

Сравнительный анализ тепловых эффектов в эластомерах, модифицированных МУНТ при постоянном электрическом напряжении

© 2021

Щегольков Александр Викторович, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

E-mail: Energynano@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>

Аннотация: Проведен сравнительный анализ эластомеров – полиуретана (НПК) и кремнийорганического компаунда (НКОК), модифицированных углеродными нанотрубками (МУНТ) с массовым содержанием от 1 до 9 %. МУНТ синтезированы по CVD-технологии с применением катализаторов Co-Mo/Al₂O₃-MgO (МУНТ1) и Fe-Co/2,1Al₂O₃ (МУНТ2). Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что самая низкая удельная объемная электропроводность (5×10^{-10} См×см⁻¹) характерна для полиуретанового эластомера (1 мас.% МУНТ, синтезированных на катализаторе Fe-Co/2,1Al₂O₃). Для кремнийорганического эластомера, модифицированного 9 мас.% МУНТ1, удельная объемная электропроводность составила 4×10^{-1} См×см⁻¹. Определены параметры перколяционной модели электропроводности для НПК, НКОК с МУНТ1 и МУНТ2 с учетом коэффициента упаковки МУНТ и критического индекса электропроводности. Наибольшая равномерность температурного поля характерна для кремнийорганического эластомера с 7 мас.% МУНТ2. Неоднородное температурное поле в модифицированных эластомерах, изготовленных на основе полиуретана, может быть вызвано локальной спутанностью МУНТ, выраженной в образовании агломератов, или более плотной упаковкой электропроводящих сетей, которая, в свою очередь, приводит к снижению тепловой мощности. Температура нагрева наномодифицированных композитов, изготовленных из НКОК 1 и НКОК 2, может варьироваться от 32,9 до 102 °С. Исследованы режимы тепловыделений наномодифицированных эластомеров в диапазоне от 6 до 30 В постоянного электрического тока. Проведено сравнение тепловыделений в образцах на основе эластомеров и керамики. Исследование позволило выявить наилучшее сочетание полимерной матрицы и типа МУНТ. Для электронагревателей наиболее рационально применять кремнийорганический компаунд при концентрации МУНТ 7 % и в зависимости от уровня питающего напряжения 12 или 24 В использовать МУНТ1 или МУНТ2.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки; катализатор; кремнийорганический компаунд; полиуретановый компаунд; нагрев; перколяция; модифицирование.

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

Для цитирования: Щегольков А.В. Сравнительный анализ тепловых эффектов в эластомерах, модифицированных МУНТ при постоянном электрическом напряжении // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 1. С. 63–73. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-1-63-73.

ВВЕДЕНИЕ

Новые технологии создания электропроводящих полимерных композитных материалов основаны на двух различных принципах, при которых электропроводность может быть обеспечена непосредственно полимерными цепочками, которые могут модифицироваться, или внешними дисперсными проводящими структурами [1]. Эти способы не позволяют достигнуть значительной электропроводности таких материалов, как медь, алюминий или серебро, но в то же время с помощью проводящих полимеров можно добиваться разнообразных функциональных свойств, к которым относится зависимое от температуры или внешнего давления электрическое сопротивление.

Несмотря на то, что в качестве материалов с саморегулированием температуры в основном применяют керамические композиты [2–4], для которых разработаны различные технологии изготовления, в том числе и 3D-технология, позволяющая формировать в нагревателе различные типы отверстий [5], существует явная проблема, связанная с механической прочностью

и устойчивостью электрических контактов таких нагревателей.

Полимеры, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ), могут быть использованы в качестве функционального материала нагревателей, обладающих свойствами саморегулирования температуры [6]. При этом большое значение приобретают исследования различных полимерных матриц и дисперсных наноразмерных наполнителей, к которым относятся УНТ [7]. Применение в качестве полимеров эластомеров открывает возможности, связанные с гибкостью, эластичностью и возможностью создания эффективного теплового контакта с различными по геометрии поверхностями [8]. Следует учитывать высокую термическую стабильность (до +200 °С) эластомеров как при высоких, так и при низких температурах, что делает целый ряд эластомеров эффективными материалами для создания нагревательных элементов. Такие материалы в качестве электронагревателей могут быть использованы для борьбы с наледью в авиационной технике – за счет тепловыделений в результате преобразования электрической энергии в тепловую под действием

подводимого электрического напряжения и тока [9; 10]. Дисперсная электропроводящая фаза в таких нагревателях может быть либо на основе смеси УНТ и графена [10], либо с одним графеновым наполнителем [11], либо с применением обработанных УНТ [12], что позволяет улучшить характеристики антиобледенительных систем.

В то же время распространение получили различные типы тепловых вентиляторов, которые обеспечивают подогрев воздушных потоков. Энергетическая эффективность тепловых вентиляторов связана с точностью поддержания температурных режимов нагревателей и возможностью оптимизации геометрических параметров нагревателей [13]. Эластичная полимерная матрица хорошо поддается механической обработке и может эффективно использоваться для подогрева газообразных потоков.

Особую роль в механизмах стабилизированного тепловыделения играют УНТ [14; 15], которые обеспечивают нужные уровни перколяции электропроводящей фазы в полимерной матрице.

В целом ряде научных работ [15–17] были получены противоречивые результаты относительно зависимости порога перколяции от аспектного отношения в УНТ. Согласно анализу исключенного объема [15], порог перколяции суспензии с углеродными структурами должен уменьшаться с увеличением соотношения сторон в углеродных структурах. Из результатов, представленных в работе [16], следует, что уменьшение порога перколяции связано с увеличением длины УНТ, в то время как в [17] показан возрастающий порог перколяции, связанный с увеличением длины УНТ.

В работе [18] проведены теоретические исследования и показано, что самая высокая электрическая проводимость может быть реализована в том случае, когда УНТ частично, а не идеально или случайно выровнены. Исследования показывают, что агломерация УНТ усиливает электрическую проводимость для более низких фракций УНТ, в то время как эффект менее выражен для более высоких фракций. Это согласуется с существующими экспериментальными данными [19].

Электрофизические свойства наномодифицированных полимерных матриц связаны напрямую с морфологическими особенностями как полимерных матриц, так и углеродных наноструктур, что в конечном счете оказывает влияние на процесс тепловыделения в условиях протекания электрического тока. В ряде случаев большое влияние на формирование электропроводности могут оказывать морфологические свойства не только отдельных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), но и агломератов, образованных пучками МУНТ [18].

Исследование и анализ равномерности тепловыделений на поверхности наномодифицированных эластомеров может использоваться как косвенный фактор оценки гомогенности распределения МУНТ. Это следует из того, что качественная картина температурного поля может быть связана с распределением электрического поля. Формирование электрического поля определяется электропроводящими частицами МУНТ в полимерной матрице [20].

Для понимания механизма распределения МУНТ в полимерной матрице и его влияния на процесс тепловыделения необходимы исследования с различными типами эластомеров для введения МУНТ, обладающих

разными морфологическими характеристиками и концентрациями, позволяющими оценить порог перколяции [21; 22].

Цель работы – исследование влияния морфологии МУНТ с различной концентрацией на объемную удельную электропроводность и тепловыделения наномодифицированных эластомеров.

Задачами исследования являются:

1) разработка методики изготовления и получения электропроводящих наномодифицированных эластомеров на основе кремнийорганической и полиуретановой эластомерных матриц и МУНТ, синтезированных по CVD-технологии с применением Co-Mo/Al₂O₃-MgO и Fe-Co/2,1Al₂O₃ катализаторов;

2) изучение влияния различных концентраций МУНТ в двух различных типах эластомеров на значение удельного поверхностного электрического сопротивления, значения питающего напряжения, а также на тепловыделение при работе на постоянном электрическом токе.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимерной матрицы использовали два типа эластомера: полиуретановый компаунд «Силагерм 6030» и кремнийорганический компаунд «Силагерм 8030» (ООО «ЭЛЕМЕНТ 14», Москва, Россия). Для модифицирования двух типов эластомеров были использованы МУНТ, синтезированные по CVD-технологии с каталитическими системами Co-Mo/Al₂O₃-MgO (МУНТ1) и Fe-Co/2,1Al₂O₃ (МУНТ2). Морфологию МУНТ исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микроскоп Hitachi H-800 (Hitachi, Япония).

С целью снижения доли микроразмерных агломератов, входящих в состав порошка МУНТ, проводили механическую обработку на установке с лопастной мешалкой WF-20B (Китай). Механическая обработка порошков МУНТ1 и МУНТ2 происходила при частоте вращения ротора 25000 об/мин с дискретизацией по времени в течение 10 мин с 5-минутными перерывами после каждых 2 мин обработки. Для удаления влаги МУНТ помещали в вакуумный термошкаф «ВТШ-К52-250» при 120 °С на 1 ч.

Компонент (А) – кремнийорганический компаунд (силикон) или полиуретан и наполнитель МУНТ (МУНТ1 или МУНТ2) смешивали на верхнеприводной механической мешалке WiseStir HT 120DX (Корея) при 200 об/мин в течение 20 мин.

Далее в смесь вводили второй компонент, обеспечивающий полимеризацию (компонент В), с последующим перемешиванием в течение 10 мин при температуре 22 °С. Затем полученные образцы помещали в вакуумный шкаф и после этого формовали в виде плоских пластин по технологии, показанной на рис. 1. Внешний вид нагревательного элемента приведен на рис. 2.

Эластомеры, модифицированные МУНТ, получили собственные обозначения (таблица 1).

Методика определения объемной электропроводности

Измерение удельной объемной электропроводности проводили по методике ГОСТ Р 50499-93 (МЭК 93-80). В качестве измерительного прибора использовали

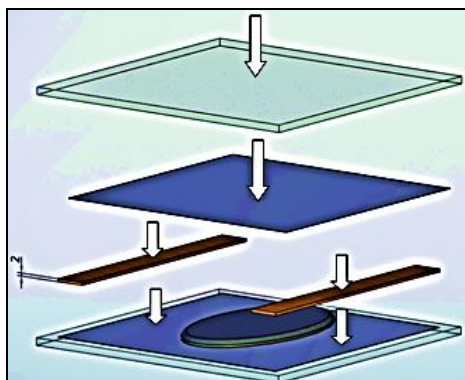


Рис. 1. Схема формования образцов нагревателей
Fig. 1. The diagram of formation of heater samples

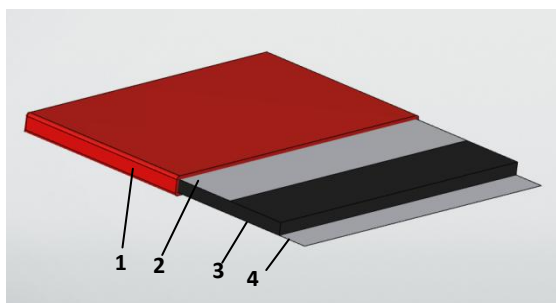


Рис. 2. Внешний вид нагревательного элемента:
1 – электроизоляционный слой; 2 – верхний электрод; 3 – эластомер с МУНТ; 4 – нижний электрод
Fig. 2. Physical form of a heating component:
1 – electrically insulating layer; 2 – upper electrode; 3 – elastomer with MCNT; 4 – bottom electrode

Таблица 1. Обозначение композитов на основе эластомеров, модифицированных МУНТ
Table 1. The marking of elastomer-based composites modified with MCNT

Тип катализатора МУНТ	Массовое содержание МУНТ в композите, %	Обозначение эластомера на основе полиуретана	Обозначение эластомера на основе кремнийорганического компаунда
МУНТ1 Co-Mo/Al ₂ O ₃ -MgO	1	НПК 1.1	НКОК 1.1
	3	НПК 1.3	НКОК 1.3
	5	НПК 1.5	НКОК 1.5
	7	НПК 1.7	НКОК 1.7
	9	НПК 1.9	НКОК 1.9
МУНТ2 Fe-Co/2,1Al ₂ O ₃	1	НПК 2.1	НКОК 2.1
	3	НПК 2.3	НКОК 2.3
	5	НПК 2.5	НКОК 2.5
	7	НПК 2.7	НКОК 2.7
	9	НПК 2.9	НКОК 2.9

«Тераомметр Е6-3» с диапазоном измерения электрического сопротивления от 10 кОм до 10 ГОм. Метод измерения основан на двухпроводной схеме измерения на постоянном токе. Для других диапазонов измерения использовали мультиметр UNIT 61E (Китай).

Систематическая погрешность измерения сопротивлений тераомметра Е6-3, выраженная в % от максимального значения шкалы, составила:

- до 1 ГОм – не более $\pm 1,5\%$ (1 ГОм);
- на пределе 10 ГОм – не более $\pm 2,5\%$ (до 10 ГОм);
- до 1 ТОм – не более $\pm 10\%$;
- на пределе 10 ТОм – не более $\pm 20\%$.

Методика исследования температурного поля на поверхности образцов нагревателей

Исследование распределения температурного поля проводилось с помощью бесконтактного метода измерения с применением тепловизора Testo-875-1 с объективом $32 \times 23^\circ$ (Германия). Температура предварительно измерялась двухканальным термометром Testo 992, определялась температура поверхности и на основании полученных данных производилось сравнение с температурой, фиксируемой тепловизором, после чего подбирался коэффициент излучения, используемый при дальнейших измерениях. Полученные термограммы обрабатывались в программе IRsoft 4.6.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты СЭМ и ПЭМ для образцов МУНТ (МУНТ1 и МУНТ2) представлены на рис. 3 и рис. 4.

МУНТ, синтезированные на различных катализаторах, отличаются друг от друга морфологией как локальных образований массивов МУНТ (рис. 3 а и 3 б), так и отдельных МУНТ, что следует из данных, представленных на рис. 4 а и 4 б. Морфология МУНТ на рис. 3 а и 3 б (разрешение $2,0 \mu\text{m}$) представляет собой спутанные МУНТ в виде отдельных пучков, при этом

данное образование характерно и для макроуровня. В случае МУНТ2 (рис. 3 б) неоднородное распределение пучков выражено в менее плотной упаковке отдельных нанотрубок, поэтому видно острые выступы массивов МУНТ, в то время как МУНТ1 (рис. 3 а) характеризуется более плотным и развитым переплетением. Следует учитывать, что в обоих случаях наблюдаются нитевидные образования, состоящие из нескольких графеновых слоев длиной около 2 мкм и более, которые объединены в пучки или жгуты (рис. 4 а и 4 б). Характер сплетения пучков разный: МУНТ1 – более плотное сплетение с отдельно выступающими МУНТ; МУНТ2 – пучки плотно собраны и состоят из нескольких МУНТ, имеющих больший диаметр, чем МУНТ1.

Особенности переплетения в пучках МУНТ1 и МУНТ2 повлияли на электропроводность эластомеров НПК и НККОК (рис. 5). В ходе проведенных исследований установлено, что образцы эластомеров НККОК 1 имеют более высокую электропроводность в сравнении с НККОК 2, в частности, для НККОК 1.5 и НККОК 1.7 электропроводность составляет $0,1$ и $1,8 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ соответственно, что выше в сравнении с образцами эластомеров НККОК 2.5 и НККОК 2.7 – $0,04$ и $0,08 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ соответственно.

Низкой удельной объемной электропроводностью обладали эластомеры на основе полиуретана НПК, модифицированные МУНТ1, полученные на катализаторе $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, при этом максимальное значение электропроводности демонстрировал образец НПК 1.7 – $7,14 \times 10^{-8} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Значения электропроводности НПК 2.3 и НПК 2.5 при повышении концентрации МУНТ2 в кремнийорганическом компаунде с 3 до 5 мас.% приводили к увеличению электропроводности с $0,5 \times 10^{-2}$ до $0,04 \times 10^{-1} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Для образца НПК 1.9 электропроводность составляет $4 \times 10^{-6} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. Электропроводность образца НПК 2.7 соответствует значению $10 \times 10^{-5} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$. При этом наибольшая электропроводность характерна для образца НПК 2.9, который имел значение $0,04 \times 10^{-1} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$.

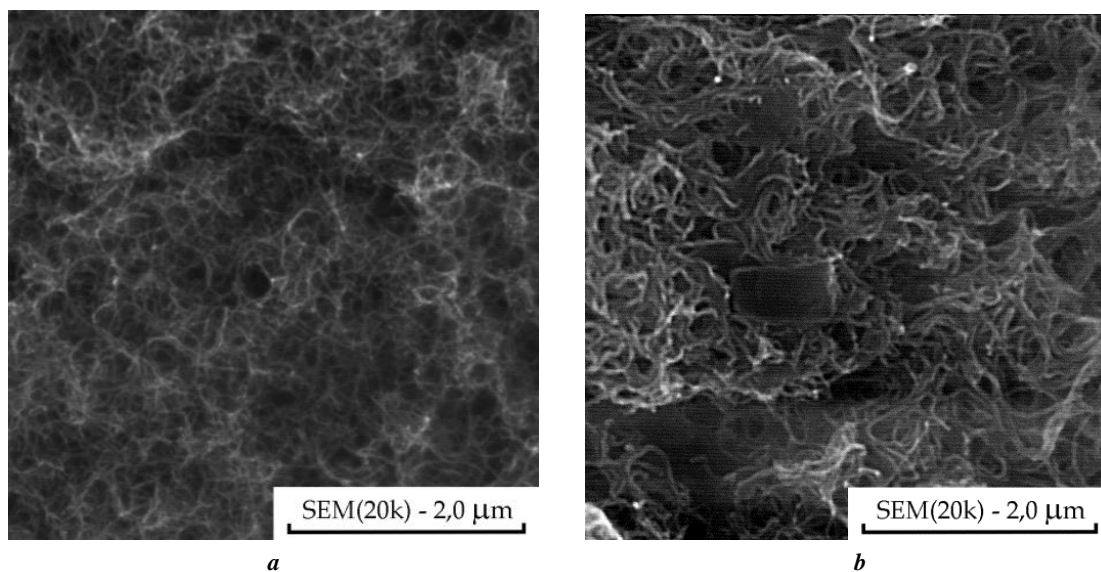


Рис. 3. СЭМ изображения МУНТ: а – МУНТ1; б – МУНТ2
Fig. 3. SEM images of MCNT: a – MCNT1; b – MCNT2

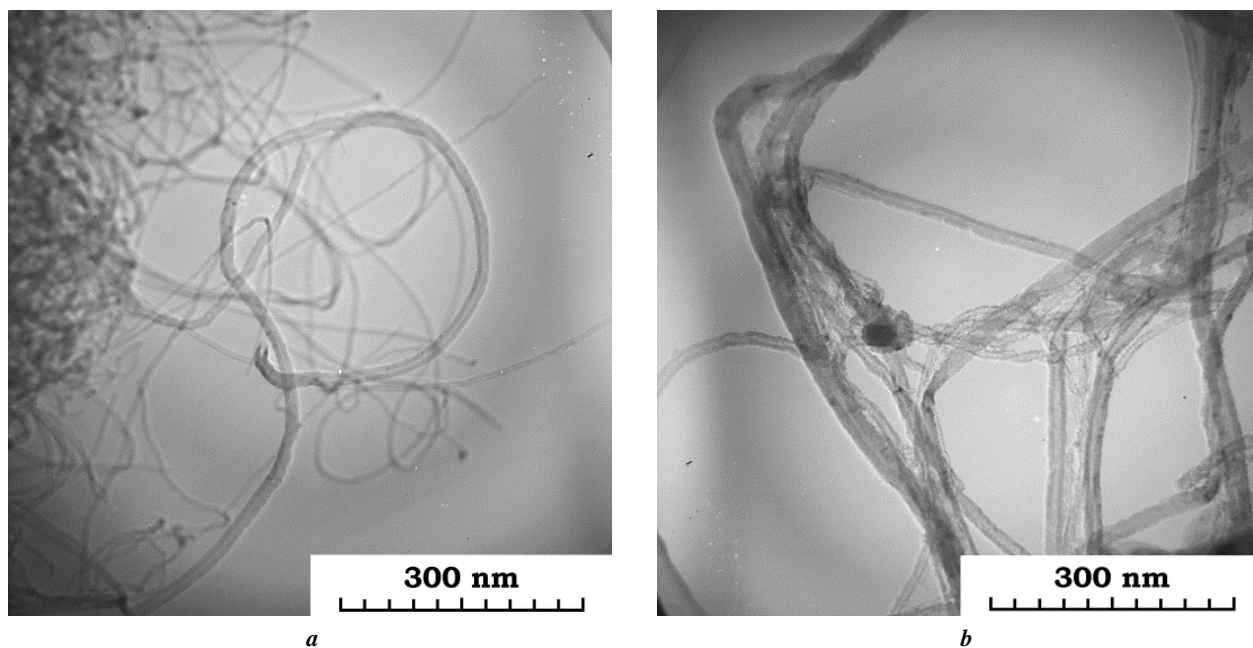


Рис. 4. ПЭМ изображения МУНТ: а – МУНТ1; б – МУНТ2
 Fig. 4. TEM images of MCNT: a – MCNT1; b – MCNT2

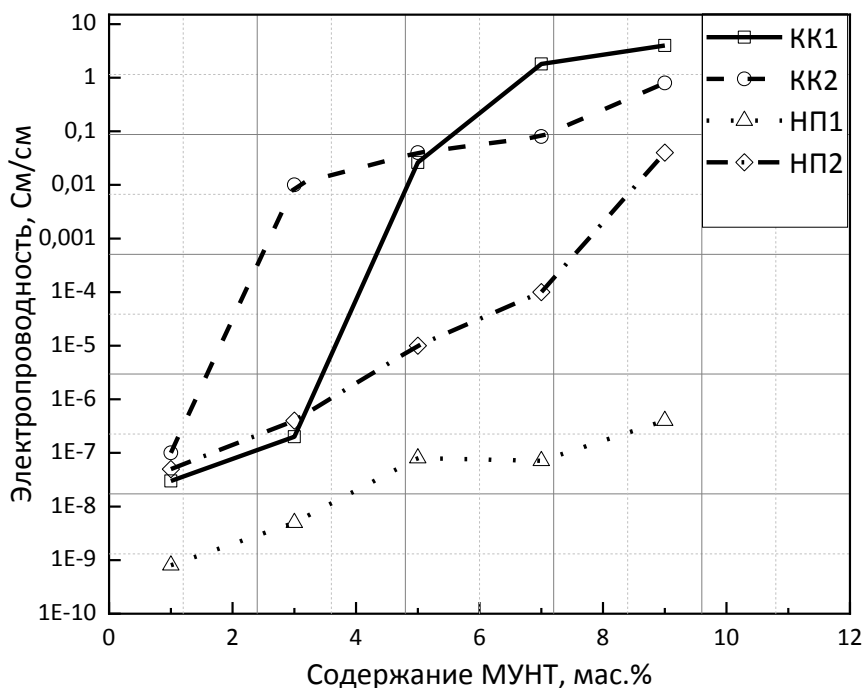


Рис. 5. Удельная объемная электропроводность эластомеров
 Fig. 5. Specific bulk electrical conductivity of elastomers

Сравнительный анализ результатов измерения удельной объемной электропроводности можно провести на основании уравнения перколяции, предложенного в работе [23]:

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

где σ – удельная объемная электропроводность наномодифицированного эластомера, См/см;
 σ_m – удельная объемная электропроводность эластомера при максимальном массовом содержании МУНТ, См/см;
 σ_c – удельная объемная электропроводность композита на пороге перколяции, См/см;
 φ – объемная доля МУНТ;

φ_c – объемная доля МУНТ на пороге перколяции;
 F – коэффициент упаковки МУНТ;
 t – критический показатель электропроводности.
 Коэффициент упаковки МУНТ

$$F = \frac{m}{V\rho},$$

где m – масса, кг;
 V – объем, м³;
 ρ – плотность МУНТ, кг/м³.

В таблице 2 приведены параметры, полученные на основе уравнения перколяции.

На рис. 6 представлены термограммы нагревателей на основе НКОК, модифицированных МУНТ1 и МУНТ2 с различными концентрациями от 1 до 7%. Температуры нагрева наномодифицированных эластомеров, изготовленных из НКОК 1 и НКОК 2, может варьироваться от 32,9 (рис. 6 е) до 102 °С (рис. 6 с).

Максимальная температура нагрева для образцов, изготовленных из НПК 1 и НПК 2, составила 100 °С (рис. 6 с, рис. 6 f), а минимальная – 32,9 °С при напряжении 15 В. Наиболее равномерное температурное поле характерно для образца эластомера НПК 1.5 (рис. 6 b), наименьшее значение температурного поля для образца НПК 2.3 (рис. 6 d). В случае остальных образцов выявлены локальные области с незначительным превышением температуры относительно среднего значения по площади, причем эти области могут наблюдаться в центральной части образца (рис. 6 b и 6 е), на краях образца (рис. 6 с и 6 f) и в произвольных частях образца (рис. 6 а и 6 d). Это можно объяснить неравномерным распределением МУНТ в матрице эластомера или некоторым разбросом характеристик самих МУНТ в объеме.

Таблица 2. Параметры, характеризующие электропроводность наномодифицированных эластомеров
Table 2. Parameters characterizing electrical conductivity of nanomodified elastomers

Композит	σ_c	σ_m	φ_c	F	t
НКОК1 (КК1)	$2,63 \cdot 10^{-2}$	4,0	0,58	0,3	2,0
НКОК2 (КК2)	$1 \cdot 10^{-2}$	0,8	0,47	0,3	1,5
НПК1 (НП1)	$4 \cdot 10^{-7}$	–	–	0,5	3,0
НПК2 (НП2)	$4 \cdot 10^{-2}$	–	–	0,2	0,5

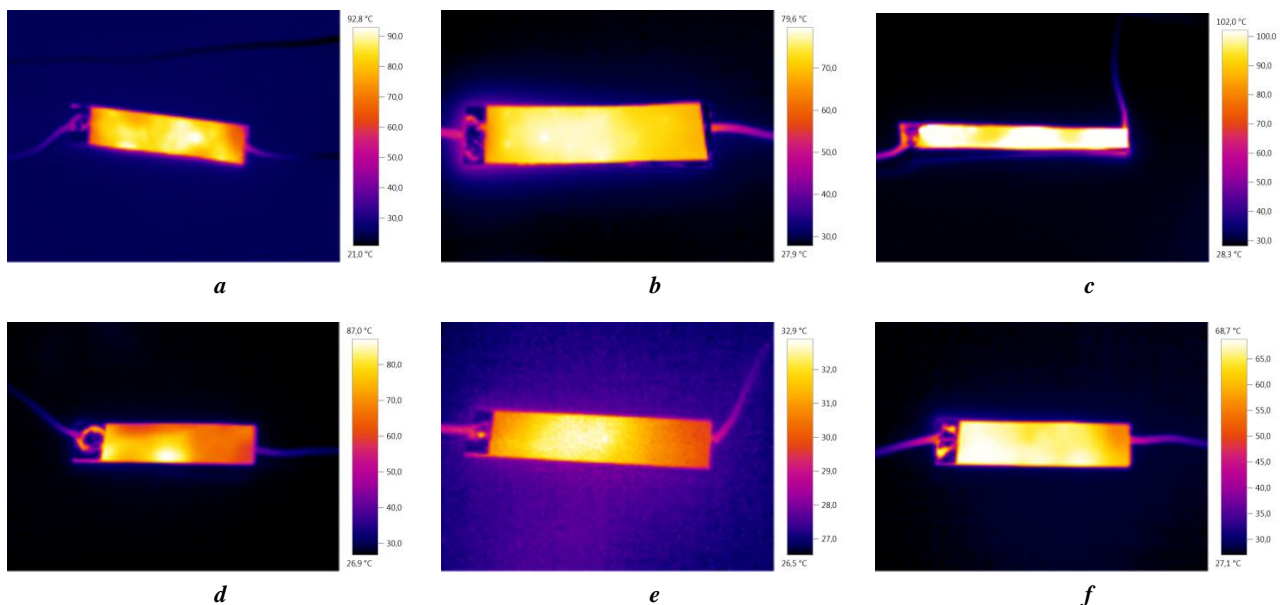


Рис. 6. Термограммы нагревателей на основе НКОК:
a – НКОК 1.3 (12 В); **b** – НКОК 1.5 (9 В); **c** – НКОК 1.7 (6 В);
d – НКОК 2.3 (24 В); **e** – НКОК 2.5 (15 В); **f** – НКОК 2.7 (10 В)

Fig. 6. Heat patterns of NCOC-based heaters:
a – NCOC 1.3 (12 V); **b** – NCOC 1.5 (9 V); **c** – NCOC 1.7 (6 V);
d – NCOC 2.3 (24 V); **e** – NCOC 2.5 (15 V); **f** – NCOC 2.7 (10 V)

На рис. 7 представлены термограммы нагревателей на основе НПК, модифицированных МУНТ1 и МУНТ2 с различными концентрациями от 1 до 7 %.

Для образцов на основе полиуретановой матрицы характерна явно выраженная неравномерность распределения температурного поля. В случае НПК 1.5 (рис. 7 б) при напряжении 9 В наблюдается тепловыделение с локацией в виде окружности с диаметром 5 мм на фоне краевого тепловыделения. НПК 1.3 (рис. 7 а) и НПК 1.5 (рис. 7 б) обладают различной тепловой мощностью с краевым тепловыделением, НПК 2.7 (рис. 7 г) и НПК 1.7 (рис. 7 с) выделяют тепло в центральной части образца. Наиболее равномерное распределение температурного поля, при сопоставимом уровне рабочего напряжения, у НПК 2.5 (рис. 7 е) и НПК 2.7 (рис. 7 ф) с незначительной неоднородностью в левой (рис. 7 е) и правой (рис. 7 ф) части образца. Для образца НПК 2.3 (рис. 7 д) характерна работа при наибольшем питающем напряжении 30 В, при котором наблюдается неравномерное краевое тепловыделение. Причиной неравномерности тепловыделений является технология механического перемешивания МУНТ, при которой морфологические особенности сказываются на распределении МУНТ в НПК с формированием неравномерной электропроводящей сети.

Из сравнительного анализа термограмм (рис. 6 и 7) следует, что для нагревателей, изготовленных на основе НККОК 1 и НККОК 2 с различной концентрацией МУНТ1 и МУНТ2, температурное поле более равномерно (рис. 6), чем для нагревателей, изготовленных из НПК 1 и НПК 2 (рис. 7). Например, нагреватели на основе НПК 1.3 и НПК 1.5 демонстрируют локальный перегрев на краю пластины.

Следует отметить, что для всех нагревателей изменение концентрации МУНТ влияло на значение верхне-

го порога питающего напряжения. Увеличение концентрации МУНТ в эластомере приводило к увеличению температуры при более низких значениях питающего напряжения (до 24 В – кремнийорганический эластомер и 30 В – полиуретановый). Нагреватели с НККОК 1 и НПК 1 работают на меньших уровнях напряжения по сравнению с НПК 2 и НККОК 2. В первую очередь это связано с тем, что МУНТ1 имеет большую насыпную плотность, чем МУНТ2. Следовательно, модификация НККОК и НПК МУНТ1 способствует образованию более плотной электропроводящей сети в НККОК 1 и НПК 1, чем модификация НККОК и НПК МУНТ2.

Все образцы НККОК демонстрировали эффект стабилизированного тепловыделения, а у образцов НПК данный эффект был замечен у образца НПК 2.5, работающего под напряжением 12 В постоянного электрического тока.

Увеличение концентрации МУНТ1 приводит к росту удельной электропроводности и позволяет формировать электропроводящую сеть такой структуры, которая способствует тепловыделениям с увеличенной температурой на более низком значении питающего напряжения.

Проведенные исследования позволили выявить наилучшее сочетание полимерной матрицы и типа МУНТ. Для электронагревателей наиболее рационально использовать кремнийорганический компаунд при концентрации 7 % и в зависимости от уровня питающего напряжения 12 или 24 В применять в качестве модификатора МУНТ1 или МУНТ2.

На рис. 8 а показана термограмма нагревателей, изготовленных методом робокастинга [5] из нитраттетрагидрата марганца, гексагидрата нитрата лантана и титаната бария спеканием, имеющих различную форму ячеек. На рис. 8 б представлен образец нагревательного

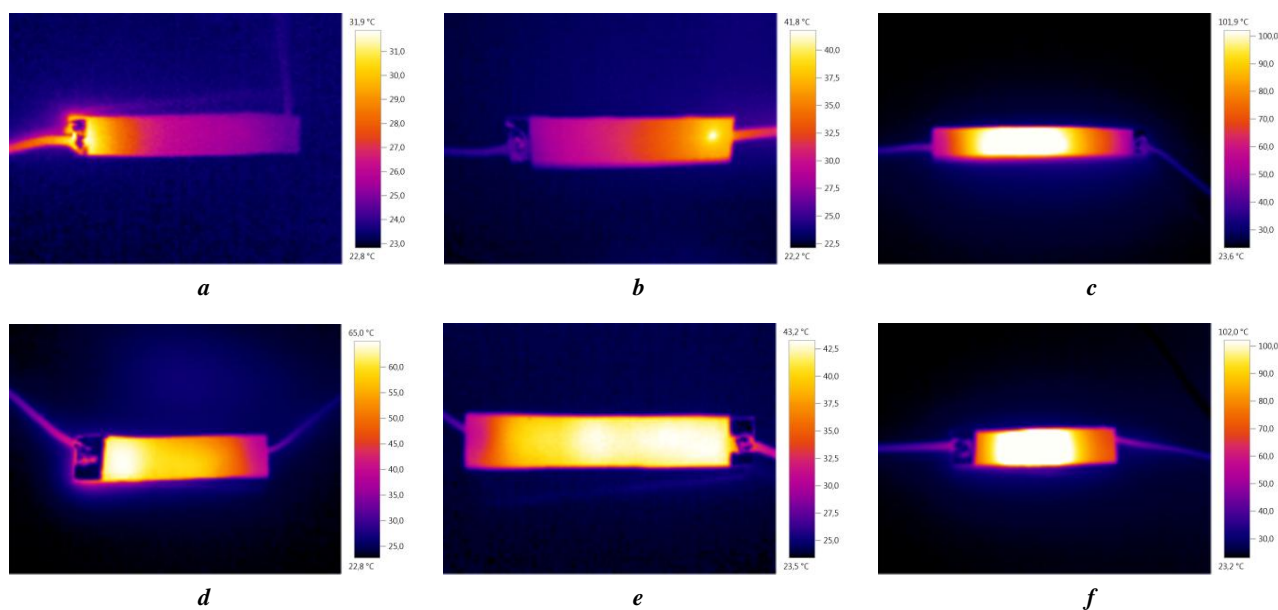


Рис. 7. Термограммы нагревателей на основе НПК:
а – НПК 1.3 (14 В); б – НПК 1.5 (9 В); в – НПК 1.7 (6 В);
д – НПК 2.3 (30 В); е – НПК 2.5 (12 В); ф – НПК 2.7 (10 В)

Fig. 7. Heat patterns of NPC-based heaters:
а – NPC 1.3 (14 V); б – NPC 1.5 (9 V); в – NPC 1.7 (6 V);
д – NPC 2.3 (30 V); е – NPC 2.5 (12 V); ф – NPC 2.7 (10 V)

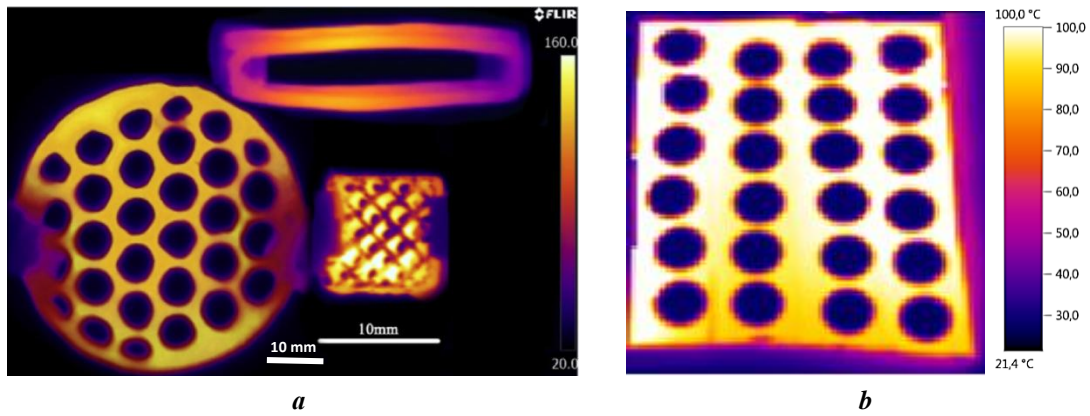


Рис. 8. Термограммы нагревателей:
a – изготовленных методом робокастинга [5];
b – на основе наномодифицированного эластомера НКОК 1.7
Fig. 8. Heat patterns of heaters:
a – produced by the robocasting method [5];
b – based on NCOC 1.7 nanomodified elastomer

элемента, изготовленного из композита НКОК 1.7 со сквозными отверстиями, схожими с отверстиями в образце нагревателя, представленного на рис. 8 а, работающего под напряжением 12 В постоянного электрического тока. Образец нагревателя (рис. 8 б) имеет равномерное распределение температурного поля на всей поверхности. Нагрев прекращается при температуре, равной 100 °С, и эта температура поддерживается при напряжении 12 В, что свидетельствует о процессе саморегулирования температуры.

На рис. 9 представлено температурное поле изогнутого образца нагревателя на основе НКОК 1.7.

Применение гибкого нагревателя позволяет создавать эффективные системы электронагрева для сложных

с геометрической точки зрения поверхностей и с наилучшим тепловым контактом, к которым относятся элементы авиационной и автотранспортной техники.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования эластомеров, модифицированных МУНТ, синтезированных на различных катализаторах, показали, что самая высокая электропроводность наблюдалась у композита, изготовленного на основе кремний-органического эластомера, модифицированного 9 мас.% МУНТ, синтезированного на Co-Mo/Al₂O₃-MgO катализаторе. Низкую электропроводность (6×10^{-10} См×см⁻¹) продемонстрировал эластомер, изготовленный из полиуретана,

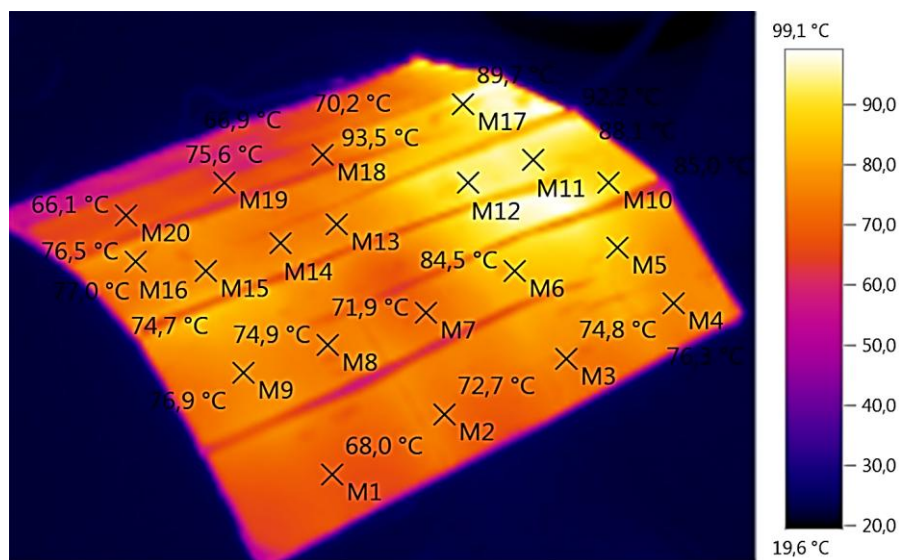


Рис. 9. Термограмма гибкого нагревателя на основе наномодифицированного эластомера
Fig. 9. Heat pattern of a flexible heater based on a nanomodified elastomer

модифицированного 1 мас.% МУНТ, синтезированного по технологии CVD на Fe-Co/_{2,1}Al₂O₃ катализаторе.

Исследовано распределение температурного поля в эластомерах с концентрацией МУНТ от 1 до 7 % при постоянном электрическом токе в диапазоне от 6 до 30 В. Максимальная температура нагрева для кремнийорганических эластомеров с МУНТ на основе Co-Mo/Al₂O₃-MgO и Fe-Co/_{2,1}Al₂O₃ составила 102 и 87 °С при 14 и 30 В соответственно. Максимальная температура нагрева эластомеров на основе полиуретана с МУНТ на основе Co-Mo/Al₂O₃-MgO и Fe-Co/_{2,1}Al₂O₃ составляла 100 °С при 8 и 10 В.

Для всех образцов модифицированных эластомеров температура прекращает расти спустя некоторое время и стабилизируется на некотором постоянном значении (эффект саморегулирования), которое зависит от значения электрического напряжения, типа матрицы и МУНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nizamuddin S., Maryam S., Baloch H.A., Siddiqui M.T.H., Takkalkar P., Mubarak N.M., Jatoi A.S., Abbasi S.A., Griffin G.J., Qureshi K., Kao N. Electrical Properties of Sustainable Nano-Composites Containing Nano-Fillers: Dielectric Properties and Electrical Conductivity // Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites. 2019. P. 899–914. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05399-4_30.
- Mächler D., Schmidt R., Töpfer J. Synthesis, doping and electrical bulk response of (Bi 1/2 Na 1/2) x Ba 1-x TiO 3 + CaO – based ceramics with positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 762. P. 209–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.049>.
- Paunović V., Mitić V., Pavlović V., Miljković M., Živković L. Microstructure evolution and phase transition in La/Mn doped barium titanate ceramics // Processing and Application of Ceramics. 2010. Vol. 4. № 4. P. 253–258. DOI: <https://doi.org/10.2298/PAC1004253P>.
- Petrović M.M.V., Bobić J.D., Grigalaitis R., Stojanović B.D., Banys J. La-doped and La/Mn-co-doped barium titanate ceramics // Acta Physica Polonica A. 2013. Vol. 124. № 1. P. 155–160. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.155>.
- Rowlands W., Vaidhyanathan B. Additive manufacturing of barium titanate based ceramic heaters with positive temperature coefficient of resistance (PTCR) // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39. № 12. P. 3475–3483. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.024>.
- Ali, I., AlGarni T.S., Shchegolkov A., Shchegolkov A., Jang S.-H., Galunin E., Komarov F., Borovskikh P., Imanova G.T. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers // Polymer Bulletin. 2021. Article in press. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y>.
- 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.016>.
- 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. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16250>.
- Cheng Y., Zhang H., Wang R., Wang X., Zhai H., Wang T., Jin Q., Sun J. Highly Stretchable and Conductive Copper Nanowire Based Fibers with Hierarchical Structure for Wearable Heaters // ACS Applied Materials and Interfaces. 2016. Vol. 8. № 48. P. 32925–32933. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09293>.
- Vertuccio L., Foglia F., Pantani R., Romero-Sánchez M.D., Calderón B., Guadagno L. Carbon nanotubes and expanded graphite based bulk nanocomposites for de-icing applications // Composites Part B: Engineering. 2021. Vol. 207. Article number 108583. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108583>.
- Vertuccio L., De Santis F., Pantani R., Lafdi K., Guadagno L. Effective de-icing skin using graphene-based flexible heater // Composites Part B: Engineering. 2019. Vol. 162. P. 600–610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.045>.
- 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.039>.
- Redondo O., Prolongo S.G., Campo M., Sbarufatti C., Giglio M. Anti-icing and de-icing coatings based Joule's heating of graphene nanoplatelets // Composites Science and Technology. 2018. Vol. 164. P. 65–73.
- Jain S.K., Tadesse Y. Fabrication of polylactide/carbon nanopowder filament using melt extrusion and filament characterization for 3D printing // International Journal of Nanoscience. 2018. Vol. 18. № 5. Article number 1850026.
- Baloch K.H., Voskanian N., Bronsgeest M., Cumings J. Remote Joule heating by a carbon nanotube // Nature Nanotechnology. 2012. Vol. 7. № 5. P. 316–319. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.39>.
- Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Mareche J.F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler // Physical Review B – Condensed matter and materials physics. 1996. Vol. 53. № 10. P. 6209–6214. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.6209>.
- Bai J.B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation // Composites Part A – Applied science and manufacturing. 2003. Vol. 34. № 8. P. 689–694. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00140-4).
- Martin C.A., Sandler J.K.W., Shaffer M.S.P., Schwarz M.-K., Bauhofer W., Schulte K., Windle A.H. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites // Composites Science and Technology. 2004. Vol. 64. № 15. P. 2309–2316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.025>.
- Bao W.S., Meguid S.A., Zhu Z.H., Pan Y., Weng G.J. A novel approach to predict the electrical conductivity of multifunctional nanocomposites // Mechanics of Materials. 2012. Vol. 46. P. 129–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2011.12.006>.
- Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. Применение эластомеров, моди-

- фицированных углеродными нанотрубками при создании саморегулируемых электронагревателей и материалов для защиты от электромагнитного излучения // Российский химический журнал. 2020. Т. 64. № 4. С. 39–45.
21. Aguilar J.O., Bautista-Quijano J.R., Avilés F. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films // *Express Polymer Letters*. 2010. Vol. 4. № 5. P. 292–299. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.37>.
 22. Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Мильчанин О.В., Щегольков А.В., Хробак А.В., Семенкова А.В. Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность реактопластов и эластомеров // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3. С. 65–72. DOI: <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2020-3-65-72>.
 23. Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders // *European Polymer Journal*. 2002. Vol. 38. № 9. P. 1887–1897. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(02)00064-2).
- ### REFERENCES
1. Nizamuddin S., Maryam S., Baloch H.A., Siddiqui M.T.H., Takkalkar P., Mubarak N.M., Jatoi A.S., Abbasi S.A., Griffin G.J., Qureshi K., Kao N. Electrical Properties of Sustainable Nano-Composites Containing Nano-Fillers: Dielectric Properties and Electrical Conductivity. *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*, 2019, pp. 899–914. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05399-4_30.
 2. Mächler D., Schmidt R., Töpfer J. Synthesis, doping and electrical bulk response of $(\text{Bi } 1/2 \text{ Na } 1/2) \times \text{Ba } 1-x \text{ TiO}_3 + \text{CaO}$ – based ceramics with positive temperature coefficient of resistivity (PTCR). *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 762, pp. 209–215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.049>.
 3. Paunović V., Mitić V., Pavlović V., Miljković M., Živković L. Microstructure evolution and phase transition in La/Mn doped barium titanate ceramics. *Processing and Application of Ceramics*, 2010, vol. 4, no. 4, pp. 253–258. DOI: <https://doi.org/10.2298/PAC1004253P>.
 4. Petrović M.M.V., Bobić J.D., Grigalaitis R., Stojanović B.D., Banyš J. La-doped and La/Mn-co-doped barium titanate ceramics. *Acta Physica Polonica A*, 2013, vol. 124, no. 1, pp. 155–160. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.155>.
 5. Rowlands W., Vaidhyanathan B. Additive manufacturing of barium titanate based ceramic heaters with positive temperature coefficient of resistance (PTCR). *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, no. 12, pp. 3475–3483. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.024>.
 6. Ali, I., AlGarni T.S., Shchegolkov A., Shchegolkov A., Jang S.-H., Galunin E., Komarov F., Borovskikh P., Imanova G.T. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers. *Polymer Bulletin*, 2021, article in press. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y>.
 7. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.016>.
 8. 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. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16250>.
 9. Cheng Y., Zhang H., Wang R., Wang X., Zhai H., Wang T., Jin Q., Sun J. Highly Stretchable and Conductive Copper Nanowire Based Fibers with Hierarchical Structure for Wearable Heaters. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, vol. 8, no. 48, pp. 32925–32933. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09293>.
 10. Vertuccio L., Foglia F., Pantani R., Romero-Sánchez M.D., Calderón B., Guadagno L. Carbon nanotubes and expanded graphite based bulk nanocomposites for de-icing applications. *Composites Part B: Engineering*, 2021, vol. 207, article number 108583. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108583>.
 11. Vertuccio L., De Santis F., Pantani R., Lafdi K., Guadagno L. Effective de-icing skin using graphene-based flexible heater. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 162, pp. 600–610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.045>.
 12. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.039>.
 13. Redondo O., Prolongo S.G., Campo M., Sbarufatti C., Giglio M. Anti-icing and de-icing coatings based Joule’s heating of graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 164, pp. 65–73.
 14. Jain S.K., Tadesse Y. Fabrication of polylactide/carbon nanopowder filament using melt extrusion and filament characterization for 3D printing. *International Journal of Nanoscience*, 2018, vol. 18, no. 5, article number 1850026.
 15. Baloch K.H., Voskanian N., Bronsgeest M., Cumings J. Remote Joule heating by a carbon nanotube. *Nature Nanotechnology*, 2012, vol. 7, no. 5, pp. 316–319. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.39>.
 16. Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Mareche J.F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. *Physical Review B – Condensed matter and materials physics*, 1996, vol. 53, no. 10, pp. 6209–6214. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.6209>.
 17. Bai J.B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation. *Composites Part A – Applied science and manufacturing*, 2003, vol. 34, no. 8, pp. 689–694. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00140-4).
 18. Martin C.A., Sandler J.K.W., Shaffer M.S.P., Schwarz M.-K., Bauhofer W., Schulte K., Windle A.H. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2004, vol. 64, no. 15, pp. 2309–2316. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.025>.
 19. Bao W.S., Meguid S.A., Zhu Z.H., Pan Y., Weng G.J. A novel approach to predict the electrical conductivity

- of multifunctional nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 2012, vol. 46, pp. 129–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2011.12.006>.
20. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D. The use of elastomers modified with carbon nanotubes when creating self-regulating electric heaters and materials for protection against electromagnetic radiation. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2020, vol. 64, no. 4, pp. 39–45.
21. Aguilar J.O., Bautista-Quijano J.R., Avilés F. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films. *Express Polymer Letters*, 2010, vol. 4, no. 5, pp. 292–299. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.37>.
22. Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D., Milchanin O.V., Shchegolkov A.V., Khrobak A.V., Semenkova A.V. The influence of carbon nanotubes on the electric conductivity of thermosetting plastics and elastomers. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 3, pp. 65–72. DOI: <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2020-3-65-72>.
23. Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal*, 2002, vol. 38, no. 9, pp. 1887–1897. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(02)00064-2).

The comparative analysis of thermal effects in elastomers modified with MCNT at constant DC voltage

© 2021

Aleksandr V. Shchegolkov, PhD (Engineering),

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

Tambov State Technical University, Tambov (Russia)

E-mail: Energynano@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>

Abstract: The author carried out the comparative analysis of elastomers – polyurethane (NPC) and silicone compound (NCOC) modified with carbon nanotubes (MCNT) with a mass content of 1 to 9 %. MCNTs were synthetically produced by the CVD technology using Co-Mo/Al₂O₃-MgO (MCNT1) and Fe-Co/_{2,1}Al₂O₃ (MCNT2) catalysts. The analysis of experimental study results showed that the lowest specific bulk electrical conductivity ($5 \times 10^{-10} \text{ Cm} \times \text{cm}^{-1}$) was typical for polyurethane elastomer (1 mass. % MCNT synthetically produced using Fe-Co/_{2,1}Al₂O₃ catalyst). For the silicone elastomer modified with 9 mass. % MCNT1, the specific bulk electrical conductivity was $4 \times 10^{-1} \text{ Cm} \times \text{cm}^{-1}$. The author identified the parameters of percolation of electrical conductivity model for NPC, NCOC with MCNT1 and MCNT2, taking into account the MCNT packing factor and electrical conductivity critical index. The maximum temperature field uniformity is typical for silicone elastomer with 7 mass. % MCNT2. Nonuniform temperature field in modified polyurethane-based elastomers can be caused by the local MCNT entanglement manifested in the creation of agglomerates or more dense electrically-conductive circuit packing, which, in its turn, results in the decrease in heat power. The heating temperature of nanomodified composites produced from NCOC 1 and NCOC 2 can vary from 32.9 to 102 °C. The author studied the modes of nanomodified elastomers heat generation in the range of 6 to 30 V, compared heat generation in the elastomer-based and ceramics-based samples. The study allowed identifying the best combination of the polymeric matrix and MCNT type. For the electric heater, it is the most efficient to apply silicone compound at the 7 % MCNT concentration and, depending on the feeding voltage level of 12 or 24 V, to use MCNT1 or MCNT2.

Keywords: multiwall carbon nanotubes; catalyst; silicone compound; polyurethane compound; heating; percolation; modification.

Acknowledgements: The research is carried out under the financial support of the RFBR within the scientific project No. 18-53-00032 Bel_a.

For citation: Shchegolkov A.V. The comparative analysis of thermal effects in elastomers modified with MCNT at constant dc voltage. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 1, pp. 63–73. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-1-63-73.