

# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

## NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

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

УДК 620.3

DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-2-58-67



### МНОГОСТУПЕНЧАТАЯ МЕХАНОАКТИВАЦИЯ МУНТ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПЕРКОЛЯЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ ЭЛАСТОМЕР/МУНТ: ПОДХОДЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ И ПРАКТИКА МОДИФИКАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ

**Щегольков А.В.**

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

**Аннотация.** В настоящей работе установлено влияние многоступенчатой механоактивации многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на равномерность распределения температурного поля на поверхности наномодифицированного кремнийорганического эластомера. Описана методика предварительной обработки МУНТ перед механоактивацией с целью получения однородного дисперсного состава в результате удаления примесных электропроводящих частиц и уменьшения примесной проводимости. Выявлено влияние каждой из стадий механоактивации на параметры МУНТ. При этом на первой стадии механоактивации МУНТ распределяется в объеме, образуется однородная дисперсная система, что оказывает влияние на эффективность второй основной стадии, вследствие того, что эта стадия влияет на активность МУНТ при взаимодействии с матрицей эластомера, в частности на межфазный контакт между МУНТ и полимерной матрицей. Вторая стадия обеспечивает уменьшение спутанности МУНТ, образованных в отдельные пучки, и повышает эффективность тепловыделения, делая его однородным и равномерным с максимальной температурой, в пике которая достигает 57,1°C. Исследовано распределение температурного поля в центробежном лопастном смесителе «WF-20В» для перемешивания МУНТ с графитом, которое показывает, что кроме механического действия на МУНТ имеется и тепловое воздействие, связанное с переходом механической энергии трения бинарной смеси МУНТ/графит о лопасть и стенки емкости, при этом температура может достигать значения 104,6°C. Исследованы прочностные характеристики наномодифицированных клеевых композитов на основе полиуретанового эластомера, в результате было выявлено, что механоактивация приводит к улучшению прочности до значения  $2,75 \pm 5\%$  МПа. Определена наилучшая концентрация бинарной смеси МУНТ/графит в матрице эластомера, равная 3%.

**Ключевые слова:** перколяция, многослойные углеродные нанотрубки, механоактивация, тепловыделения, модификация, эластомеры.

© Щегольков А.В., 2021

#### Для цитирования

Щегольков А.В. Многоступенчатая механоактивация МУНТ для улучшения перколяционных переходов в системе эластомер/МУНТ: подходы для реализации и практика модификации эластомеров // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №2. С. 58–67. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-2-58-67>



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

# MULTISTAGE MECHANICAL ACTIVATION OF MWCNTS TO IMPROVE PERCOLATION TRANSITIONS IN THE ELASTOMER / MWCNTS SYSTEM: APPROACHES TO THE IMPLEMENTATION AND PRACTICE OF MODIFYING ELASTOMERS

Shchegolkov A.V.

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

**Abstract.** This paper identifies the effect of multistage mechanical activation of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) on the uniformity of the temperature field distribution on the surface of a nanomodified organosilicon elastomer. It describes an MWCNT preliminary treatment procedure before mechanical activation in order to create a homogeneous dispersed composition by removing impurity electrically conductive particles and decreasing impurity conductivity. The author found out the influence of each of the mechanical activation stages on the parameters of MWCNTs. At the first stage of mechanical activation, MWCNTs are distributed in the volume, and a homogeneous dispersed system is formed, influencing efficiency of the second main stage due to the fact that this stage has an effect on the activity of MWCNTs, when interacting with the elastomer matrix, in particular on an interfacial contact between MWCNTs and the polymer matrix. The second stage decreases in the entanglement of MWCNTs formed into separate beams and increases the efficiency of heat release, making it homogeneous and uniform with a maximum temperature, reaching a peak value of 57.1°C. The paper contains studies on a distribution of the temperature field in WF-20B, a centrifugal paddle mixer for mixing MWCNT with graphite, showing that in addition to the mechanical action on MWCNTs, there is also a thermal effect associated with the transition of mechanical friction energy of the binary mixture MWCNTs/graphite on the paddle and walls of the container, while the temperature can reach 104.6°C. The paper also includes studies on the strength characteristics of nanomodified adhesive composites based on polyurethane elastomer; as a result, it was identified that mechanical activation leads to an improvement in strength up to a value of  $2.75 \pm 5\%$  MPa. The best concentration of the binary mixture MWCNTs/graphite in the elastomer matrix is 3%.

**Keywords:** percolation, multi-wall carbon nanotubes, mechanical activation, heat release, modification, elastomers.

## For citation

Shchegolkov A.V. Multistage Mechanical Activation of MWCNTS to Improve Percolation Transitions in the Elastomer / MWCNTS System: Approaches to the Implementation and Practice of Modifying Elastomers. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 2, pp. 58–67. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-2-58-67>

## Введение

В современном материаловедении важную роль играют наноматериалы, которые используются при создании композитов в качестве электронагревательных элементов для различных систем электронагрева [1], обладающие свойствами саморегулирования температуры, при этом они могут использоваться без дополнительных систем терморегулирования [2–4]. Практическую значимость нагреватели с эффектом саморегулирования находят при создании антиобледенительных систем [5]. Значительной проблемой получения нанокомпозитов является равномерное распределение наноматериала в полимерной матрице МУНТ, которые могут агломерироваться из-за сильного взаимодействия между отдельными нанотрубками (взаимодействие Ван-дер-Ваальса) [6]. Решение задач, связанных с агломерацией МУНТ, основано на способах и технологических подходах как предварительной обработки МУНТ перед внесением в полимер-

ную матрицу, так и в специальных режимах распределения в полимерной матрице [7, 8]. Значение перколяционного порога и максимальной удельной проводимости сильно коррелируется с условиями получения композита, а также методами обработки, а именно модификацией, функционализацией и механоактивацией МУНТ. Целевое назначение процесса многоступенчатой механоактивации МУНТ направлено на разбивание агломератов, т.е. уменьшение спутанности МУНТ, которая образуется между отдельными углеродными нанотрубками, и повышение химической активности поверхности, а также перемешивание с различными дисперсными материалами.

Для распределения МУНТ в полимерной матрице в большинстве случаев используется механическое перемешивание [9]. Изменение порогов перколяции (протекания) нанокомпозитов в диапазоне 0,1 до 1,0 мас.% зависит от аспектного соотношения сторон МУНТ, а также степени дефектности МУНТ [10]. Функционали-

зация повышает активность МУНТ и улучшает адгезионные свойства нанокомпозитов, в частности электропроводящих эластомеров или клеевых составов на их основе. Широкое распространение получила экзодральная функционализация, связанная с образованием ковалентных и нековалентных химических связей на поверхностном графеновом слое МУНТ [11]. В работе [11] предложен метод функционализации МУНТ с помощью обработки ультразвуком и окислением с тремя окислителями: концентрированной серной кислотой, перманганатом калия и перекисью водорода.

В случае механоактивации могут изменяться морфологические характеристики МУНТ, происходит изменение насыпной плотности порошка МУНТ, изменяется значение удельной поверхности и аспектное отношение МУНТ. Морфология углеродных наноструктур кроме того факта, что оказывает влияние на порог перколяции электропроводности, т.е. формирование электропроводящих сетей, существенно влияет на тепловыделения при протекании электрического тока через наномодифицированный эластомер [12]. При разработке электропроводящих нанокомпозитов необходимо учитывать все факторы, которые могут повлиять на формирование электропроводящих сетей, так как проводимость связана, как минимум, с тремя механизмами: туннелированием, прыжковой проводимостью и механизмом активированных диэлектрических потерь [13].

Стоит учитывать особенность МУНТ, синтезированных методом CVD, – это широкая вариабельность порошка МУНТ по физико-механическим характеристикам при сохранении идентичности морфологических свойств отдельных МУНТ. Этот фактор может оказать влияние на свойства механоактивированных МУНТ. В процессе синтеза МУНТ даже на одном и том же катализаторе могут получаться различные по характеристикам углеродные нанотрубки [14], что связано с формированием системы агломератов с разными размерами и механизмами связи между отдельными МУНТ в рамках агломерата.

На практике при создании электропроводящих композитов важное значение уделяется способу обработки электропроводящих дисперсных материалов, что связано с необходимостью уменьшения порога перколяции  $\phi_c$  и повышения значения максимальной электропроводности  $\sigma_{\max}$  [15–18]. Одним из подходов, который может оказать влияние на порог перколяции, может быть механоактивация дисперсного наполнителя [17, 18]. Однако влияние на перколяцию поли-

меров механоактивации изучено в меньшей степени, в особенности это касается МУНТ.

Механоактивация может привести к изменению аспектного отношения, степени дефектности и разбиения или выравнивания агломератов в МУНТ [17]. При этом механоактивация позволит создать некомпенсированные химические связи или свободные радикалы с запасом «избыточной» энергии [15].

Основная цель работы связана с установлением влияния многоступенчатой механоактивации на порог перколяции электропроводящего композита МУНТ/эластомер на основе кремнийорганических и полиуретановых эластомеров, а также исследования тепловыделений в наномодифицированных эластомерах при протекании электрического тока.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка методики получения электропроводящих композитов на основе кремнийорганических и полиуретановых эластомеров, модифицированных механоактивированными МУНТ;
- установление влияния многоступенчатой механоактивации на однородность распределения МУНТ в полимерной матрице;
- исследование распределения температурного поля в емкостном аппарате с высокоскоростной ротационно-лопастной мешалкой для перемешивания МУНТ с графитом;
- исследование температурных полей на поверхности электропроводящего полимера/МУНТ после механоактивации и сравнение с исходными образцами.

### Методы и материалы

В качестве материалов был использован МУНТ Таунит-М (г. Тамбов, ООО НаноТех-Центр), графит и кремнийорганический компаунд «Силагерм 8030» (ООО «Элемент 14», Москва, Россия).

**Методика измерения удельного объемного сопротивления.** Удельное объемное сопротивление измеряли по двухпроводной схеме на постоянном токе с помощью тераомметра «Е6-13А» по ГОСТ Р50499-93. Лабораторный автотрансформатор «Ресанта ЛАТР TDGC2-1» (Москва, Россия) был использован в качестве регулируемого источника питания, на выходе которого был установлен диодный мост KBPC 5010 (Китай), параллельно подключен конденсатор CD60 (Sai-Fu, Китай) для выпрямления полуволны электрического напряжения.

Сравнительный анализ результатов измерения удельной объемной электропроводности можно провести на основании уравнения перколяции электропроводности, или протекания, предложенного в работе [19]:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) \left( \frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^t, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – удельная объемная электропроводность наномодифицированного эластомера, См/см;  $\sigma_m$  – удельная объемная электропроводность эластомера при максимальном массовом содержании МУНТ, См/см;  $\sigma_c$  – удельная объемная электропроводность композита на пороге перколяции, См/см;  $\phi$  – объемная доля МУНТ;  $\phi_c$  – объемная доля МУНТ на пороге перколяции;  $F$  – коэффициент упаковки МУНТ;  $t$  – критический показатель степени.

Коэффициент упаковки МУНТ:

$$F = \frac{m}{V \cdot \rho}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса МУНТ, кг;  $V$  – объем МУНТ, м<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность МУНТ, кг/м<sup>3</sup>.

**Методика исследований параметров МУНТ и тепловыделений эластомеров.** Исследование распределения температурных полей проводили с использованием тепловизоров «Fluk Ti9» (США) и «Testo-875-1» (Германия). Удельную поверхность МУНТ определяли методом БЭТ по адсорбции азота на анализаторе QuantochromeNova 1200e.

Геометрические параметры и особенности структуры МУНТ определяли на основе СЭМ-изображений, полученных на двухлучевом сканирующем электронном комплексе MIRA3 TESCAM (Чехия).

**Методика подготовки МУНТ перед механоактивацией.** Перед механоактивацией навеску МУНТ добавляли в 4 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 1) с целью уменьшения влияния примесной электропроводности.

После удаления примесей, которые были образованы после синтеза МУНТ (остатки катализатора), полученный наноматериал тщательно промывали в дистиллированной воде в течение трёх повторений для удаления продуктов реакции. Затем МУНТ сушили в вакуумном термошкафу при температуре 100°C для удаления влаги.

В процессе высушивания масса МУНТ снижается в среднем на 5%.

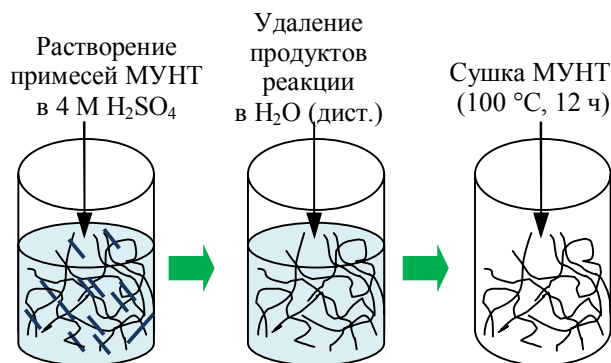


Рис. 1. Стадии очистки МУНТ от электропроводящих примесей

Fig. 1. Stages of removing electrically conductive impurities from MWCNT

**Методика механоактивации МУНТ.** Для реализации первой подготовительной стадии, в которой происходило перемешивание МУНТ с дисперсным наполнителем – графитом, предложено использовать центробежный лопастной смеситель с быстро вращающимся рабочим органом, переводящим сыпучий материал в псевдооживленное состояние «WF-20B» (YUEYUEHONG, Чжэцзян, Китай), как представлено на рис. 2. Электрический привод прямого типа, установленный на лопастной смеситель, обеспечивает частоту вращения лопастей на уровне 25000 об/мин.



Рис. 2. Центробежный лопастной смеситель «WF-20B»

Fig. 2. Centrifugal paddle mixer WF-20B

С учетом того, что частота вращения не регулируется, выбран режим перемешивания циклического типа (ступенчатый), при котором имеется время обработки и паузы. Общее время обработки может быть от нескольких секунд до 1 часа (с учетом пауз, связанных с остыванием установки). Время паузы между обработкой связано с необходимостью остывания элементов лопастной мешалки, так как теплота от нагретых



лопастей и емкости передается элементам привода и непосредственно электрическому двигателю, который может перегреться и выйти из строя. Таким образом, выбран режим: 10 мин с 5-минутными перерывами после каждых 20–30 с вращения лопастей.

На первой стадии механоактивации можно перераспределить МУНТ в объеме и гомогенизировать многокомпонентную дисперсную систему, что оказывает влияние на эффективность второй – основной стадии (рис. 3), так как именно эта стадия влияет на активность МУНТ при взаимодействии с матрицей эластомера, в частности на межфазный контакт между МУНТ и полимерной матрицей.

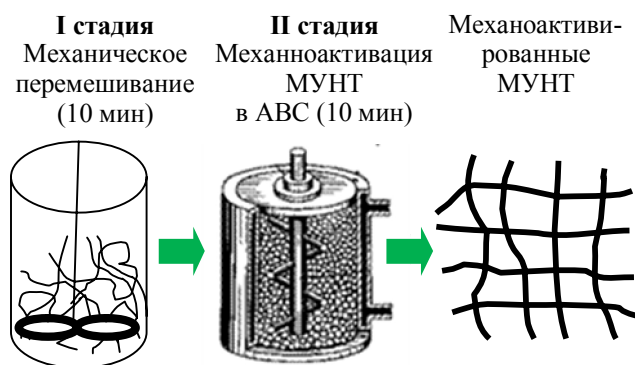


Рис. 3. Двухстадийная механоактивация МУНТ  
Fig. 3. Two-stage mechanical activation of MWCNT

Вторая стадия обеспечивает уменьшение размеров МУНТ и повышает эффективность тепловыделений, делая тепловыделения равномерными с более высокой температурой.

Первая стадия не позволяет в полной мере реализовать все возможности механоактивации, в то же время в рамках этой стадии возможно перемешивание разнородных сыпучих компонентов.

На второй стадии механоактивации МУНТ использован аппарат ABC (рис. 4), механическое воздействие которого осуществляется благодаря перемещению тел помолы (цилиндрической формы) в переменном электромагнитном поле частотой до 1 Тл. Время механоактивации второй стадии 10 с. Электрический нагреватель изготавливается в соответствии с концепцией, изложенной в работе [16].

Смесь МУНТ с графитом вводится с помощью механического перемешивания и добавления 1% ПАВ (ОП-7) по массе модифицируемых эластомеров.



Рис. 4. Установка для механоактивации МУНТ:  
1 – рабочий орган; 2 – блок управления  
Fig. 4. The machine for mechanical activation of MWCNT: 1 is a working body; 2 is a control unit

**Методика приготовления наномодифицированного силиконового компаунда.** Механоактивированные МУНТ вносили в кремнийорганический компаунд («Силагерм 8030»). После добавления полученный состав перемешивали в механической мешалке в течение 5 мин. В емкость объемом 100 мл заливали силиконовый компаунд (рис. 5), сначала компонент А, затем постепенно перемешивая, засыпали МУНТ. Далее проводили смешивание на механическом смесителе «WiseStir HT 120DX» и перемешивали при 500–1000 об/мин в течение 5 мин. В полученную смесь добавляли 10 г отвердителя – компонент Б и перемешивали, используя тот же алгоритм смешивания, как и в первом случае [21].

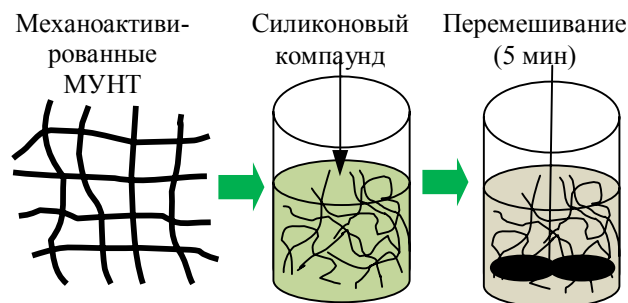


Рис. 5. Стадии подготовки МУНТ перед модифицированием полимера  
Fig. 5. Stages of MWCNT preparation before polymer modification

### Результаты исследования и обсуждение

Исследование температурного режима лопастной мешалки (рис. 6) показывает, что в ней происходит разогрев как самой лопасти до 104,6°C, так и внутренних стенок емкости до 100°C (рис. 6, а и б) за счет трения МУНТ о внутренние элементы емкости при высокоскоростном перемешивании. МУНТ с графитом также нагреваются до 103,9°C.

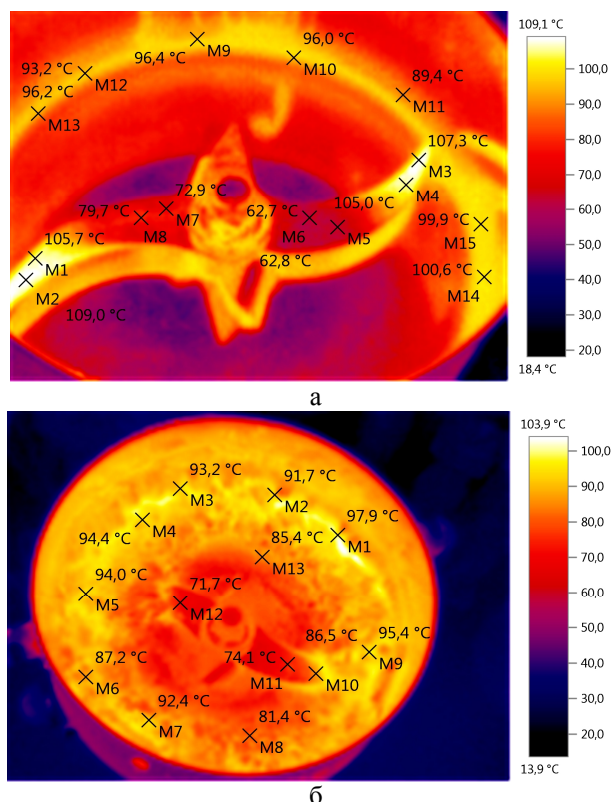


Рис. 6. Тепловое поле: а – без материала;  
б – с материалом  
Fig. 6. A thermal field a is without a material;  
б is with a material

В рамках первой стадии имеются отдельные подстадии, которые связаны с необходимостью остывания высокоскоростной ротационной лопастной мешалки. В **табл. 1** представлены характеристики и удельной поверхности, и насыпной плотности.

Таблица 1. Удельная поверхность и насыпная плотности МУНТ

T a b l e 1. Specific surface area and bulk density of MWCNT

№ п/п	МУНТ – Таунит М	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>
1	МУНТ-1	328,1	46,1
2	МУНТ-2 (1-я стадия)	334	40
3	МУНТ-3 (2-я стадия)	215,5	370,4

Исходя из данных **табл. 1**, результаты замеров удельной поверхности и насыпной плотности МУНТ для исходных МУНТ и механоактивированных на первой стадии отличаются в рамках статической погрешности измерения. При этом вторая стадия в АВС обеспечивает увеличение насыпной плотности с 46,1 до 370,4 кг/м<sup>3</sup>,

что связано с высокоэнергетическим механическим воздействием и интенсивным механическим перемалыванием МУНТ. Снижение удельной поверхности также связано с эффектом перемалывания. На **рис. 7** представлен СЭМ МУНТ после двухстадийной обработки при разрешении 1 мкм и 500 нм.

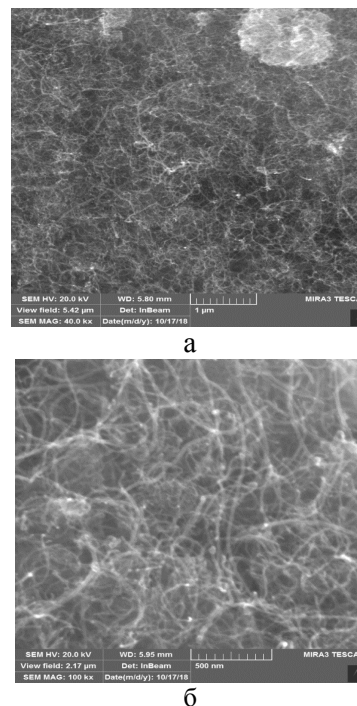


Рис. 7. СЭМ-изображения МУНТ: а – 1 мкм;  
б – 500 нм

Fig. 7. SEM images of MWCNTs: a is 1 μm;  
б is 500 nm

Перемешивание МУНТ с графитом происходит на первой стадии механоактивации.

При анализе структурных особенностей распределения МУНТ/графит в эластомере может использоваться теория перколяции [19, 21]. В **табл. 2** приведены параметры уравнения перколяции (1).

Таблица 2. Параметры уравнения перколяции наномодифицированных эластомеров  
T a b l e 2. Parameters of the percolation equation for nanomodified elastomers

Композит	$\sigma_c$	$\sigma_m$	$\varphi_c$	$F$	$t$
Э-1 (МУНТ-1)	$0,5 \cdot 10^{-3}$	4,2	0,5	0,3	2,1
Э-2 (МУНТ-2)	$0,7 \cdot 10^{-3}$	5,1	0,52	0,4	2
Э-3 (МУНТ-3)	$3,5 \cdot 10^{-2}$	7,2	0,5	0,7	2,8

Анализ данных (см. **табл. 2**) показывает, что эластомеры Э-1 и Э-2 обладают схожими значе-



ниями удельного объемного сопротивления в рамках погрешности измерения, при этом для Э-3 наблюдается снижение удельного объемного сопротивления на один порядок. Это связано с тем, что электрическое сопротивление  $R_{tot}$  перколяционной сети, образуемой нанотрубками, полностью определяется сопротивлением нанотрубок  $R_t$ , сопротивлением контактов  $R_c$  и числом контактов  $n_c$  [20]:

$$R_{tot} = R_t + n_c R_c. \quad (3)$$

В случае Э-3 наблюдается снижение контактного сопротивления за счет рассредоточения МУНТ с образованием уменьшенного сопротив-

ления, что может быть результатом улучшения смачиваемости и снижения доли микролокаций, заполненных воздухом, а также снижения эффекта «блуждающих токов», которые могут закольцовываться в агломератах МУНТ ввиду протекания по элементам с меньшим электрическим сопротивлением.

По данным, представленным на рис. 8, а, следует, что для образца, в который вводится МУНТ с графитом, полученным ручным перемешиванием, характерно неравномерное распределение температурного поля с локациями, которые нагреваются до 32,6°C, и локациями, которые не нагреваются, имея температуру от 23 до 25°C.

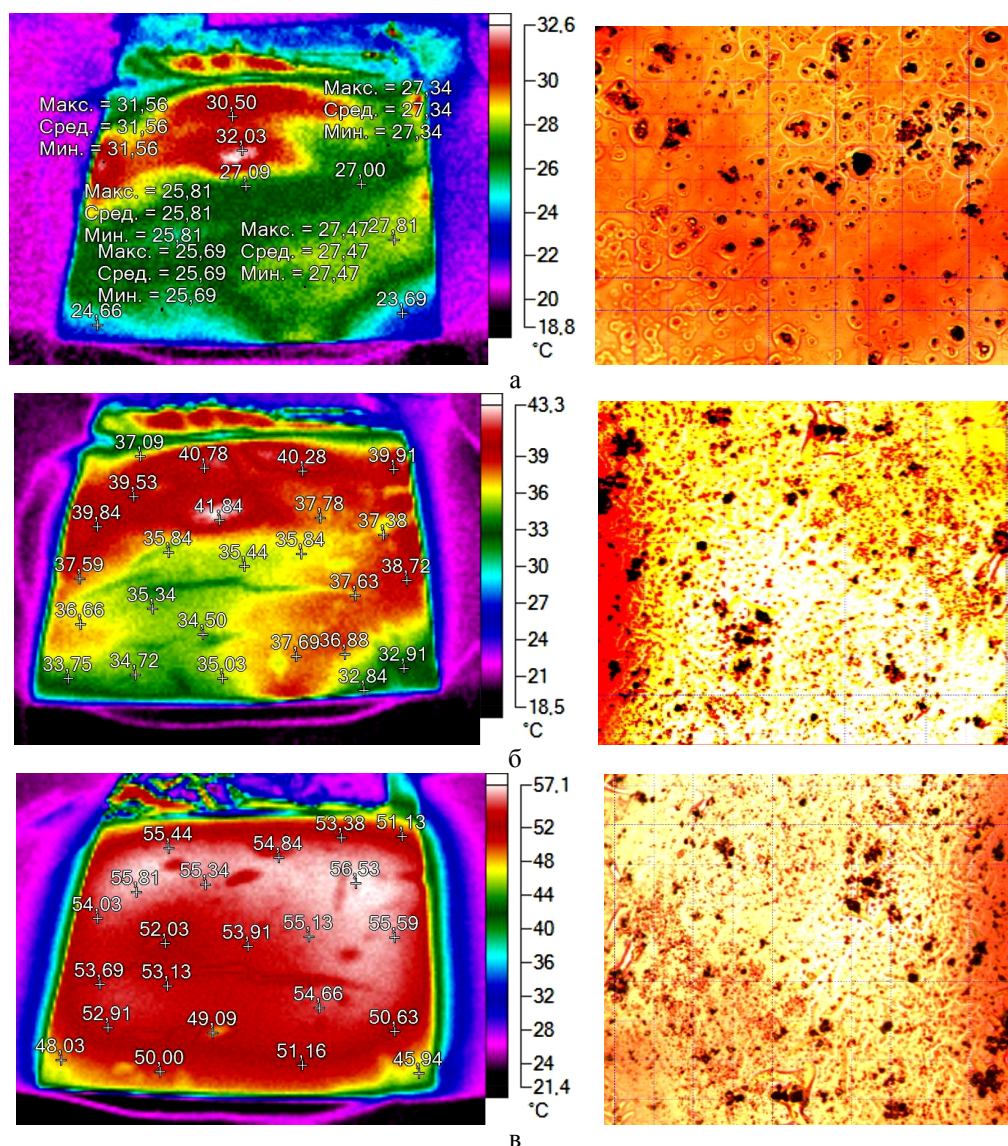


Рис. 8. Тепловизионный снимок: а – эластомер с МУНТ и графитом; б – эластомер с МУНТ и графитом, 1-я стадия механоактивации; в – эластомер с МУНТ и графитом, 2-я стадия механоактивации  
Fig. 8. Thermal image: а is the elastomer with MCNT and graphite; б is the elastomer with MCNT and graphite at the 1st stage of mechanical activation; в is the elastomer with MWCNT and graphite at the 2nd stage of mechanical activation

После первой ступени механоактивации (высокоскоростное перемешивание), как показано на **рис. 8, б**, для которой характерно в основном смешение МУНТ с графитом, происходит перераспределение как разнородных агломератов, так и отдельных МУНТ и лучшее перемешивание с графитом по сравнению с ручным способом. Пиковая температура 43,6°C. Неравномерность температурного поля сохраняется.

На **рис. 8, в** показано распределение температурного поля после второй – основной стадии механоактивации при напряжении питания 100 В. Для этой стадии характерно более равномерное распределение температурного поля и повышение температурного режима в пике до 57,1°C. В этой стадии механоактивации происходят структурные изменения в МУНТ и практически полностью разбиваются крупные агломераты.

В **табл. 3** представлено исследование прочности клеевого соединения с МУНТ.

Таблица 3. Прочность клеевого соединения  
Table 3. Adhesive bond strength

Концентрация МУНТ (масс.%)	Прочность клеевого соединения, МПа		
	Механоактивированный, 2-я стадия МУНТ/графит	Механоактивированный, 1-я стадия МУНТ/графит	Ручное перемешивание МУНТ Таунит-М/ графит
0	0,85±5%		
1	1,2±5%	0,85±5%	0,85±5%
3	2,75±5%	1,15±5%	1,1±5%
6	1,9±5%	0,7±5%	0,5±5%

Двухступенчатая механоактивация улучшает параметры клеевого соединения за счет уменьшения размеров агломератов и более равномерного распределения МУНТ в матрице полимерного клеевого композита, а также за счет повышения смачиваемости МУНТ в матрице эластомера.

Проведенные исследования позволили уточнить вопросы, связанные с влиянием многоступенчатой механоактивации на свойства эластомеров, модифицированных бинарной смесью МУНТ/графит. Полученные результаты позволяют расширить понимание влияния принципов механоактивации на МУНТ, заложенных в работах [17, 18], с учетом такого компонента, как графит, и применения высокоскоростного перемешивания. При этом одним из дополнительных факторов улучшения свойств МУНТ при механоактивации может являться следствие гомогенного смешения МУНТ с такими материалами, как графит, что позволяет увеличить их электри-

ческую проводимость и приведет к росту удельной объемной и поверхностной электропроводимости эластомера.

Необходимо учесть возможность объединения процесса механоактивации и последующей функционализации ПАВ, что позволит предотвратить агломерирование в полимерной матрице.

### Заключение

Разработана методика получения электропроводящих композитов на основе кремнийорганических эластомеров, модифицированных механоактивированными МУНТ с добавлением графита на первой стадии механоактивации, обоснована многостадийная механоактивация с двумя основными стадиями – высокоскоростным перемешиванием (25000 об/мин) и механоактивированием в аппарате вихревого слоя, а также вспомогательными стадиями, связанными с необходимостью остывания емкостного ротационного смесителя. Как первая, так и вторая стадия механоактивации сопровождаются тепловым воздействием на МУНТ. Нагрев лопастей и емкости, в которой располагается МУНТ, при высокоскоростном перемешивании носит неравномерный характер и может вызвать перегрев отдельных элементов установки механоактивации.

Установлено влияние многоступенчатой механоактивации МУНТ на равномерность распределения температурного поля на поверхности наномодифицированного кремнийорганического эластомера, выявлено влияние каждой из стадий на параметры МУНТ. Для второй стадии механоактивации характерно более равномерное распределение температурного поля и повышение температурного режима в пике до 57,1°C при питающем напряжении 100 В.

Исследовано распределение температурного поля в центробежном лопастном смесителе «WF-20В» для перемешивания МУНТ с графитом, которое показывает, что кроме механического действия на МУНТ имеется и тепловое воздействие, связанное с переходом механической энергии трения бинарной смеси МУНТ/графит о лопасть и стенки емкости, при этом температура может достигать значения 104,6°C.

Исследованы прочностные характеристики наномодифицированных клеевых композитов на основе полиуретанового эластомера, механоактивирование приводит к улучшению прочности до значения 2,75±5% МПа. Установлена наилучшая концентрация бинарной смеси МУНТ/графит в матрице эластомера – 3%.



Список литературы

1. Zhan Y., Li Y., Meng Y., Xie Q., Lavorgna M. Electric heating behavior of reduced oxide graphene/carbon nano-tube/natural rubber composites with macro-porous structure and segregated filler network. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 10, 2411, pp. 1–14.
2. Bao S.P., Liang G.D., Tjong S.C. Positive temperature coefficient effect of polypropylene/carbon nano-tube/montmorillonite hybrid nanocomposites. *IEEE Trans Nanotechnol*, 2009, vol. 8, no. 6, pp. 729–736.
3. Jang S.H., Park Y.L. Carbon nanotube-reinforced smart composites for sensing of the freezing temperature and deicing by self-heating. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2018, vol. 8, no. 7, pp. 1–8.
4. Jia S.-L., Geng H.-Z., Wang L., Tian Y., Xu C.-X., Shi P.-P., Gu Z.-Z., Yuan X.-S., Jing L.-Ch., Guo Z.-Y., Kong J. Carbon nanotube-based flexible electrothermal film heaters with a high heating rate. *Royal Society Open Science*, 2018, vol. 5, no. 6, pp. 172072.
5. Yao X., Hawkins S.C., Falzon B.G. An advanced anti-icing/deicing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs. *Carbon*, 2018, vol. 136, pp. 130–138.
6. Guangming C., Mengyun Y., Junjie P., Deshan C., Zhigang X., Xin W., Bin T. Large-Scale Production of Highly Stretchable CNT/Cotton/Spandex Composite Yarn for Wearable Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 38, pp. 32726–32735.
7. Cai G., Yang M., Pan J., Cheng D., Xia Z., Wang X., Tang B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 38, 32726.
8. Kugler S., Kowalczyk K., Spychaj T. Transparent epoxy coatings with improved electrical, barrier and thermal features made of mechanically dispersed carbon nanotubes. *Progress in Organic Coatings*, 2017, vol., no. 111, pp. 196–201.
9. Li J., Ma P.-C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., Kim J.-K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, no. 16, pp. 3207–3215.
10. Hu X., Zou C., Huang H. Preparation and characterization of self-supported conductive nanocables based on polyaniline and linear carboxymethyl  $\beta$ -cyclodextrin polymer functionalized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol. 608, 125573.
11. Shaolei L., Guangfen L., Run T. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with an ultrahigh fraction of carboxyl and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation. *J. Mater. Sci.*, 2016, vol. 51, pp. 3513–3524.
12. Shchegolkov A.V., Yagubov V.S., Khan Y.A., Komarov F.F. Effect of addition of carbon nanotubes on electrical conductance and heat dissipation of elastomers at flow of direct current. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2020, vol. 11, pp. 1191–1198.
13. Влияние методов формирования полимерных композитных материалов с углеродными нанотрубками на механизмы электропроводности / Ф.Ф. Комаров, А.Г. Ткачев, А.В. Щегольков и др. // *Журнал технической физики*. 2021. Вып. 3. С. 475–483.
14. Eom J.Y., Kim D.Y., Kwon H.S. Effects of ball-milling on lithium insertion into multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapour deposition. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 157, pp. 507–514.
15. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. 2-е изд., перераб. и доп. Новосибирск: Наука, 1986. 306 с.
16. Пат. 2466333 Российская Федерация, МПК F24H 7/00 B82B 1/00. Электротеплоаккумулирующий нагреватель / В.Ф. Калинин, А.В. Щегольков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет». № 2011118301/06; заявл. 05.05.2011, опубл. 10.11.2012.
17. Щегольков А.В. Применение наномодифицированных полиуретановых композитов для систем защиты от электромагнитных излучений // *Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки: материалы Всероссийской научной конференции; под общ. ред. Б.Ф. Мясоедова. Тамбов, 2018. С. 236–241.*
18. Щегольков А.В. Применение механоактивации углеродных нанотрубок при наномодифицировании эластомеров // *Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы X Международной научно-инновационной молодежной конференции. Тамбов, 2018. С. 272–274.*
19. 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. Вып. 38(9). С. 1887–1897.
20. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, Х.М. Кенни // *УФН*. 2015. Т. 185. Вып. 3. С. 225–270.
21. Щегольков А.В., Щегольков А.В. Электронагреватели на основе полимеров, модифицированных углеродными наноструктурами с эффектом саморегулирования: электро- и теплофизические свойства: монография. М.: РУСАЙНС, 2021. 144 с.

References

1. Zhan Y., Li Y., Meng Y., Xie Q., Lavorgna M. Electric heating behavior of reduced oxide graphene/carbon nanotube/natural rubber composites with macro-porous structure and segregated filler network. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 10, 2411, pp. 1–14.
2. Bao S.P., Liang G.D., Tjong S.C. Positive temperature coefficient effect of polypropylene/carbon nanotube/montmorillonite hybrid nanocomposites. *IEEE Trans Nanotechnol*, 2009, vol. 8, no. 6, pp. 729–736.
3. Jang S.H., Park Y.L. Carbon nanotube-reinforced smart composites for sensing of the freezing temperature and deicing by self-heating. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2018, vol. 8, no. 7, pp. 1–8.
4. Jia S.-L., Geng H.-Z., Wang L., Tian Y., Xu C.-X., Shi P.-P., Gu Z.-Z., Yuan X.-S., Jing L.-Ch., Guo Z.-Y., Kong J. Carbon nanotube-based flexible electrothermal film heaters with a high heating rate. *Royal Society*

- Open Science, 2018, vol. 5, no. 6, pp. 172072.
5. 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.
  6. Guangming C., Mengyun Y., Junjie P., Deshan C., Zhigang X., Xin W., Bin T. Large-scale production of highly stretchable CNT/cotton/spandex composite yarn for wearable applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 38, pp. 32726–32735.
  7. Cai G., Yang M., Pan J., Cheng D., Xia Z., Wang X., Tang B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 38, 32726.
  8. Kugler S., Kowalczyk K., Spychaj T. Transparent epoxy coatings with improved electrical, barrier and thermal features made of mechanically dispersed carbon nanotubes. *Progress in Organic Coatings*, 2017, vol., no. 111, pp. 196–201.
  9. Li J., Ma P.-C., Chow W.S., To C.K., Tang B.Z., Kim J.-K. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, vol. 17, no. 16, pp. 3207–3215.
  10. Hu X., Zou C., Huang H. Preparation and characterization of self-supported conductive nanocables based on polyaniline and linear carboxymethyl  $\beta$ -cyclodextrin polymer functionalized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol. 608, 125573.
  11. Shaolei L., Guangfen L., Run T. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with an ultrahigh fraction of carboxyl and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation. *J. Mater. Sci.*, 2016, vol. 51, pp. 3513–3524.
  12. Shchegolkov A.V., Yagubov V.S., Khan Y.A., Komarov F.F. Effect of addition of carbon nanotubes on electrical conductance and heat dissipation of elastomers at flow of direct current. *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2020, vol. 11, pp. 1191–1198.
  13. Komarov F.F., Tkachev A.G., Shchegolkov A.V. et al. Influence of methods of forming polymer composite materials with carbon nanotubes on the mechanisms of electrical conductivity. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics], 2021, no. 3, pp. 475–483. (In Russ.)
  14. Eom J.Y., Kim D.Y., Kwon H.S. Effects of ball-milling on lithium insertion into multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapour deposition. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 157, pp. 507–514.
  15. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. 2nd ed., rev. and updated. Novosibirsk: Science, 1986, 306 p. (In Russ.)
  16. Kalinin V.F., Shchegolkov A.V. *Elektroteploakkumuliruyushchiy nagrevatel* [Electric heat storage heater]. Patent RF, no. 2466333, 2012.
  17. Shchegolkov A.V. Application of nanomodified polyurethane composites for electromagnetic radiation protection systems. *Tekhnologii i materialy dlya ekstremalnykh usloviy (prognoznye issledovaniya i innovatsionnye razrabotki: materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii)* [Technologies and materials for extreme conditions (predictive research and innovative development). Proceedings of the All-Russian Scientific Conference]. Ed. by Myasoedov B.F. Tambov, 2018, pp. 236–241. (In Russ.)
  18. Shchegolkov A.V. Application of mechanical activation of carbon nanotubes in nanomodification of elastomers. *Sovremennye tverdogaznye tekhnologii: teoriya, praktika i innovatsionnyi menedzhment: materialy X Mezhdunarodnoy nauchno-innovatsionnoy molodezhnoy konferentsii* [Modern solid phase technologies: theory, practice and innovation management. Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Scientific and Innovative Youth Conference]. Tambov, 2018, pp. 272–274. (In Russ.)
  19. 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, no. 38(9), pp. 1887–1897.
  20. Eletskiy A.V., Knizhnik A.A., Potapkin B.V., Kenny J.M. Electrical characteristics of carbon nanotube doped composites. *UFN [Advances in Physical Sciences]*, 2015, volume 185, no. 3, pp. 225–270. (In Russ.)
  21. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. *Elektronagrevateli na osnove polimerov, modifitsirovannykh uglerodnymi nanostrukturami s efektom samoregulirovaniya: elektro- i teplofizicheskie svoystva: monografiya* [Electric heaters based on polymers modified with carbon nanostructures with the self-regulation effect: electrical and thermophysical properties: monograph]. Moscow: RUSCIENCE, 2021, 144 p. (In Russ.)

Поступила 09.03.2021; принята к публикации 29.03.2021; опубликована 28.06.2021  
Submitted 09/03/2021; revised 29/03/2021; published 28/06/2021

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

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