhanced Dielectric and Actuated Performance of Silicone Rubber Composites/ M. Panahi-Sarmad, E. Chehrazi, M. Noroozi [et al.] // ACS Applied Electronic Materials. – 2019. – Vol. 1, No. 2. – P. 198 – 209. doi: 10.1021/acsaelm.8b00042

5. Chen, D. Electronic Muscles and Skins: a Review of Soft Sensors and Actuators / D. Chen, Q. Pei // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117, No. 17. – P. 11239 – 11268. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00019

6. Lee, K. H. Fiber Micro-Architected Electro-Elasto-Kinematic Muscles / K. H. Lee, S. Tawfick // Extreme Mechanics Letters. – 2016. – Vol. 8. – P. 64 – 69. doi: 10.1016/ j.eml.2016.03.003

7. Norman, R. H. Conductive Rubbers and Plastics: their Production, Application and Test Methods / R. H. Norman. – Elsevier Publishing Company, 1970. – 277 p.

8. A Highly Elastic, Capacitive Strain Gauge Based on Percolating Nanotube Networks / D. J. Cohen, D. Mitra, K. Peterson, M. M. Maharbiz // Nano Letters. – 2012. – Vol. 12, No. 4. – P. 1821 – 1825. doi: 10.1021/nl204052z

9. Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites / Alamusi, N. Hu, H. Fukunaga [et al.] // Sensors. – 2011. – Vol. 11, No. 11. – P. 10691 – 10723. doi: 10.3390/s111110691

10. Electrically Conductive PDMS-Grafted CNTs-Reinforced Silicone Elastomer / J. Kong, Y. Tong, J. Sun [et al.] // Composites Science and Technology. – 2018. – Vol. 159. – P. 208 – 215. doi: 10.1016/j.compscitech.2018.02.018

11. Zhou, L. All Printed Flexible and Stretchable Electronics with Pressing or Freezing Activatable Liquid Metal-Silicone Inks / L. Y. Zhou, J. Z. Fu, Q. Gao [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30, No. 3. – P. 1906683. doi: 10.1002/adfm.201906683

12. Jeddi, J. The Electrical Conductivity and EMI Shielding Properties of Polyurethane Foam/Silicone Rubber/Carbon Black/Nanographite Hybrid Composites / J. Jeddi, A. A. Katbab // Polymer Composites. – 2018. – Vol. 39, No. 10. – P. 3452 – 3460. doi: 10.1002/pc.24363

13. Ye, X. Antistatic Effects and Mechanism of Ionic Liquids for Methyl Vinyl Silicone Rubber/ X. Ye, J. Guo, X. Zeng // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – Vol. 134, No. 32. – P. 45180. doi: 10.1002/app.45180

14. Mamunya, E. P. Percolation Conductivity of Polymer Composites Filled with Dispersed Conductive Filler / E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, E. V. Lebedev // Polymer Composites. – 1995. – Vol. 16, No. 4. – P. 319 – 324. doi: 10.1002/ pc.750160409

15. Predictive Optimization of Electrical Conductivity of Polycarbonate Composites at Different Concentrations of Carbon Nanotubes: A Valorization of Conductive Nanocomposite Theoretical Models / L. Sidi Salah, N. Ouslimani, M. Chouai [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 7. – P. 1687. doi: 10.3390/ma14071687

Conductive Organic Silicon Materials and Coatings Containing Multilayer Carbon Nanotubes

R. A. Stolyarov¹, A. E. Memetova², V. S. Yagubov³, A. G. Tkachev², N. R. Memetov¹

Department of Nanotechnology Engineering (1), stolyarovra@mail.ru; Department of Equipment and Technology of Nanoproduction (2), Engineering Center "New Materials and Technologies" (3), TSTU, Tambov, Russia

Keywords: elastomer; electrical conductivity; composite; percolation; carbon nanotubes.

Abstract: In this work, electrically conductive elastomers were obtained by modifying the organosilicon compound with carbon nanotubes (CNT) "Taunit" and "Taunit-M". It was found that the use of CNTs with different structures had a different effect on the electrical conductivity of nanomodified composites. The maximum electrical conductivity of 6.94×10^{-9} S/cm of nanomodified composites was achieved at 30 wt. % content of CNT "Taunit". In the case of using CNT "Taunit-M", the maximum value of electrical conductivity of 3.06×10^{-2} S/cm was observed for the nanomodified composite containing 6 wt.%. Preliminary drying and mechanical activation of CNTs led to an increase in electrical conductivity by one order of magnitude as a whole.

References

1. Kim J., Kim G., Kim S-Y. [et al.] Fabrication of Highly Flexible Electromagnetic Interference Shielding Polyimide Carbon Black Composite Using Hot-Pressing Method, *Composites Part B: Engineering*, 2021, vol. 221, p. 109010, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109010

2. Wang T., Yu W.C., Zhou C.G. [et al.] Self-Healing and Flexible Carbon Nanotube/Polyurethane Composite for Efficient Electromagnetic Interference Shielding, *Composites Part B: Engineering*, 2020, vol. 193, p. 108015, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108015

Transactions TSTU. 2022. Том 28. № 1. ISSN 0136-5835.

3. Lu N., Lu C., Yang S., Rogers J. Highly Sensitive Skin Mountable Strain Gauges Based Entirely on Elastomers, *Advanced Functional Materials*, 2012, vol. 22, no. 19, pp. 4044-4050, doi: 10.1002/adfm.201200498

4. Panahi-Sarmad M., Chehrazi E., Noroozi M. [et al.] Tuning the Surface Chemistry of Graphene Oxide for Enhanced Dielectric and Actuated Performance of Silicone Rubber Composites, *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, vol. 1, no. 2, pp. 198-209, doi: 10.1021/acsaelm.8b00042

5. Chen D., Pei Q. Electronic Muscles and Skins: a Review of Soft Sensors and Actuators, *Chemical Reviews*, 2017, vol. 117, no. 17, pp. 11239-11268, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00019

6. Lee K.H., Tawfick S. Fiber Micro-Architected Electro-Elasto-Kinematic Muscles, Extreme Mechanics Letters, 2016, vol. 8, pp. 64-69, doi: 10.1016/j.eml. 2016.03.003

7. Norman R.H. Conductive Rubbers and Plastics: their Production, Application and Test Methods, Elsevier Publishing Company, 1970, 277 p.

8. Cohen D.J., Mitra D., Peterson K., Maharbiz M.M. A Highly Elastic, Capacitive Strain Gauge Based on Percolating Nanotube Networks, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 4, pp. 1821-1825, doi: 10.1021/nl204052z

9. Alamusi, Hu N., Fukunaga H. [et al.] Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites, *Sensors*, 2011, vol. 11, no. 11, pp. 10691-10723, doi: 10.3390/s111110691

10. Kong J., Tong Y., Sun J. [et al.] Electrically Conductive PDMS-Grafted CNTs-Reinforced Silicone Elastomer, *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 159, pp. 208-215, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.02.018

11. Zhou L.Y., Fu J.Z., Gao Q., Zhao P., He Y. All Printed Flexible and Stretchable Electronics with Pressing or Freezing Activatable Liquid Metal-Silicone Inks, *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no. 3, p. 1906683, doi: 10.1002/adfm.201906683

12. Jeddi J., Katbab A.A. The Electrical Conductivity and EMI Shielding Properties of Polyurethane Foam/Silicone Rubber/Carbon Black/Nanographite Hybrid Composites, *Polymer Composites*, 2018, vol. 39, no. 10, pp. 3452-3460, doi: 10.1002/pc.24363

13. Ye X., Guo J., Zeng X. Antistatic Effects and Mechanism of Ionic Liquids for Methyl Vinyl Silicone Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134, no. 32, p. 45180, doi: 10.1002/app.45180

14. Mamunya E.P., Davidenko V.V., Lebedev E.V. Percolation Conductivity of Polymer Composites Filled with Dispersed Conductive Filler, *Polymer Composites*, 1995, vol. 16, no. 4, pp. 319-324, doi: 10.1002/pc.750160409

15. Sidi Salah L., Ouslimani N., Chouai M., Danlée Y., Huynenand I., Aksas H. Predictive Optimization of Electrical Conductivity of Polycarbonate Composites at Different Concentrations of Carbon Nanotubes: A Valorization of Conductive Nanocomposite Theoretical Models, *Materials*, 2021, vol. 14, no. 7, p. 1687, doi: 10.3390/ma14071687

Leitfähige organische Siliziummaterialien und Beschichtungen mit mehrschichtigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Zusammenfassung: Es sind elektrisch leitfähige Elastomere durch Modifikation der siliziumorganischen Verbindung mit Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) "Taunit" und "Taunit-M" erhalten. Es ist festgestellt, dass die Verwendung von CNTs mit unterschiedlichen Strukturen unterschiedliche Auswirkungen auf die elektrische

Leitfähigkeit von nanomodifizierten Verbundwerkstoffen hatte. Die maximale elektrische Leitfähigkeit von 6.94×10^{-9} S/cm von nanomodifizierten Verbundwerkstoffen war bei 30 Massen % Gehalt an "Taunit"-CNTs erreicht. Im Fall der Verwendung des Taunit-M CNT war die maximale elektrische Leitfähigkeit von 3.06×10^{-2} S/cm für das nanomodifizierte Kompositum mit 6 Massen % zu beobachten. Vortrocknung und mechanische Aktivierung von CNTs führten im Allgemeinen zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um eine Reihenfolge.

Matériaux et revêtements organosilicates conducteurs avec nanotubes de carbone multicouches

Résumé: Sont obtenus des élastomères électriquement conducteurs en modifiant le composé organosilicate avec des nanotubes de carbone (NTC) "Taunit" et "Taunit-M". Est constaté que l'utilisation de NTC à structure différente affectait différemment la conductivité électrique des composites nanomodifiés. La conductivité électrique maximale de 6,94 × 10^{-9} S/cm des composites nanomodifiés a été atteinte à 30 masses.% de la teneur en NTC "Taunite". Dans le cas de l'utilisation de NTC "Taunit-M", la valeur maximale de

Dans le cas de l'utilisation de NTC "Taunit-M", la valeur maximale de la conductivité électrique de $3,06 \times 10^{-2}$ S/cm a été observée dans un composite nanomodifiée contenant 6 masses.%. Le préséchage et la mécanoactivation des NTC ont entraîné une augmentation de 1 ordre de grandeur de la conductivité électrique dans son ensemble.

Авторы: Столяров Роман Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инжиниринг нанотехнологий»; Меметова Анастасия Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; Ягубов Виктор Сахибович – кандидат технических наук, инженер, Инжиниринговый центр «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения»; Ткачев Алексей Григорьевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов»; Меметов Нариман Рустемович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Инжиниринг нанотехнологий», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.