

ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИУРЕТАНА ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

© 2019

В.С. Язубов, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

А.В. Щегольков, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

Ключевые слова: полиуретан; удельное объемное сопротивление; композит; наномодифицированный полиуретан; многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ); саморегулирование температуры.

Аннотация: Разработка новых типов функциональных материалов на основе модифицированных полимеров является перспективной научной задачей. Модифицированные полимеры широко применяются в радиоэлектронике и электротехнике. Наиболее эффективным методом, позволяющим изменять не только физико-механические, но и электрофизические свойства полимеров, является введение в их структуру углеродных наноматериалов – наномодификаторов. Углеродные наноструктуры, а также типы полимеров очень многообразны, поэтому необходимо изучить и оценить влияние на свойства полимеров морфологии углеродных наноструктур и концентрации вводимого модификатора.

В связи с этим работа посвящена изучению влияния углеродных наноструктур в составе полиуретана, обладающих различной морфологией, на тепловыделения при протекании постоянного электрического тока.

С этой целью проведены экспериментальные исследования полиуретановых композитов с различным массовым содержанием (масс. %) многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), синтезированных на разных катализаторах. Проведены исследования электропроводящих свойств наномодифицированных композитов при различной концентрации двух типов МУНТ. В ходе исследования выявлено, что самым низким удельным объемным электрическим сопротивлением ($3,5 \times 10^4 \Omega \times \text{см}$) обладает полиуретан, модифицированный 7 масс. % МУНТ, синтезированными на $\text{Fe-Co}_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$. Бесконтактным методом измерения исследовано распределение температурного поля на поверхности образцов наномодифицированных композитов при подключении их к источнику постоянного тока. Установлено, что самым равномерным распределением температурного поля обладают образцы нагревателей, изготовленные на основе полиуретанов, модифицированных 7 масс. % МУНТ. В ходе исследования обнаружен эффект токовой флуктуации, что можно объяснить хаотичной электропроводящей сетью, образованной МУНТ в полиуретане.

Выявлено, что различное массовое содержание МУНТ в композите оказывает влияние на распределение температурного поля при подаче постоянного электрического напряжения, что следует из особенностей распределения углеродных наноструктур в матрице полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны (ПУ) являются перспективными полимерами, которые могут быть использованы для создания конструкционных и функциональных материалов. В 1930-е гг. американский химик У.Х. Карозерс провел исследования по синтезу ПУ, на основании которых в концерне «Фарбениндустри» (Германия) в 1937 г. начались работы по созданию полимерных материалов, подобных ПУ [1]. С тех пор разработана широкая номенклатура ПУ различного технического и промышленного назначения, к которым относятся и двухкомпонентные ПУ – компаунды.

Высокие механические характеристики компаундов позволяют использовать их в качестве основы деталей, получаемых с помощью технологии литья в формы. В работе [2] приведен обзор ПУ компаундов «Пор-А-Молд», с помощью которых изготавливают формы для отливки сувенирной продукции. ПУ композиты широко используются в качестве основы антикоррозионных лакокрасочных покрытий [3]. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими покровными материалами ПУ компаунды более безопасны, так как содержат малое количество легко летучих соединений [4].

Применение углеродных наноматериалов в составе ПУ композитов позволяет улучшать механические и электрофизические свойства последних. В работе [5]

исследовали ПУ на водной основе, модифицированный оксидом графена (ОГ). ОГ получали методом Хамерса [6] из интеркалированного графитового соединения, которое представляет собой водный раствор. Водный раствор ОГ смешивали с льняным маслом и перетирали с высоким усилием сдвига, в результате чего получили эмульсию, которую вводили в водный ПУ и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Полученную смесь наносили на металлические поверхности и подвергали термической обработке в печи при 110°C в течение 30 мин. После чего поверхности, покрытые ПУ с ОГ, подвергали различным испытаниям. Установлено, что поврежденные участки покрытия способны самовосстанавливаться, и модификация ПУ оксидом графена усиливает антикоррозионные свойства. В [7] исследовано влияние ультразвуковой обработки на структуру нанонаполнителя в ПУ композитах, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ). Доказано, что изменение структуры наполнителя приводит к усилению переноса приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к наполнителю, как следствие – к упрочнению полимера в целом. В [8] исследовано влияние структуры УНТ, синтезированных на $\text{Ni}/0,16\text{MgO}$, $\text{Ni}/0,3\text{MgO}$, $\text{Ni}/0,5\text{MgO}$ катализаторах, на радиопоглощающие свойства ПУ «Силагерм», а также приведена иерархическая структура полученных

композитов. В работе [9] изучены полиуретановые композиты, модифицированные фуллереном C60 (0,1–0,5 масс. %). С помощью диэлектрической спектроскопии установлено, что при увеличении массовой концентрации фуллеренов в ПУ увеличивается температура стеклования, что ведет к потере эластичности материала.

Введение в ПУ различных типов наноматериалов приводит к возникновению электропроводящих свойств [10; 11]. Авторами работы [12] были изготовлены электропроводящие и эластичные нити на основе термопластичного ПУ (ТПУ) с помощью технологии последовательного декорирования многостенными (МУНТ) и одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Процесс изготовления нитей базировался на электро-спиннинговой технологии с применением ультразвука и намотки. Использование двух типов УНТ для декорирования ТПУ нити привело к повышению электропроводности нитей до $13 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$.

Отдельной областью научных исследований является изучение влияния применения углеродных наноструктур в качестве активного компонента для полимерных электронагревателей [13–15]. В качестве основы электронагревательных элементов могут быть использованы различные полимерные матрицы. В [16] описан гибкий электронагреватель, который представляет собой подложку из полиэтилентерефталата толщиной 180 мкм, на поверхность которой наносили пленку из УНТ. На поверхность пленки из УНТ приклеивали медные электроды толщиной 20 мкм, необходимые для подключения нагревателя к постоянному электрическому току. В [17] в качестве основы для нагревателя использовали слой УНТ, на который наносили полидиметилсилоксан (ПДМС). После полимеризации к полученному нагревателю подключение осуществлялось с помощью зажимов типа «крокодил». На зажимы подавали постоянный электрический ток, вследствие чего происходил нагрев модифицированного ПДМС. Установлено, что данные нагреватели способны обеспечивать температуру 210°C при питающем напряжении постоянного тока 100 В.

Применение термопластичных полиуретанов, модифицированных УНТ, позволяет получать гибкие нагревательные элементы, которые способны нагреваться до 140°C при питающем напряжении постоянного тока 10 В [18]. Температура нагрева и значение питающего напряжения таких нагревателей зависит от массового содержания УНТ [19; 20]. Чем больше УНТ в ПУ, тем меньшее питающее напряжение постоянного тока требуется для стабильной работы электронагревателя.

Цель работы – исследование тепловыделений ПУ, модифицированных МУНТ, при их подключении к источнику постоянного электрического тока.

В связи с этим задачами работы являются:

- 1) разработать методику изготовления ПУ композитов, модифицированных различными типами МУНТ;
- 2) исследовать зависимость изменения электропроводящих свойств наномодифицированных ПУ от массовой концентрации модификатора – МУНТ;
- 3) исследовать распределение температурных полей на образцах нагревателей с помощью бесконтактного метода измерения температуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве полимерной матрицы для формирования композитов использовали полиуретановый компаунд «Силагерм 6030» (ООО «ПО «Технология Пласт» (Москва, Россия)), который состоял из основы и отвердителя. Электропроводящий наполнитель – многостенные углеродные нанотрубки, синтезированные на $\text{Fe-Co}_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ (МУНТ1) и $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (МУНТ2) катализаторах. Удельную поверхность МУНТ исследовали с помощью анализатора «Сорбтометр-М» (Новосибирск, Россия). Морфологию МУНТ исследовали по снимкам, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) «Hitachi H-800» (Hitachi, Япония) в вакууме при давлении $6 \cdot 10^{-5}$ Па и напряжении 20 кВ. Микроструктуру среза образца на основе ПУ, модифицированного МУНТ (ПУМУНТ), исследовали с помощью цифрового микроскопа «QX7» (Digital Blue, Уэйн, США). Толщину образцов на основе ПУМУНТ измеряли с помощью микрометра «МК 0-25мм» (СССР).

МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Для изготовления ПУМУНТ смешивали основу с отвердителем с помощью вертикальной роторной мешалки «НТ-120 DX» (DAIHAN Scientific, Южная Корея) в соотношении 1/1 в емкости объемом 200 мл. Время смешивания – 10 мин при частоте вращения перемешивающего устройства 400 об/мин. В зависимости от требуемой концентрации МУНТ в ПУ, к полученной смеси добавляли расчетное количество МУНТ и смешивали в течение 20 мин со скоростью вращения перемешивающего устройства 300 об/мин. После чего 1/5 часть полученного ПУМУНТ формовали между двумя фторопластовыми пленками так, чтобы толщина отвердевшего образца составляла 2 мм. Изготовление таких образцов было необходимо для исследований микроструктуры ПУМУНТ, изготовленного без вакуумной обработки. Оставшийся ПУМУНТ помещали в вакуумный термощаф «ВТШ-К52-250» (Фрязино, Россия) на 10 мин при давлении $-0,1 \text{ МПа}$ и температуре 25°C , что было необходимо для удаления из смеси воздуха, образовавшегося после процесса смешения компонентов ПУМУНТ. Далее, формуя 1/3 часть ПУМУНТ по технологии получения образцов для исследования микроструктуры ПУМУНТ, были изготовлены образцы с применением вакуумной обработки для исследования удельного объемного сопротивления и микроструктуры ПУМУНТ. Оставшуюся часть ПУМУНТ формовали между двумя металлическими поверхностями, изготовленными из алюминиевой фольги с толщиной 100 мкм (ООО «Уральская фольга», Михайловск, Россия). Между металлическими поверхностями прокладывали стеклянные подложки толщиной 2 мм. Таким образом, было получено по три комплекта сформованных образцов для каждой концентрации МУНТ в ПУ. После формовки образцы ПУМУНТ оставляли на 14 суток для полной полимеризации при температуре $25\text{--}30^\circ\text{C}$. Полимеризовавшиеся образцы ПУМУНТ извлекали из форм и нарезали до нужных для исследований размеров.

Всем образцам модифицированных полимеров (ПУ) были присвоены обозначения в соответствии с используемым типом МУНТ и его массовым содержанием в ПУ (таблица 1).

Таблица 1. Обозначение композитов на основе ПУ, модифицированных МУНТ

Тип МУНТ	Массовое содержание МУНТ в ПУ(масс.%)	Обозначение композита
МУНТ1	1	ПУМУНТ1-1
	3	ПУМУНТ1-3
	5	ПУМУНТ1-5
	7	ПУМУНТ1-7
МУНТ2	1	ПУМУНТ2-1
	3	ПУМУНТ2-3
	5	ПУМУНТ2-5
	7	ПУМУНТ2-7

Из образцов ПУМУНТ, сформованных между компланарными фольгами, вырезали пластины с размерами 10×45 мм. С противоположных краев пластин оставляли часть фольги (выступ) (рис. 1 а) для подключения к источнику постоянного напряжения. В качестве изоляции использовали пленку “ORACAL 640” («ООО ПЛАСТ-ТОРГ» (Тамбов, Россия)), которой обклеивали полученные пластины (рис. 1 б).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

На первой стадии исследований измеряли величину сопротивления R_v . Для этого изготавливали измерительную ячейку (рис. 2), которая состояла из двух фторопластовых цилиндров 1 диаметром 25 мм и высотой 50 мм. На один из торцов каждого цилиндра были приклеены измерительные электроды 2, изготовленные из граффлекса толщиной 200 мкм. ПУМУНТ устанавливали между измерительными электродами. Для снижения величины контактных сопротивлений между ПУМУНТ и графлексом сверху на фторопластовый цилиндр устанавливали груз 3 массой 2 кг. Контакт между измерительным прибором и измерительными электродами устанавливали с помощью щупов с зажимами типа «крокодил» “REX10 Rexant” (“Lin'an CF Co.,Ltd”, Жеджанг, Китай). В качестве измерительного прибора использовали RLC-метр “Mastech MS5308”

(“PRECISION MASTECH ENTERPRISES COMPANY”, Гонконг, Китай).

Измеренное сопротивление R_v пересчитывали по формуле [13;21], тем самым получая значение удельного объемного электрического сопротивления ρ_v :

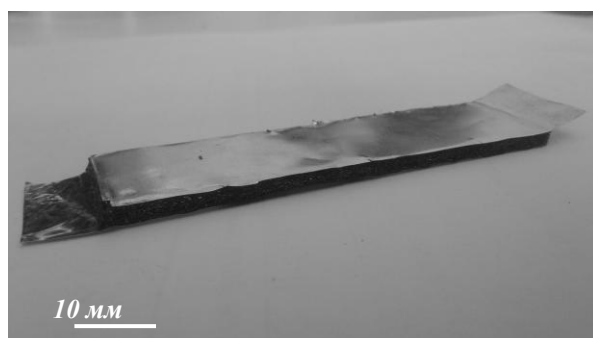
$$\rho_v = R_v \times \frac{S}{\delta},$$

где S – площадь поперечного сечения измерительного электрода, см²;

δ – толщина образца [22; 23].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

На второй стадии исследовали тепловыделения образцов наномодифицированных композитов. В качестве устройства для электропитания образцов нагревателей на основе ПУМУНТ (ОНПУМУНТ) использовали лабораторный автотрансформатор «Ресанта ЛАТР TDGC2-3» (Москва, Россия). Для преобразования переменного тока в постоянный использовали диодный мост “КВРС1010” (Китай) с максимальным обратным током 10 мкА. В качестве измерительных приборов использовали мультиметры “UNI-T UT61E” (Дунгуань, Китай) и “UNI-T UT71E” (Дунгуань, Китай), которые снабжены встроенным



а



б

Рис. 1. Пример образца нагревателя на основе ПУМУНТ для исследований электрофизических и тепловых параметров:
а – образец без изоляции; б – образец с изоляцией

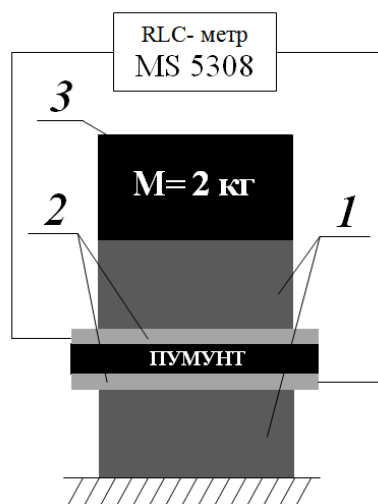


Рис. 2. Схема измерения поверхностного сопротивления:
1 – фторопластовые цилиндры; 2 – измерительные электроды; 3 – груз

блоком АЦП, что позволяет передавать и записывать измеряемые данные на ПК через интерфейс USB. Температуру на поверхности ОНПУМУНТ и равномерность распределения температурного поля фиксировали с помощью бесконтактного метода измерения, реализованного в тепловизоре “Testo 871–1” (Шварцвальд, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Согласно проведенным измерениям, удельная поверхность МУНТ1 и МУНТ2 составляет 305,2 и 306,2 м²/г соответственно.

На рис. 3 показано ПЭМ-изображение МУНТ1.

Анализ ПЭМ-изображений (рис. 3) позволяет сделать вывод, что представленный наноматериал состоит из пучков МУНТ с наружным диаметром около 20–40 нм. Частицы катализатора в данном материале не просматриваются.

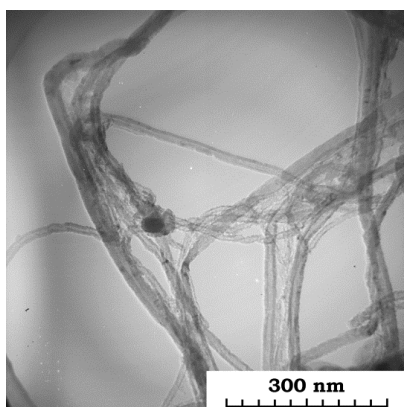


Рис. 3. ПЭМ изображение МУНТ1

На рис. 4 показано ПЭМ-изображение МУНТ2.

ПЭМ-изображения, представленные на рис. 4, демонстрируют МУНТ, наружный диаметр которых составляет 10–15 нм. Катализатор находится в закапсулированном внутри МУНТ состоянии.

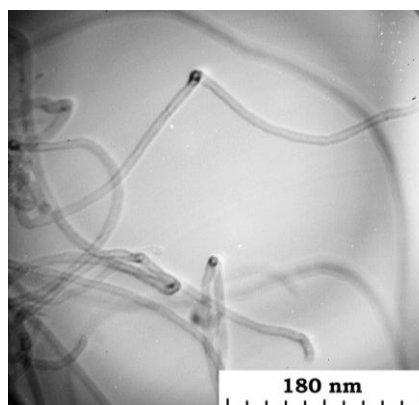


Рис. 4. ПЭМ изображение МУНТ2

В таблице 2 представлены данные по удельному объемному сопротивлению ПУ, модифицированных МУНТ.

Анализ данных, представленных в таблице 2, позволяет сделать вывод, что использование в качестве электропроводящего наполнителя МУНТ1 в ПУ вместо МУНТ2 позволяет получать ПУМУНТ с более низким удельным сопротивлением. У ПУМУНТ1, содержащего 1, 2, 3 и 7 масс. % МУНТ1, удельное сопротивление ниже на 2–3 порядка, чем у ПУМУНТ2. Это связано с тем, что наружный диаметр МУНТ1 в 2 раза больше наружного диаметра МУНТ2, что подтверждено анализом ПЭМ изображений МУНТ (рис. 3, рис. 4). Следовательно, МУНТ1 занимает большее пространство в матрице ПУ, чем МУНТ2, при равном массовом содержании, что приводит к образованию большего количества электропроводящих контактов в ПУ, образованных частицами МУНТ1.

На рис. 5 представлено фото среза ПУМУНТ, увеличенного в 60 раз.

Внешний вид срезов ПУМУНТ (рис. 5), позволяет сделать вывод, что вакуумная обработка способствует

Таблица 2. Удельное объемное сопротивление ПУ, модифицированных МУНТ

Название композита	Удельное объемное сопротивление ($\Omega \times \text{см}$)	Название композита	Удельное объемное сопротивление ($\Omega \times \text{см}$)
ПУМУНТ1-1	$1,2 \times 10^7$	ПУМУНТ2-1	$1,65 \times 10^9$
ПУМУНТ1-3	$3,4 \times 10^5$	ПУМУНТ2-3	$3,79 \times 10^8$
ПУМУНТ1-5	$1,5 \times 10^5$	ПУМУНТ2-5	$9,02 \times 10^7$
ПУМУНТ1-7	$3,5 \times 10^4$	ПУМУНТ2-7	$1,4 \times 10^7$

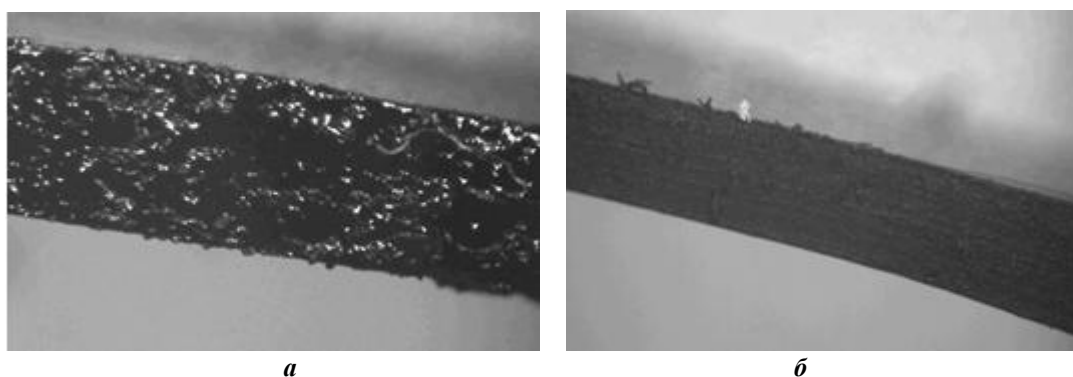


Рис. 5. Фотография среза ПУМУНТ увеличенного в 60 раз
а – ПУМУНТ 1-3, изготовленный без применения вакуумной обработки,
б – ПУМУНТ 1-3, изготовленный с применением вакуумной обработки

устранению образовавшихся воздушных включений и получению более плотного композита (рис. 5 б). Фотографии среза с увеличением в 60 раз представлены только для ПУМУНТ1-3, так как остальные композиты практически не отличались друг от друга.

На рис. 6 показаны зависимости электрического тока от времени работы образцов.

Для ОНПУМУНТ величина питающего напряжения находится в зависимости от массового содержания МУНТ в ПУ. Выявлено, что чем больше содержание МУНТ в ПУ, тем меньше номинальное пороговое значение напряжения питания ОНПУМУНТ, изготовленных на их основе для получения эффекта тепловыделения. Таким образом, величины номинального питающего напряжения для ОНПУМУНТ 1-1, ОНПУМУНТ 1-3, ОНПУМУНТ 1-5, ОНПУМУНТ 1-7, ОНПУМУНТ 2-3, ОНПУМУНТ 2-5, ОНПУМУНТ 2-7 составляли 100, 40, 12, 7, 12, 9 и 7 В соответственно. Превышение порога номинального напряжения приводило к выходу ОНПУМУНТ из строя, что сопровождалось интенсивным дымлением.

В ходе проведения испытаний выявлено, что для ОНПУМУНТ 1-1 характерно явление токовой флуктуации (рис. 6 а). Токовая флуктуация проявляется в хаотичных скачках и падениях электрического тока при неизменном питающем напряжении на протяжении цикла испытаний. ОНПУМУНТ 1-5, ОНПУМУНТ 1-7, ОНПУМУНТ 2-5 и ОНПУМУНТ 2-7 отличаются от остальных ОНПУМУНТ присутствием пусковых токов (рис. 6 б, рис. 6 в) в начальный момент времени подключения ОНПУМУНТ к источнику постоянного напряжения. Для ОНПУМУНТ 1-3 и ОНПУМУНТ

2-3 значения показателей электрического тока неизменны на протяжении всего цикла работы (рис. 6 а, б в).

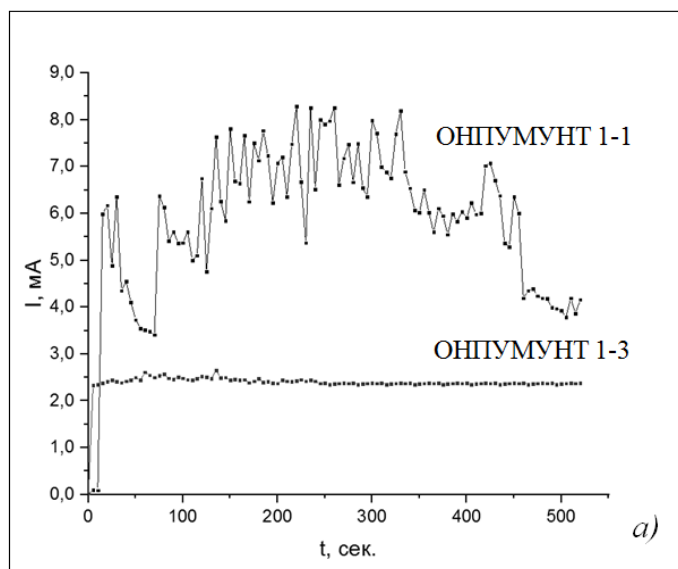
На рис. 7 представлены термограммы образцов нагревателей.

Из результатов тепловизионной съемки ОНПУМУНТ (рис. 7), подключенных к напряжению постоянного тока, можно сделать вывод о неравномерности распределения температурных полей на поверхности следующих образцов: ОНПУМУНТ 1-1, ОНПУМУНТ 1-3, ОНПУМУНТ 1-5, ОНПУМУНТ 2-3 и ОНПУМУНТ 1-7.

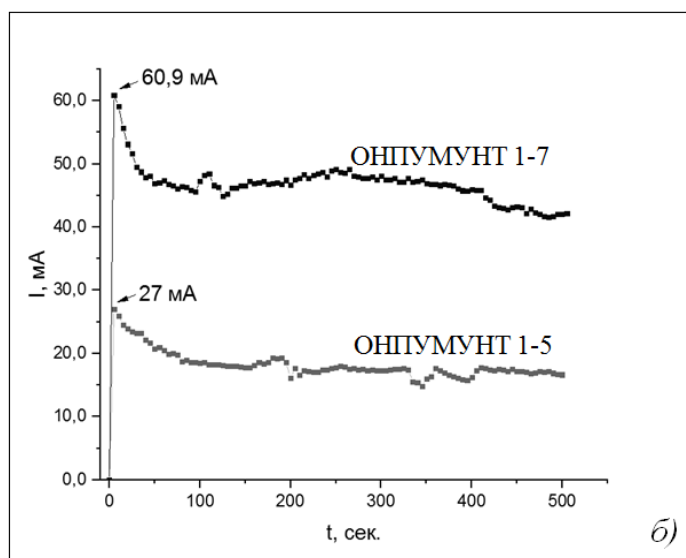
Максимальная температура нагрева отмечена на краях образцов нагревателей (ОНПУМУНТ 1-1, ОНПУМУНТ 1-3, ОНПУМУНТ 1-5, ОНПУМУНТ 2-3 и ОНПУМУНТ 2-5). Образцы с большей концентрацией МУНТ – ОНПУМУНТ 1-7 и ОНПУМУНТ 2-7 – демонстрируют значительно более равномерное распределение температурного поля по всей греющей поверхности. ОНПУМУНТ 2-1 не нагревался при питающем напряжении постоянного тока, значение которого постепенно изменяли от 0 до 250 В, что обусловлено низкими электропроводящими свойствами ПУМУНТ 2-1.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

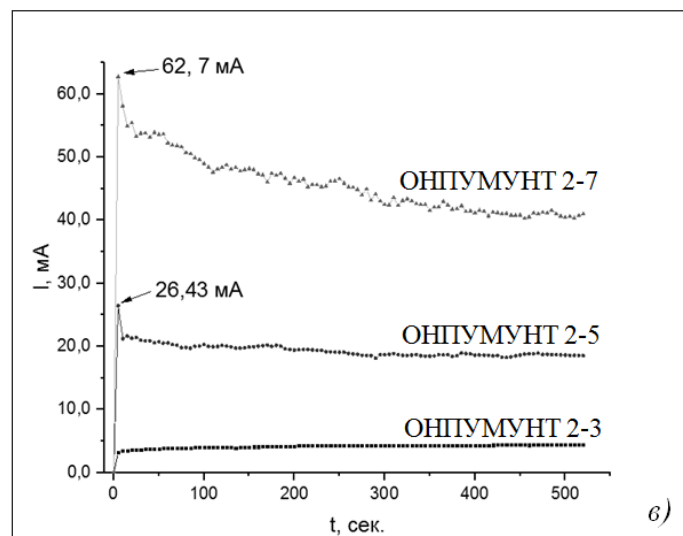
Выявлено, что электропроводящие свойства наномодифицированных полиуретанов зависят от диаметра многослойных углеродных нанотрубок и их массовой концентрации. Для композитов, полученных с применением многослойных углеродных нанотрубок, синтезированных на катализаторе $\text{Fe-Co}/_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$, удельное объемное электрическое сопротивление ниже на 2 порядка, чем у композитов, содержащих многослойные углеродные нанотрубки, синтезированные на $\text{Co-Mo}/_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе.



а



б



в

Рис. 6. Зависимость изменения силы тока от времени для ОНПУМУНТ
 а – ОНПУМУНТ 1-1, ОНПУМУНТ 1-3; б – ОНПУМУНТ 1-5, ОНПУМУНТ 1-7;
 в – ОНПУМУНТ 2-3, ОНПУМУНТ 2-5, ОНПУМУНТ 2-7

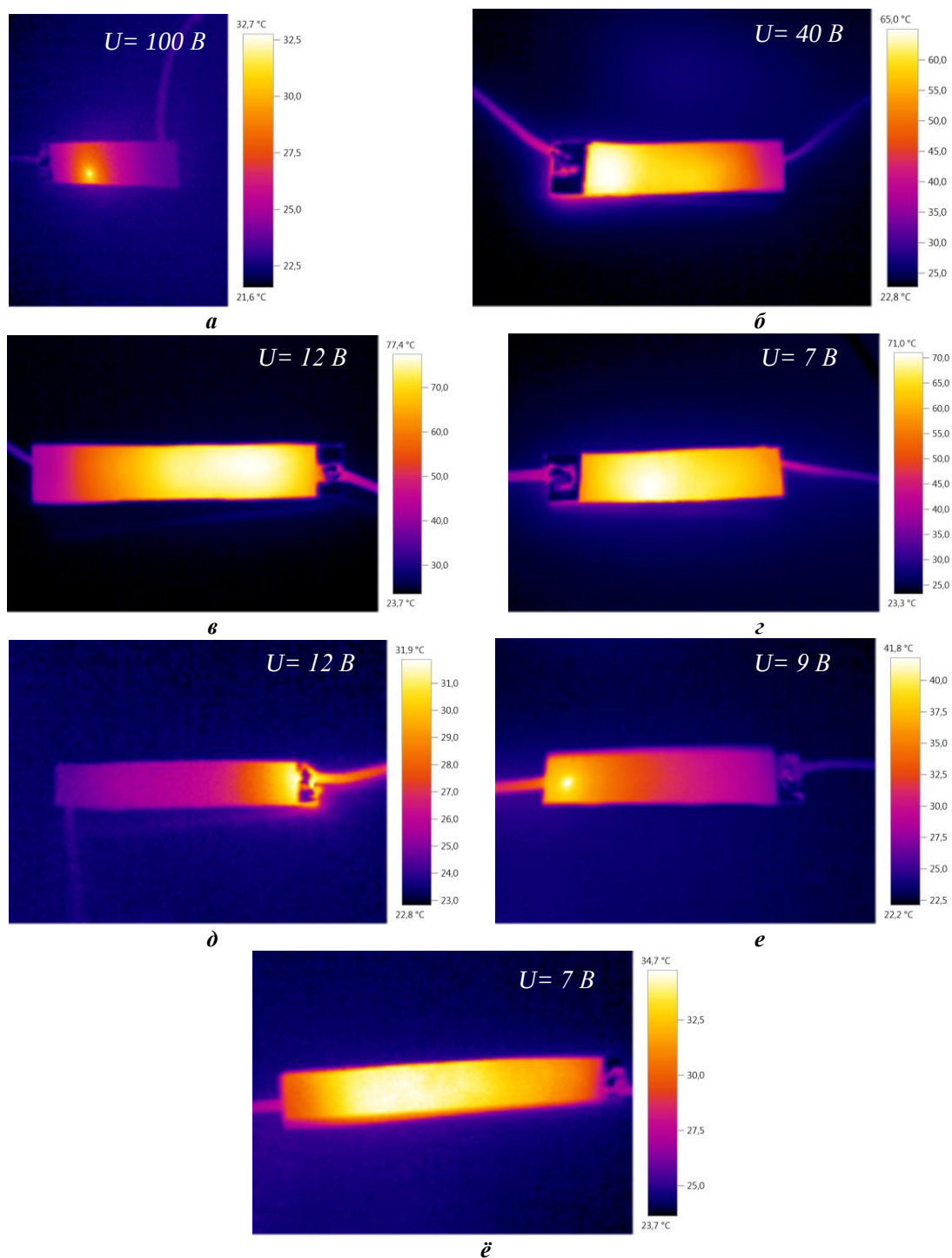


Рис. 7. Термограммы ОНПУМУНТ, подключенных к напряжению постоянного электрического тока
 а – ОНПУМУНТ 1-1, б – ОНПУМУНТ 1-3, в – ОНПУМУНТ 1-5, г – ОНПУМУНТ 1-7,
 д – ОНПУМУНТ 2-3, е – ОНПУМУНТ 2-5, е – ОНПУМУНТ 2-7

Установлено, что для образцов наномодифицированных полиуретанов с концентрацией многослойных углеродных нанотрубок (1, 3, 5 %) с диаметром 10–15 нм и многослойных углеродных нанотрубок (3 и 5 масс. %) с диаметром 20–40 нм и концентрацией 3 % при их подключению к источнику постоянного тока характерно неравномерное распределение температурного поля. При этом максимальная температура сосредотачивается на краях образцов наномодифицированного полиуретана.

Показано, что образцы с концентрацией 7 % углеродных нанотрубок, как меньшего, так и большего диамет-

ра, обладают равномерным распределением температурного поля по всей площади поверхности.

Полученные результаты исследования позволили определить влияние концентрации и диаметра многослойных углеродных нанотрубок на электропроводность и характер распределения температурного поля при подключении образцов к источнику постоянного тока.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-00032 Бел_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саундерс Д., Фриш К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
2. Яманова Р.Р. Современные материалы и технологии для получения форм и отливок при изготовлении сувенирной продукции // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 292–295.
3. Ирле К., Райер Р., Рошу Р., Штингль Т., Буланов М.Н. Высокоэффективные водно-дисперсионные полиуретановые ЛКМ для защиты стальных поверхностей // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 10. С. 43–46.
4. Еськов А.А., Лебедева Т.А., Белова М.В. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием летучих веществ (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 6. С. 8–35.
5. Li J., Feng Q., Cui J., Yuan Q., Qiu H., Gao S., Yang J. Self-assembled graphene oxide microcapsules in Pickering emulsions for self-healing waterborne polyurethane coatings // Composites Science and Technology. 2017. Vol. 151. P. 282–290.
6. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // Journal of the American Chemical Society. 1958. Vol. 80. № 6. P. 1339–1339.
7. Балаева С.М., Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Стоянов О.В. Зависимость степени усиления от структуры нанонаполнителя для нанокомпозитов полиуретан/углеродные нанотрубки // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 163–166.
8. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Парфимович И.Д., Буракова Е.А., Кобелев А.В., Дьячкова Т.П. Аспекты направленного синтеза углеродных нанотрубок для создания иерархических радиопоглощающих композитных материалов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. Т. 80. № 4. С. 337–343.
9. Гусева Е.Н., Пихуров Д.В., Зуев В.В. Диэлектрические свойства полиуретановых нанокомпозитов, модифицированных фуллереном C₆₀ и наноалмазами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 6. С. 982–989.
10. Leng J.S., Huang W.M., Lan X., Liu Y.J., Du S.Y. Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 92. № 20. P. 204101.
11. Hohimer C.J., Petrossian G., Ameli A., Mo C., Pötschke P. Electrical conductivity and piezoresistive response of 3D printed thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites // Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites XII 2018: proceedings of SPIE – International Society for Optics and Photonics. 2018. Vol. 10596. P. 105960J.
12. Li Y., Zhou B., Zheng G., Liu X., Li T., Yan C., Cheng C., Dai K., Liu C., Shen C., Guo Z. Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing // Journal of Materials Chemistry C. 2018. Vol. 6. № 9. P. 2258–2269.
13. Ягубов В.С., Щегольков А.В. Саморегулируемый электронагреватель на основе эластомера, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. Т. 80. № 3. С. 341–345.
14. Tang P., Zhang R., Shi R., Bin Y. Synergetic effects of carbon nanotubes and carbon fibers on electrical and self-heating properties of high-density polyethylene composites // Journal of Materials Science. 2015. Vol. 50. № 4. P. 1565–1574.
15. Xiao Z., Sheng C., Xia Y., Yu X., Liang C., Huang H., Gan Y., Zhang J., Zhang W. Electrical heating behavior of flexible thermoplastic polyurethane/Super-P nanoparticle composite films for advanced wearable heaters // Journal of industrial and engineering chemistry. 2019. Vol. 71. P. 293–300.
16. Liu P., Liu L., Jiang K., Fan S. Carbon-nanotube-film microheater on a polyethylene terephthalate substrate and its application in thermochromic displays // Small. 2011. Vol. 7. № 6. P. 732–736.
17. Yan J., Jeong Y.G. Highly elastic and transparent multiwalled carbon nanotube/polydimethylsiloxane bilayer films as electric heating materials // Materials & Design. 2015. Vol. 86. P. 72–79.
18. Luo J., Lu H., Zhang Q., Yao Y., Chen M., Li Q. Flexible carbon nanotube/polyurethane electrothermal films // Carbon. 2016. Vol. 110. P. 343–349.
19. Ha J.-H., Chu K., Park S.-H. Electrical Properties of the Carbon-Nanotube Composites Film Under Extreme Temperature Condition // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2019. Vol. 19. № 3. P. 1682–1685.
20. Yao X., Hawkins S.C., Falzon B.G. An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs // Carbon. 2018. Vol. 136. P. 130–138.
21. Марков А.В., Гушин В.А., Марков В.А. Термоэлектрические характеристики электропроводящих композитов на основе смесей кристаллизующихся и аморфных полимеров с техническим углеродом // Пластические массы. 2019. № 1-2. С. 44-47.
22. Raza M.A., Westwood A., Brown A., Hondow N., Stirling Ch. Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface application // Carbon. 2011. Vol. 49. № 13. P. 4269–4279.
23. Yagubov V., Stolyarov R., Memetov N., Blokhin A., Tkachev A., Gorshkova A., Moskova M. Nanomodified electroconducting glue compositions based on polychloroprene rubber // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 2041. № 1. P. 020026.

REFERENCES

1. Saunders D., Frish K. *Khimiya poliuretanov* [Polyurethane Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 470 p.
2. Yamanova R.R. Modern materials and technologies for obtaining molds and castings in the manufacture of souvenirs. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 292–295.
3. Irle K., Rayer R., Roshu R., Shtingl T., Bulanov M.N. High-performance waterborne polyurethane coatings for protection of steel surfaces. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2011, no. 10, pp. 43–46.
4. Eskov A.A., Lebedeva T.A., Belova M.V. Paint-and-lacquer materials with lowered content of volatile

- organic compounds (review). *Trudy VIAM*, 2015, no. 6, pp. 8–35.
5. Li J., Feng Q., Cui J., Yuan Q., Qiu H., Gao S., Yang J. Self-assembled graphene oxide microcapsules in Pickering emulsions for self-healing waterborne polyurethane coatings. *Composites Science and Technology*, 2017, vol. 151, pp. 282–290.
 6. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339.
 7. Balaeva S.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E., Stoyanov O.V. Dependence of the degree of amplification on the structure of the nanofiller for polyurethane/carbon nanotubes nanocomposites. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 163–166.
 8. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Parfimovich I.D., Burakova E.A., Kobelev A.V., Dyachkova T.P. Aspects of the directional synthesis of carbon nanotubes to create hierarchical radio-absorbing composite materials. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy*, 2018, vol. 80, no. 4, pp. 337–343.
 9. Guseva E.N., Pikhurov D.V., Zuev V.V. Dielectric properties of polyurethane nanocomposites modified by fullerene C₆₀ and nanodiamonds. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik informatsionnykh tekhnologiy, mekhaniki i optiki*, 2018, vol. 18, no. 6, pp. 982–989.
 10. Leng J.S., Huang W.M., Lan X., Liu Y.J., Du S.Y. Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, no. 20, pp. 204101.
 11. Hohimer C.J., Petrossian G., Ameli A., Mo C., Pötschke P. Electrical conductivity and piezoresistive response of 3D printed thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites. *Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites XII 2018: proceedings of SPIE – International Society for Optics and Photonics*, 2018, vol. 10596, pp. 105960J.
 12. Li Y., Zhou B., Zheng G., Liu X., Li T., Yan C., Cheng C., Dai K., Liu C., Shena C., Guo Z. Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, vol. 6, no. 9, pp. 2258–2269.
 13. Yagubov V.S., Shchegolkov A.V. Self-regulating electric heater based on elastomer, modified with multilayer carbon nanotubes. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy*, 2018, vol. 80, no. 3, pp. 341–345.
 14. Tang P., Zhang R., Shi R., Bin Y. Synergetic effects of carbon nanotubes and carbon fibers on electrical and self-heating properties of high-density polyethylene composites. *Journal of Materials Science*, 2015, vol. 50, no. 4, pp. 1565–1574.
 15. Xiao Z., Sheng C., Xia Y., Yu X., Liang C., Huang H., Gan Y., Zhang J., Zhang W. Electrical heating behavior of flexible thermoplastic polyurethane/Super-P nanoparticle composite films for advanced wearable heaters. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2019, vol. 71, pp. 293–300.
 16. Liu P., Liu L., Jiang K., Fan S. Carbon-nanotube-film microheater on a polyethylene terephthalate substrate and its application in thermochromic displays. *Small*, 2011, vol. 7, no. 6, pp. 732–736.
 17. Yan J., Jeong Y.G. Highly elastic and transparent multiwalled carbon nanotube/polydimethylsiloxane bilayer films as electric heating materials. *Materials & Design*, 2015, vol. 86, pp. 72–79.
 18. Luo J., Lu H., Zhang Q., Yao Y., Chen M., Li Q. Flexible carbon nanotube/polyurethane electrothermal films. *Carbon*, 2016, vol. 110, pp. 343–349.
 19. Ha J.-H., Chu K., Park S.-H. Electrical Properties of the Carbon-Nanotube Composites Film Under Extreme Temperature Condition. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 1682–1685.
 20. Yao X., Hawkins S.C., Falzon B.G. An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs. *Carbon*, 2018, vol. 136, pp. 130–138.
 21. Markov A.V., Gushchin V.A., Markov V.A. Thermoelectric characteristics of electrically conductive composites based on mixtures of crystallizable and amorphous polymers with technical carbon // *Plastics*. 2019. no. 1-2. Pp. 44-47.
 22. Raza M.A., Westwood A., Brown A., Hondow N., Stirling Ch. Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface application. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 13, pp. 4269–4279.
 23. Yagubov V., Stolyarov R., Memetov N., Blokhin A., Tkachev A., Gorshkova A., Moskova M. Nanomodified electroconducting glue compositions based on polychloroprene rubber. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 2041, no. 1, pp. 020026.

HEAT GENERATION OF NANOMODIFIED ELECTRICALLY-CONDUCTIVE POLYURETHANE DURING THE FLOW OF DIRECT CURRENT

© 2019

V.S. Yagubov, postgraduate student of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

A.V. Shchegolkov, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing”

Tambov State Technical University, Tambov (Russia)

Keywords: polyurethane; specific volume resistance; composite; nanomodified polyurethane; multi-wall carbon nanotubes (MWCNT); temperature self-regulation.

Abstract: The development of new types of functional materials based on modified polymers is a promising scientific task. Modified polymers are widely used in radio electronics and electrical engineering. The most effective approach that allows both to change physicomechanical and electro-physical properties of polymers is the introduction of carbon nanomaterials – nanomodifiers – into their structure. As there is a large variety of carbon nanostructures and the types of polymers, it is necessary to study and evaluate the influence of carbon nanostructures morphology and concentration of the introduced modifier on the properties of polymers.

In this regard, the paper deals with the study of the influence of different morphology carbon nanostructures in the composition of polyurethane on heat generation during the flow of direct current.

For this purpose, the authors carried out the experimental studies of polyurethane composites with different mass content (wt. %) of multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) synthesized using different catalysts. The studies of electrically-conductive properties of nanomodified composites at different concentrations of two types of MWCNTs were carried out. During the study, the authors identified that PU modified with 7 wt. % MWCNT synthesized on $\text{Fe-Co}_{2.1}\text{Al}_2\text{O}_3$ had the lowest specific volume electrical resistance ($3.5 \times 10^4 \Omega \times \text{cm}$). Using the non-contact method of measuring, the authors studied the distribution of temperature field on the surface of samples of nanomodified composites by connecting them to a DC source. It was found that heater samples made of polyurethanes modified with 7 wt. % MWCNT had the most uniform distribution of temperature field. The research revealed the effect of current fluctuations, which can be explained by the chaotic electrically-conductive network formed by an MWCNT in polyurethane.

The study identified that different MWCNT mass content in the composite affects the temperature field distribution when a constant electric voltage is applied, which follows from special aspects of carbon nanostructures distribution in the polymer matrix.