

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

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

УДК 620.3

DOI: 10.18503/1995-2732-2023-21-4-81-92



ВЛИЯНИЕ МИКРОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Щегольков А.В.¹, Щегольков А.В.¹, Земцова Н.В.¹, Комаров Ф.Ф.², Парфимович И.Д.²

¹ Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

² НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко», Минск, Республика Беларусь

Аннотация. В работе представлены исследования функционального материала для электронагрева с эффектом саморегулирования температуры на основе эластомера сnano- и микроразмерными проводящими добавками. Функциональное назначение наномодифицированного эластомера – применение в различных технологических приложениях: микроэлектроника, энергетика и автотранспортная техника. Исследования наномодифицированных эластомеров и синтезированных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) проведены с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, КР-спектроскопии, а также современных методов бесконтактного исследования температурного поля и анализа теплопроводности, температуропроводности и электрофизических параметров. Для модификации эластомеров использованы МУНТ, синтезированные с помощью каталитической системы $Fe_{0,7}Co_{2,1}Al_2O_3$. МУНТ представляют массив, который состоит из двух типов наноматериалов: крупных ориентированных УНТ и обвивающих их более мелких УНТ. Крупные нанотрубки характеризуются толщинами с небольшими колебаниями значений в пределах 35-50 нм, равномерной структурой и толщиной стенок, удельной поверхностью $290 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Помимо прочего, внутри самих нанотрубок зарегистрированы одиночные вкрапления частиц катализатора протяженностью от 15 до 30 нм. Теплопроводность эластомеров, модифицированных МУНТ и микроразмерным железом, меняется с $2,88^{-1}$ до $3,36 \cdot 10^{-1}$ при массовой концентрации железа от 1 до 8%, а температуропроводность меняется с $4,98^{-7}$ до $6,3^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ при той же массовой концентрации. Динамика изменения температурного поля имеет монотонно возрастающий характер с достижением температурного режима с максимальным значением $90,7^\circ\text{C}$. Представленный режим с питающим напряжением 13,5 В является оптимальным для эластомера с добавками Fe с массовой концентрацией 8 мас.% и МУНТ 1 мас.%, так как увеличение питающего напряжения до 15,8 В вызывает нагрев до 159°C , что является предельным значением термической устойчивости для матрицы эластомера. В случае меньшей массовой концентрации МУНТ (1 мас.%) возможны режимы работы с напряжениями до 30,3 В, при которых температура не превысит $74,2^\circ\text{C}$, однако общая мощность при такой концентрации МУНТ для нагревателя будет ниже. Установлено, что для композитов на основе микроразмерного железа и МУНТ характерен режим нагрева до 90°C в течение 114 с от начальной температуры с 25°C , при этом увеличение концентрации МУНТ до 8% приводит к росту температуры на поверхности до 150°C за 7,14 с от температуры 25°C . Структурно микроразмерное железо в эластомере встраивается в виде сферических включений.

Ключевые слова: микроразмерные нанополнители, модификация, железо, углеродные нанотрубки, эластомеры, теплопроводность, электропроводность, тепловое поле

Работа выполнена при поддержке управления образования и науки Тамбовской области в рамках Соглашения №2/МУ2022 о предоставлении гранта по проекту №МУ 2022-02/5 областного конкурса «Гранты для поддержки прикладных научных исследований молодых ученых 2022 года» и финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-00032 Бел_а (СЭМ- и ПЭМ-изображения сделаны в Научно-исследовательском учреждении «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко»).

© Щегольков А.В., Щегольков А.В., Земцова Н.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., 2023

Для цитирования

Влияние микроразмерных металлических наполнителей на тепло- и электрофизические свойства наномодифицированных эластомеров / Щегольков А.В., Щегольков А.В., Земцова Н.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2023. Т. 21. №4. С. 81-92. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-4-81-92>



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

INFLUENCE OF MICROSIZED METAL FILLERS ON THERMAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF NANOMODIFIED ELASTOMERS

Shchegolkov A.V.¹, Shchegolkov A.V.¹, Zemtsova N.V.¹, Komarov F.F.², Parfimovich I.D.²

¹ Tambov State Technical University, Tambov, Russia

² Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Minsk, Belarus

Abstract. This paper presents the research of a functional material based on an elastomer with nano- and microsized conductive additives for electric heating with a self-regulating temperature effect. The functional purpose of nanomodified elastomers is application in various technological applications: microelectronics, power engineering and automotive engineering. Nanomodified elastomers and synthesized multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) were studied by scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, and modern noncontact methods of analyzing temperature fields, thermal conductivity, thermal diffusivity, and electrophysical parameters. Elastomers were modified using MWCNT synthesized with $Fe_{0.7}Co_{2.1}Al_2O_3$ catalytic system. MWCNT are a formation consisting of two types of nanomaterials: large oriented CNT and smaller CNT wrapped around them. Large nanotubes are characterized by thicknesses with small variations in the range of 35-50 nm, a uniform structure and wall thickness, and a specific surface area of $290 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$. In addition, single embedded catalyst particles ranging from 15 to 30 nm were recorded inside the nanotubes. Thermal conductivity of the elastomers modified with MWCNT and trace amounts of iron changes from 2.88^{-1} to $3.36 \cdot 10^{-1}$ at a mass concentrations of iron from 1 to 8% and thermal conductivity changes from 4.98^{-7} to $6.3^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ at the same mass concentration. Temperature field dynamics shows a monotonic temperature increase, reaching a maximum temperature of 90.7°C . The presented mode with a supply voltage of 13.5 V is optimal for elastomers with Fe additives with a mass concentration of 8 wt.% and MWCNT of 1 wt.% because an increase in supply voltage to 15.8 V causes heating to 159°C , which is the limit value of thermal stability for the elastomer matrix. In case of a lower MWCNT mass concentration (1 wt.%), it is possible to provide operating modes with voltages of up to 30.3 V, when temperature will not exceed 74.2°C , but total power at such concentration of MWCNT for the heater will be lower. It has been established that composites based on microsized iron and MWCNT are characterized by heating up to 90°C for 114 s from an initial temperature of 25°C , while an increase in the concentration of MWCNT up to 8% results in the surface temperature increase to 150°C for 7.14 s from 25°C . Microsized iron in the elastomer is structurally embedded as spherical inclusions.

Keywords: microsized nanofillers, modification, iron, carbon nanotubes, elastomers, thermal conductivity, electrical conductivity, thermal field

The research was funded by the Department of Education and Science of the Tambov Region as part of Grant Agreement No. 2/MY2022 under project No. MY 2022-02/5 of the regional contest "Grants for applied research for young scientists in 2022" and the Russian Foundation for Basic Research as part of research project No. 18-53-00032 Бел_а (SEM and TEM images were obtained at Sevchenko Institute of Applied Physical Problems).

For citation

Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Zemtsova N.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D. Influence of Microsized Metal Fillers on Thermal and Electrophysical Properties of Nanomodified Elastomers. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2023, vol. 21, no. 4, pp. 81-92. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2023-21-4-81-92>

Введение

Функциональные материалы на основе полимеров с наноразмерными добавками находят широкое применение в различных технологических приложениях, к которым относятся микроэлектроника, энергетика и автотранспортная техника. Большое разнообразие наноразмерных материалов обуславливает формирование наномодифицированных композитов с широким спектром функциональных свойств, которые реализуются преимущественно за счет формирования электропроводности в структуре полимерной матрицы. Следует выделить такие направления применения наномоди-

фицированных композитов с полимерными матрицами, как тензометрия, антистатические покрытия, радиопоглощающие покрытия и электронагреватели.

Использование многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в композитах для тензометрии позволяет формировать материалы, обладающие высокими значениями калибровочного коэффициента (GF) 57,894 (0-85,36%), 993,088 (85,36-106,64%) и 5536,346 (106,64-136,32%) и широким диапазоном измерений (0-136,32%) [1].

Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в технологиях создания антистатических пленок позволяет реализовать такие свойства, как высокая про-

зрачность, низкое поверхностное сопротивление и устойчивость функционирования во влажной среде и высоких температурах. Поверхностное сопротивление для полиуретана на водной основе (WPU) доходило до значения 423 Ом/квадрат при коэффициенте пропускания 82,7% с улучшенной адгезией между УНТ и ПЭТ-пленкой [2].

Многофункциональные материалы для защиты от различного типа электромагнитных помех необходимы для минимизации электромагнитного загрязнения и защиты людей, а также находящихся поблизости устройств или систем. В связи с этим углеродсодержащие материалы считаются перспективными для эффективного экранирования электромагнитных помех и поглотителя микроволн из-за их синергетического механизма потерь, а также настраиваемой архитектуры [3].

Нагреватель, модифицированный УНТ, предназначен для различных применений. Такой нагреватель обладает хорошей растяжимостью при деформации 105% и высоким тепловым откликом, достигающим 206°C при ограниченном приложенном напряжении (2 В) и времени нагрева (~30 с). Результаты исследований [4] показали, что электропроводность нагревателя могла оставаться неизменной (изменение всего на 0,2%) при 100 циклах повторяющейся деформации.

В работе [5] композиционные электротермические пленки с улучшенными характеристиками были получены с помощью подхода послойного осаждения, который включал стадии синтеза путем заливки МУНТ, функционализированных галлатом эпигаллокатехина (Е-МУНТ), в форму из политетрафторэтилена и последующего отверждения раствора поливинилового спирта на поверхности слоя МУНТ. Исследовано поведение электронагрева композитной электротермической пленки различного состава и размера при приложении различных напряжений. Такая пленка обладает улучшенными электротермическими свойствами, то есть быстрой температурной реакцией, которая может достигать установленной температуры (T_{max}) в течение 90 с. Кроме того, максимальная температура может достигать 140°C при 12 В.

Улучшение электропроводности – не единственное направление, которое может быть реализовано с помощью МУНТ. Следует также рассмотреть направление улучшения теплопроводности. В работе [6] показано, что при массовой концентрации наполнителя 1 мас.% МУНТ композит SiO/МУНТ/EPR обладает высокой теплопроводностью (0,55 Вт·м⁻¹·К⁻¹, что на 196,7% выше, чем у чистого EPR). Применение способа инкапсуляции приводит к улучшению теплопроводности для этих композитов, содержащих гибриды ядро-оболочка SiO/МУНТ. Кроме того, способ инкапсуляции силоксана для МУНТ значительно снижает их электропроводность, что значительно повышает практическую ценность теплопроводных композитов в таком виде.

Высокая эффективность применения наноразмерных добавок в полимерных матрицах может быть реализована в случае полноценного распределения МУНТ в структуре полимерной матрицы.

В работе [7] конфигурация ориентации лиофилизации и новые УНТ, выращенные на месте с помощью ZIF-67, сформировали иерархическую структуру УНТ в композитах на основе эпоксидной смолы (ЭП). Композиты с направленными сетками взаимосвязанных УНТ достигают значения внеплоскостной теплопроводности ($\kappa \perp$) 0,98 Вт·м⁻¹·К⁻¹ при содержании наполнителя 5,8 об.%, что в 4,85 раза выше, чем у чистой ЭП.

В настоящее время существует множество способов регулирования распределения УНТ с помощью термодинамических и кинетических факторов [8-10]. Широкое распространение получили биполимерные смеси для управления формирования проводящей сетью посредством селективного распределения УНТ в полимерной фазе или на границах раздела [11]. Например, контролирующее распределение УНТ, расположенных на границе раздела двух полимеров, достигается в композитах PA6/PPO/CNT/CCB за счет контроля формирования транскристаллического слоя PA6, морфологии и селективной локализации нанонаполнителей [12].

Во-вторых, распределение УНТ в полимерной матрице можно регулировать путем модификации поверхности УНТ. Функционализированные имидазолием полиуретановые МУНТ использовались для контроля межфазного распределения и обеспечения совместности МУНТ, а также для улучшения защиты от электромагнитных помех механических свойств поли(молочной кислоты)/поликапролактона (PLA/PCL)) на основе композитов. Полиуретан способствовал равномерному рассеиванию МУНТ и индуцировал выборочное расположение УНТ на границе раздела и в фазе PCL, что эффективно для построения трехмерной сетевой структуры на совместно-непрерывной границе раздела [13].

В-третьих, распределение УНТ также можно регулировать путем добавления третьих компонентов в полимерную матрицу. Распределение УНТ в смесях PLA/EVA (60/40 wt%) регулируется добавлением оксида графена (GO) (0,1-3 wt%), который имеет тенденцию распределяться на границах раздела PLA и EVA. В результате УНТ перемещаются и захватываются на границах раздела, что значительно улучшает электропроводность композитов [14].

При этом проводящая сеть, включающая отдельные УНТ и некоторые кластеры УНТ (УНТ/кластер УНТ), образованные полиг(ε-капролактоном), индуцирующие частичную агрегацию УНТ, строится в заполненных УНТ полимерного композита. Три различных типа полимеров – изотактический полипропилен, полистирол и полимолочная кислота – используются для оценки влияния полимерной матрицы на проводящую сеть [15].

Добавление металлических компонентов улучшает многие характеристики, однако выбор типа металла, морфологии и метода нанесения значительно влияет на результаты [16].

В работе [17] электрические токопроводящие узоры печатались по технологии диспенсерной печати с использованием таких двухфазных дисперсий на

основе полиуретановых и полиакрилатных связующих и различных чешуек металлических микрочастиц. При таком методе нанесения линейное сопротивление находилось в диапазоне от 25 до 100 Ом на 100 см в зависимости от структуры ткани.

Полидиметилсилоксановые (ПДМС) композиты со случайно встроенным МУНТ могут быть дополнены наночастицами железа с углеродным покрытием (FeNP) и графитом [18]. Композит с массовой концентрацией 1 мас.% МУНТ/ПДМС показал электропроводность почти на 4 порядка выше, чем у чистого ПДМС. В работе [18] показано, что формирование проводящих связей в структурах из полимерных композитов является эффективным подходом к созданию высокоеффективных материалов для защиты от электромагнитных помех. Электропроводность выше 10^{-6} См/м для всех композитов МУНТ/ПДМС делает их пригодными для формирования антистатических покрытий [18].

Решение вопросов улучшения распределения МУНТ в полимере должно сопровождаться приданием композиту функциональных свойств. Особенно это важно в случае формирования эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления, что позволит получить возможность саморегулирования температуры при электронагреве [19, 20].

Эффект инкапсуляции металлических частиц (никеля) в структуру углеродных нанотрубок исследовался в работе [21]. В работе [22] показано влияние инкапсулированных частиц кобальта в МУНТ на свойства поглощения электромагнитных волн. Инкапсулированные структуры оказывают существенное влияние на свойства углеродных наноматериалов и, в частности, на магнитные свойства, которые изначально не присущи углероду.

Целью работы является улучшение тепло- и электрофизических свойств материалов, предназначенных для электронагрева с эффектом саморегулирования температуры путем использования микроразмерных частиц железа в сочетании с МУНТ.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

1) синтезировать МУНТ на основе катализатора $\text{Fe}_{-0,7}\text{Co}_{/2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ и газовой пропан-бутановой смеси и провести модификацию кремнийорганического компаунда (КК) с микроразмерными добавками Fe и МУНТ;

2) исследовать тепло- и электрофизические свойства кремнийорганического компаунда с микроразмерными добавками Fe и МУНТ.

Материалы и методы исследования

Для синтеза МУНТ использована CVD-технология с применением катализатора $\text{Fe}_{-0,7}\text{Co}_{/2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ и газовой пропан-бутановой смеси.

Характеристики катализатора для синтеза МУНТ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики $\text{Fe}_{-0,7}\text{Co}_{/2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора

Table 1. Characteristics of $\text{Fe}_{-0,7}\text{Co}_{/2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Эффективность, Гугл/Г _{кат}
$\text{Fe}_{-0,7}\text{Co}_{/2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$	70,1	20,6

Использование МУНТ, синтезированных по методу CVD-технологии с применением катализатора $\text{Fe}_{-0,7}\text{Co}_{/2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ и газовой пропан-бутановой смеси, является эффективным подходом, который зарекомендовал себя в работах [23, 24].

Для распределения МУНТ в кремнийорганическом компаунде силигерм 8030 (жидкое состояние) и предотвращения возможного образования агломератов использовался ультразвуковой диспергатор UP 400 St (Hielscher Ultrasonics GmbH, Германия).

Основные стадии получения наномодифицированного композита:

- смешение компонентов кремнийорганического компаунда А и Б (компонент А/компонент Б = 1/1);
- расчёт массовой концентрации МУНТ по отношению к массе кремнийорганического компаунда (A+B) (1):

$$\text{КК - МУНТ} = \frac{\text{МКК} \cdot \text{СМУНТ}}{100 \text{ мас. \% - СМУНТ}}, \quad (1)$$

где КК-МУНТ – масса МУНТ и КК, кг; МКК – масса кремнийорганического компаунда (A+B), кг; СМУНТ – массовая концентрация МУНТ;

- расчёт массовой концентрации Fe по отношению к массе кремнийорганического компаунда (A+B) (2):

$$\text{КК - МУНТ} = \frac{\text{МКК} \cdot \text{Fe}}{100 \text{ мас. \% - Fe}}; \quad (2)$$

– введение расчетной массовой концентрации МУНТ и Fe в жидкий кремнийорганический компаунд (A+B);

– формование образцов нагревателей с питающими электродами;

– полимеризация кремнийорганического компаунда с МУНТ и Fe при температуре $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ в конвективно-вакуумной сушильной установке (8 часов).

В качестве источника питания использовался лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) («Ресанта ЛАТР TDGC2-3», Москва, Россия), с помощью которого возможно изменять питающее напряжение в диапазоне от 0 до 260 В. Для исследования тока и напряжения использовался прибор Fluke 43B (Fluke, Германия).

В работе использовали мультиметры UNI-T UT61E+ и UNI-T UT61D+, подключаемые к ноутбуку HUAWEI MateBook D 15 (256GB) по USB порту.

Для исследования морфологии МУНТ использовали микроскоп Hitachi H-800 (Hitachi, Япония) (СЭМ, ПЭМ).

Для исследования морфологии образцов эластомеров использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), который реализован в приборе: Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM. Модуль энергодисперсионной спектроскопии – встроенный. Программное обеспечение – Thermo Fisher.

Полученные результаты и их обсуждение

Синтезированные с помощью $Fe_{0,7}Co_{2,1}Al_2O_3$ МУНТ представляют собой массив плотно сбитых нитевидных образований (рис. 1).

Микрофотографии образцов, полученных с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), позволяют установить, что массив состоит из двух типов наноматериалов: крупных ориентированных УНТ и обвивающих их более мелких УНТ. Круп-

ные нанотрубки характеризуются толщинами с небольшими колебаниями значений в пределах 35-50 нм, равномерной структурой и толщиной стенок, удельной поверхностью $290 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Помимо прочего, внутри самих нанотрубок зарегистрированы одиночные вкрапления частиц катализатора протяженностью от 15 до 30 нм (выделено окружностями на рис. 2). Мелкие нанотрубки характеризуются толщинами порядка 10-12 нм, структура стенок и толщины также равномерны.

Схожий эффект инкапсулирования был достигнут в работе [25], где для синтеза углеродных нанотрубок использовали метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) с использованием безводного $FeCl_3$ в качестве плавающего предшественника катализатора и этилена в качестве источника углерода.

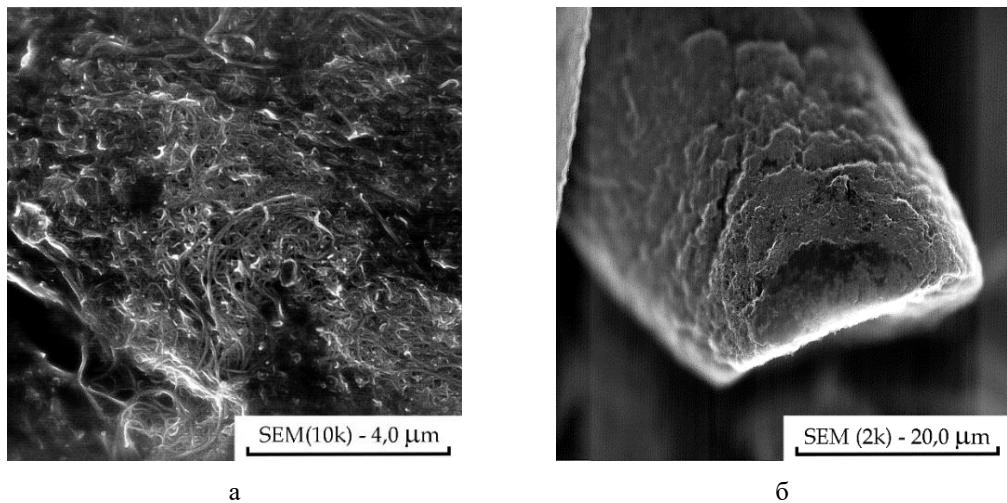


Рис. 1. Морфология наноматериала, синтезированного на катализаторе $Fe_{0,7}Co_{2,1}Al_2O_3$: а – увеличение МУНТ 4 мкм; б – увеличение МУНТ 20 мкм

Fig. 1. Morphology of the nanomaterial synthesized on $Fe_{0,7}Co_{2,1}Al_2O_3$ catalyst: а is MWCNT, $\times 4 \mu\text{m}$; б is MWCNT, $\times 20 \mu\text{m}$

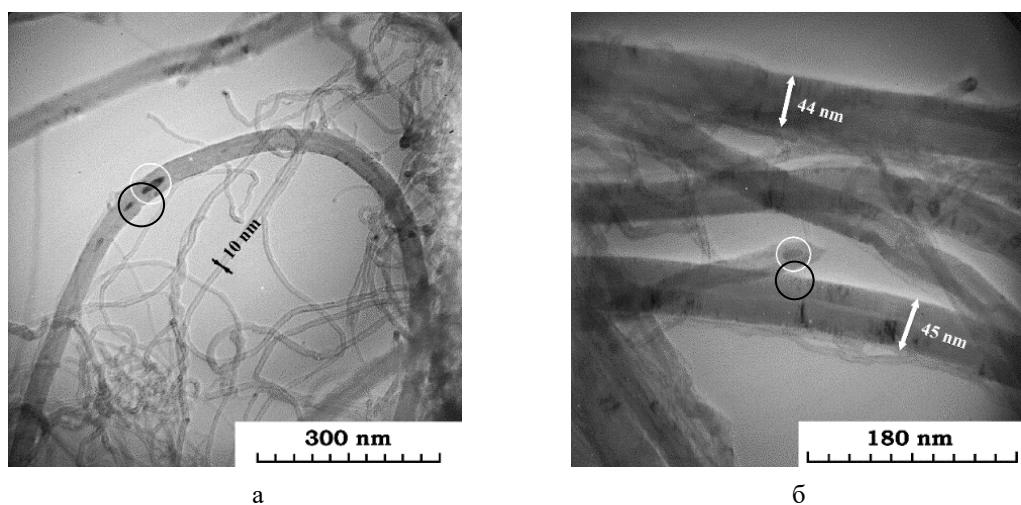


Рис. 2. Структура МУНТ, синтезированного на катализаторе $Fe_{0,7}Co_{2,1}Al_2O_3$: а – увеличение МУНТ 300 нм; б – увеличение МУНТ 180 нм

Fig. 2. Structure of MWCNT synthesized on $Fe_{0,7}Co_{2,1}Al_2O_3$ catalyst: а is MWCNT, $\times 300 \text{ nm}$; б is MWCNT, $\times 180 \text{ nm}$

Рамановский спектр МУНТ, синтезированных на $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе, представлен на **рис. 3**.

Согласно **рис. 3**, степень дефектности графеновых слоев МУНТ (D/G), синтезированных на $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе, составляет 0,74.

В случае применения порошка микроразмерного

железа имеет место структура эластомера с МУНТ, представленная на **рис. 4**.

Элементный состав, полученный методом энергодисперсионной спектроскопии, для железа в структуре эластомера представлен в **табл. 2**.

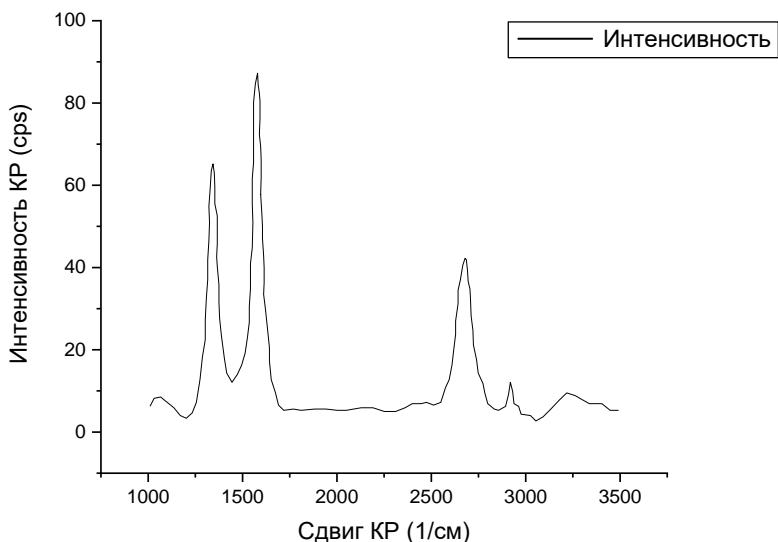


Рис. 3. Рамановский спектр МУНТ, синтезированных на катализаторе $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$
Fig. 3. Raman spectra of MWCNT synthesized on $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst

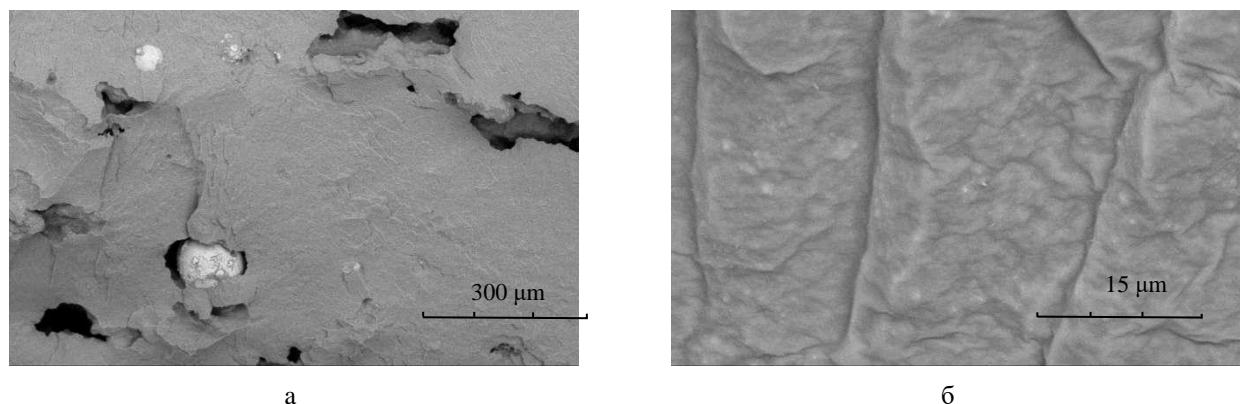


Рис. 4. СЭМ-изображения эластомера с железом и МУНТ: а – увеличение поверхности композита 300 мкм; б – увеличение поверхности композита 15 мкм

Fig. 4. SEM image of the elastomer with iron and MWCNT: a is a composite surface area, $\times 300 \mu\text{m}$; b is a composite surface area, $\times 15 \mu\text{m}$

Таблица 2. Элементный состав для структуры наномодифицированного эластомера
Table 2. The elemental composition for the nanomodified elastomer structure

Атомный номер элемента	Обозначение	Название	Атомная концентрация	Массовая концентрация
6	C	Carbon	52,542	33,934
8	O	Oxygen	15,241	13,113
13	Al	Aluminum	0,690	1,001
14	Si	Silicon	28,627	43,243
26	Fe	Iron	2,900	8,709

Диаграмма распределения элементов в структуре наномодифицированного эластомера с МУНТ представлена на **рис. 5**.

По данным **рис. 5** в составе композита преобладает Si, так как матрица эластомера кремнийорганическая, а также имеется С и Fe. Наличие Al связано с особенностями $Fe_{-0,7}Co_{-2,1}Al_2O_3$, содержащего в своем составе Al_2O_3 .

Проведенное исследование теплофизических параметров показывает, как изменяется теплопроводность и температуропроводность при изменении мас-

совой концентрации МУНТ от 1 до 8 мас.% при постоянной массовой концентрации Fe, равной 8 мас.% (**табл. 3**).

При изменении массовой концентрации МУНТ от 1 до 8 мас.% теплопроводность увеличивается с $2,88^{-1}$ до $3,36^{-1}$ $m \cdot ^\circ C$, для температуропроводности значения изменяются от $4,98^{-7}$ до $6,3^{-7}$ m^2/c .

Электропитание образцов нагревателей на основе наномодифицированного эластомера с Fe осуществлялось с помощью ЛАТРа. Режим электропитания по току и напряжению показан на **рис. 6**.

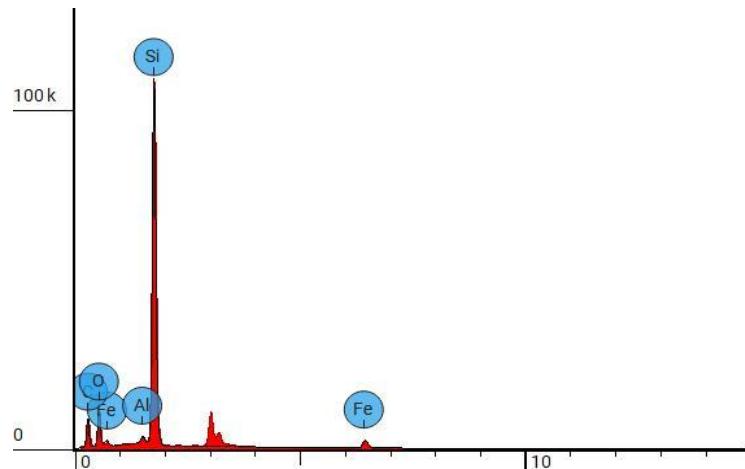


Рис. 5. Диаграмма распределения элементов в структуре эластомера
Fig. 5. Diagram of the element distribution in the elastomer structure

Таблица 3. Измерение теплопроводности λ и температуропроводности a образцов с железом
Table 3. Measurement of thermal conductivity λ and thermal diffusivity a of the samples with iron

(сиагерм 8030 +МУНТ 5% +железо 8%)		(сиагерм 8030 +МУНТ 1% +железо 8%)	
λ , Вт/(м \cdot °C)	a , [м 2 /с]	λ , Вт/(м \cdot °C)	a , [м 2 /с]
$3,36^{-1}$	$6,3^{-7}$	$2,88^{-1}$	$4,98^{-7}$

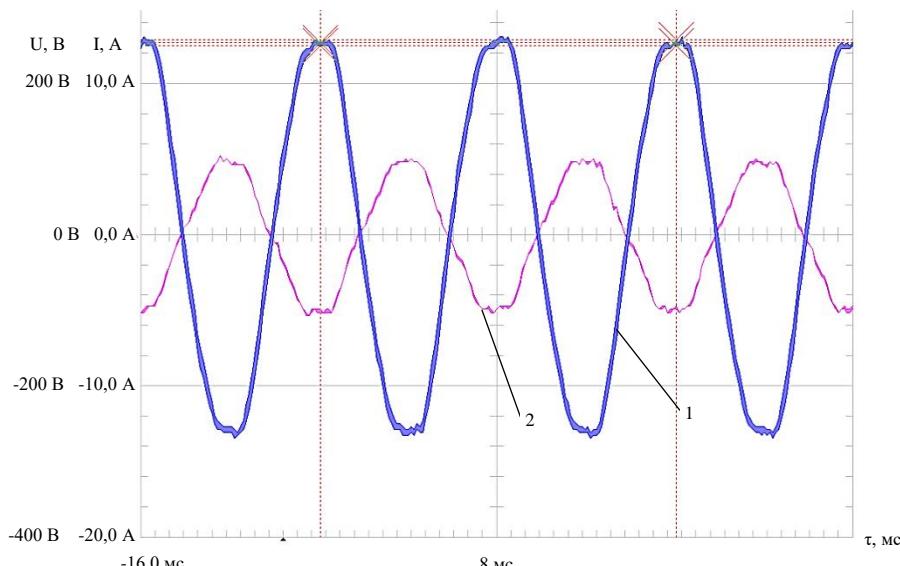


Рис. 6. Режим электропитания по току и напряжению: 1 – напряжение; 2 – ток
Fig. 6. Current and voltage power supply mode: 1 is voltage; 2 is current

На рис. 7 показано исследование температурного поля образца при напряжении 13,5 В.

Проведено четыре замера температурного поля с выдержкой по времени а) 30 с; б) 46 с; в) 113 с; г) 114 с.

Динамика изменения температурного поля показывает монотонное возрастание температуры с достижением температурного режима с максимальной температурой 90,7°C. Представленный режим с питающим напряжением 13,5 В является оптимальным для эластомера с добавками Fe с массовой концентрацией 8 мас.% и МУНТ 1 мас.%, так как увеличение питающего напряжения до 15,8 В вызывает

нагрев до 159°C (табл. 4), что является предельным значением термической устойчивости для матрицы эластомера. В случае меньшей массовой концентрации МУНТ (1 мас.%) возможны режимы работы с напряжениями до 30,3 В, при которых температура не превысит 74,2°C, однако общая мощность при такой массовой концентрации МУНТ для нагревателя будет ниже.

Режимы работы образца силагерм 8030 (железо 8 мас.%, МУНТ 1 мас.%) приведены в табл. 4.

Режимы работы образца силагерм 8030 (железо 8 мас.%, МУНТ 5 мас.%) приведены в табл. 5.

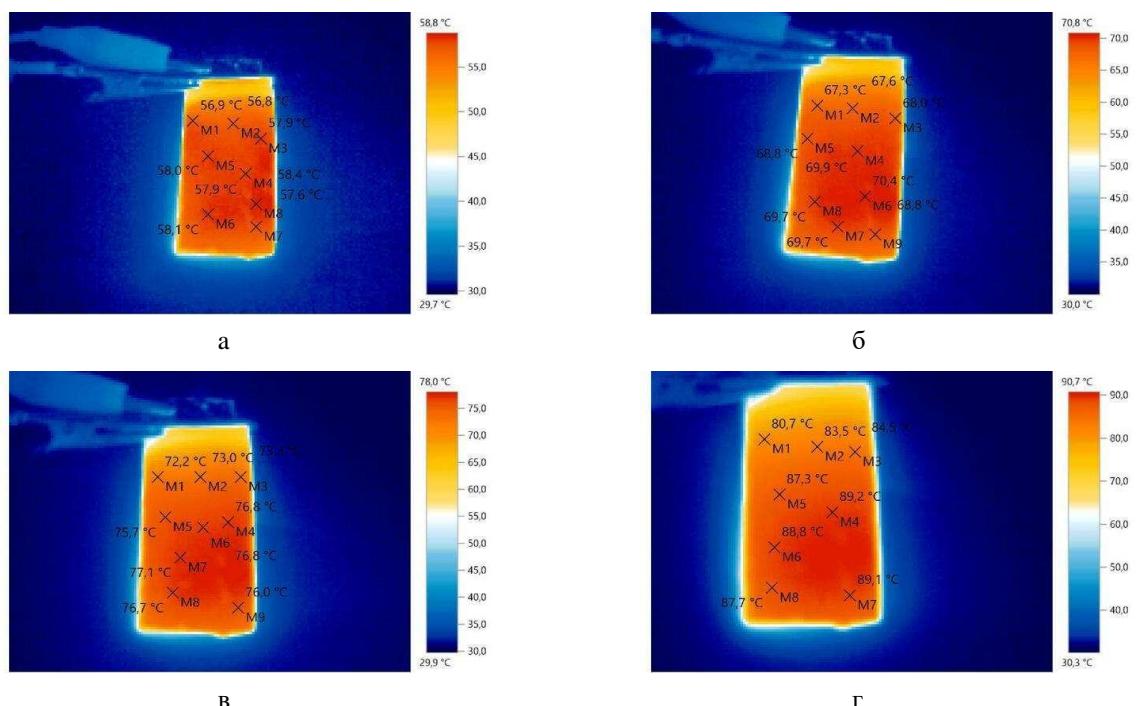


Рис. 7. Термограмма нагревателя с железом 8%, МУНТ 5%: а – 30 с; б – 46 с; в – 113 с; г – 114 с
Fig. 7. Thermogram of the heater with 8% iron, 5% MWCNT: a is 30 s; б is 46 s; в is 113 s; г is 114 s

Таблица 4. Режимы работы образца силагерм 8030 (железо 8 мас.%, МУНТ 1 мас.%)
Table 4. Operating modes of the silagerm 8030 sample (iron is 8 wt.%, MWCNT is 1 wt.%)

Напряжение, В	Сила тока, мА	Температура, °C	Время, с
2,5	0,01	30,0	2
5,4	0,133	31,7	32
10,4	2,47	31,0	0,87
15,5	14,36	36,7	2,16
20,6	29,85	50,0	2,99
25,2	41,15	61,5	2,04
30,3	47,50	74,2	1,92

Таблица 5. Режимы работы образца силагерм 8030 (железо 8 мас.%, МУНТ 5 мас.%)
Table 5. Operating modes of the silagerm 8030 sample (iron is 8 wt.%, MWCNT is 5 wt.%)

Напряжение, В	Сила тока, мА	Температура, °C	Время, с
2,4	0,102	30,1	2
5,4	20,74	34,7	1,34
10,3	64,37	61,4	2,74
15,8	124,3	159,0	1,06

Заключение

Синтезированные с помощью $Fe_{0,7}Co_{0,2,1}Al_2O$ МУНТ представляют собой нитевидные образования диаметром ~ 30 нм и удельной поверхностью $280,6\text{ м}^2/\text{г}$. Теплопроводность меняется с $2,88^{-1}$ до $3,36 \cdot 10^{-1}\text{ м}\cdot\text{°C}$, а температуропроводность меняется с $4,98^{-7}$ до $6,3^{-7}\text{ м}^2/\text{с}$.

Установлено, что для композитов на основе железа и МУНТ характерен режим нагрева до 90°C в течение 10 мин от начальной температуры с 25°C , при этом увеличение концентрации МУНТ до 8% приводит к росту температуры на поверхности до 150°C за 4,2 мин с 25°C . Структурно железо в эластомере встраивается в виде сферических включений. Динамика изменения температурного поля показывает монотонное возрастание температуры с достижением температурного режима с максимальным значением $90,7^{\circ}\text{C}$. Представленный режим с питающим напряжением 13,5 В является оптимальным для эластомера с добавками Fe с массовой концентрацией 8 мас.%, МУНТ 1 мас.%, так как увеличение питающего напряжения до 15,8 В вызывает нагрев до 159°C , что является предельным значением термической устойчивости для матрицы эластомера. В случае меньшей массовой концентрации МУНТ (1 мас.%) возможны режимы работы с напряжениями до 30,3 В, при которых температура не превысит $74,2^{\circ}\text{C}$, однако общая мощность при такой концентрации МУНТ для нагревателя будет ниже.

Список источников

1. Yu T., Lü X., Bao W. High electrical self-healing flexible strain sensor based on MWCNT-polydimethylsiloxane elastomer with high gauge factor and wide measurement range // Composites Science and Technology. 2023, vol. 238, 110049. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.110049
2. Carbon nanotube/polyurethane films with high transparency, low sheet resistance and strong adhesion for anti-static application / Tian Y., Zhang X., Geng H.-Z., Yang H.-J., Li C., Da S.-X., Lu X., Wang J., Jia S.-L. // RSC Advances. 2017, vol. 83, no. 7, pp. 53018-53024. DOI: 10.1039/C7RA10092B
3. Recent advancements in carbonaceous nanomaterials for multifunctional broadband electromagnetic interference shielding and wearable devices / Kuila C., Maji A., Murmu N.C., Kuila T., Srivastava S.K. // Carbon. 2023, vol. 210, 118075. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118075
4. Modified carbon nanotubes/polyvinyl alcohol composite electrothermal films / Liu X.-L., Li M., Geng W.-H., Cao W., Tian Y.-H., Li T.-Y., Bin P.-S., Qian P.-F., Geng H.-Z. // Surfaces and Interfaces. 2023, vol. 36, 102540. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102540
5. Highly stretchable, fast thermal response carbon nanotube composite heater / Xu F., Aouraghe M.A., Xie X., Zheng L., Zhang K., Fu K.K. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2021, vol. 147, 106471. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106471
6. Fabrication of high-performance thermally conductive and electrically insulating polymer composites with siloxane/multi-walled carbon nanotube core-shell hybrids at low filler content / Wang Z.-Y., Sun X., Wang Y., Liu J.-D., Zhang C., Zhao Z.-B., Du X.-Y. // Polymer. 2022, vol. 262, 125430. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125430
7. Covalently interconnected carbon nanotubes network enhancing thermal conductivity of EP-based composite / Li X., Wu B., Chen P., Xia R., Qian J. // Composites Communications. 2023, vol. 40, 101591. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101591
8. Jin L., Zhou C.B. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching // Applied Physics Letters. 1998, vol. 73, 1197-1199.
9. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS / Matarredona O., Rhoads H. et al. // Journal of Physical Chemistry B. 2003, vol. 107, no. 48, pp. 13357-13367.
10. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes / Vaisman L., Wagner H.D. et al. // Advances in Colloid and Interface Science. 2006, vol. 128, pp. 37-46.
11. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds / Huang J., Mao C., Zhu Y., Jiang W., Yang X. // Carbon. 2014, vol. 73, pp. 267-274. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.063
12. Enhancing the electrical conductivity of PA6/PPO/CNT/CCB nanocomposites via control of PA6 transcrystalline layer formation, morphology, and selective localization of nanofillers / Farhadpour M., Pircherghi G., Marouf B.T., Bagheri R. // Polymer Testing. 2023, vol. 121, 107978. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.107978
13. Interfacial distribution and compatibilization of imidazolium functionalized CNTs in poly(lactic acid)/polycaprolactone composites with excellent EMI shielding and mechanical properties / Huang B., Wang Z., Tu J., Liu C., Xu P., Ding Y. // International Journal of Biological Macromolecules. 2023, vol. 227, pp. 1182-1190. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.11.304
14. Selective localization of reduced graphene oxides at the interface of PLA/EVA blend and its resultant electrical resistivity / Shen Y., Zhang T.-T., Yang J.-H., Zhang N., Huang T., Wang Y. // Polymer Composites. 2015, vol. 38, no. 9. DOI: 10.1002/pc.23769
15. Construction of unique conductive networks in carbon nanotubes/polymer composites via poly(ϵ -caprolactone) inducing partial aggregation of carbon nanotubes for microwave shielding enhancement / Tao J.-R., Luo C.-L., Huang M.-L., Weng Y.-X., Wang M. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023, vol. 164, 107304. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107304
16. Evaluation of the morphology of metal particles in intrinsic conductive polymer dispersions / Lempa E.,

Graßmann C., Rabe M., Schwarz-Pfeiffer A., van Langenhove L. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017, vol. 254, no. 2, 022006. DOI: 10.1088/1757-899X/254/2/022006

17. Lempa E., Rabe M., van Langenhove L. Dispenser printing with electrically conductive microparticles. Solid State Phenomena. Trans Tech Publications, Ltd. 2022, vol. 333, pp. 31-38. DOI: 10.4028/p-zs1155

18. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of elastomer composites: Comparative study with various filler systems / Shetty H.D., Ashok Reddy G.V., Ramasamy V., Kaliprasad C.S., Daruka Prasad B., Yogananda H.S., Naik R., Prasad V., Koyyada G., Kumar Y.A. // Inorganic Chemistry Communications. 2023, vol. 151, 110578. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110578

19. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Zemtsova N.V. Investigation of heat release in nanomodified elastomers during stretching and torsion under the action of electric voltage // Frontier Materials & Technologies. 2022, no. 2, pp. 121-132.

20. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. *Antiobledenit'ye sistemy na osnove elastomerov, modifitsirovannyh uglerodnymi nanostrukturami, s effektom samoregulirovaniya temperatury* [Anti-icing systems based on elastomers modified with carbon nanostructures with self-regulating temperature effect]. Natural Resources of the Arctic and Subarctic. 2022, vol. 27, no. 1, pp. 141-151. (In Russ.)

21. Magnetic properties and transmission electron microscopy studies of Ni nanoparticles encapsulated in carbon nanocages and carbon nanotubes / He C., Zhao N., Shi C., Li J., Li H. // Materials Research Bulletin. 2008, vol. 43, no. 8-9, pp. 2260-2265. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.08.015

22. Lightweight porous cobalt-encapsulated Nitrogen-Doped Carbon nanotubes for tunable, efficient and stable electromagnetic waves absorption / Jiang B., Yang W., Wang C., Bai H., Ma G., Li Z., Zhang C., Li S., Chen N., Ta N., Wang X., Li Y. // Carbon. 2023, vol. 202, no. 1, pp. 173-186. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.10.032

23. Синтез и исследование катодных материалов на основе углеродных нанотрубок для литий-ионных аккумуляторов / Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Липкин М.С., Мильчанин О.В., Парфимович И.Д., Щегольков А.В., Семенкова А.В., Величко А.В., Чеботов К.Д., Нохаева В.А. // Перспективные материалы. 2021. Т. 2. С. 66-76. DOI: 10.30791/1028-978X-2021-2-66-76

24. Щегольков А.В. Сравнительный анализ тепловых эффектов в эластомерах, модифицированных МУНТ при постоянном электрическом напряжении // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. №1(55). С. 63-73. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-1-63-73

25. Zhu W., Zhao Z., Qiu J. In situ synthesis of Fe-filled carbon nanotubes by a floating CVD method with FeCl₃ as catalyst precursor // Carbon. 2009, vol. 47, no. 12, pp. 2943-0. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.06.014

References

1. Yu T., Lü X., Bao W. High electrical self-healing flexible strain sensor based on MWCNT-polydimethylsiloxane elastomer with high gauge factor and wide measurement range. Composites Science and Technology. 2023;238:110049. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.110049
2. Tian Y., Zhang X., Geng H.-Z., Yang H.-J., Li C., Da S.-X., Lu X., Wang J., Jia S.-L. Carbon nanotube/polyurethane films with high transparency, low sheet resistance and strong adhesion for antistatic application. RSC Advances. 2017;7(83):53018-53024. DOI: 10.1039/C7RA10092B
3. Kuila C., Maji A., Murmu N.C., Kuila T., Srivastava S.K. Recent advancements in carbonaceous nanomaterials for multifunctional broadband electromagnetic interference shielding and wearable devices. Carbon. 2023;210:118075. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118075
4. Liu X.-L., Li M., Geng W.-H., Cao W., Tian Y.-H., Li T.-Y., Bin P.-S., Qian P.-F., Geng H.-Z. Modified carbon nanotubes/polyvinyl alcohol composite electrothermal films. Surfaces and Interfaces. 2023;36:102540. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102540
5. Xu F., Aouraghe M.A., Xie X., Zheng L., Zhang K., Fu K.K. Highly stretchable, fast thermal response carbon nanotube composite heater. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2021;147:106471. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106471
6. Wang Z.-Y., Sun X., Wang Y., Liu J.-D., Zhang C., Zhao Z.-B., Du X.-Y. Fabrication of high-performance thermally conductive and electrically insulating polymer composites with siloxane/multi-walled carbon nanotube core-shell hybrids at low filler content. Polymer. 2022;262:125430. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125430
7. Li X., Wu B., Chen P., Xia R., Qian J. Covalently interconnected carbon nanotubes network enhancing thermal conductivity of EP-based composite. Composites Communications. 2023;40:101591. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101591
8. Jin L., Zhou C.B. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. Applied Physics Letters. 1998;73:1197-1199.
9. Matarredona O., Rhoads H. et al. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. Journal of Physical Chemistry B. 2003;107(48):13357-13367.
10. Vaisman L., Wagner H.D. et al. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Advances in Colloid and Interface Science. 2006;128:37-46.
11. Huang J., Mao C., Zhu Y., Jiang W., Yang X. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation

thresholds. *Carbon*. 2014;73:267-274. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.063

12. Farhadpour M., Pircheraghi G., Marouf B.T., Bagheri R. Enhancing the electrical conductivity of PA6/PPO/CNT/CCB nanocomposites via control of PA6 transcrystalline layer formation, morphology, and selective localization of nanofillers. *Polymer Testing*. 2023;121:107978. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.107978

13. Huang B., Wang Z., Tu J., Liu C., Xu P., Ding Y. Interfacial distribution and compatibilization of imidazolium functionalized CNTs in poly(lactic acid)/polycaprolactone composites with excellent EMI shielding and mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023;227:1182-1190. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.11.304

14. Shen Y., Zhang T.-T., Yang J.-H., Zhang N., Huang T., Wang Y. Selective localization of reduced graphene oxides at the interface of PLA/EVA blend and its resultant electrical resistivity. *Polymer Composites*. 2015;38(9). DOI: 10.1002/pc.23769

15. Tao J.-R., Luo C.-L., Huang M.-L., Weng Y.-X., Wang M. Construction of unique conductive networks in carbon nanotubes/polymer composites via poly(ϵ -caprolactone) inducing partial aggregation of carbon nanotubes for microwave shielding enhancement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2023;164:107304. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107304

16. Lempa E., Graßmann C., Rabe M., Schwarz-Pfeiffer A., van Langenhove L. Evaluation of the morphology of metal particles in intrinsic conductive polymer dispersions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017;254(2), 022006. DOI: 10.1088/1757-899X/254/2/022006

17. Lempa E., Rabe M., van Langenhove L. Dispenser printing with electrically conductive microparticles. *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, Ltd. 2022;333:31-38. DOI: 10.4028/p-zs1155

18. Shetty H.D., Ashok Reddy G.V., Ramasamy V., Kaliprasad C.S., Daruka Prasad B., Yogananda H.S., Naik R., Prasad V., Koyyada G., Kumar Y.A. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of elastomer composites: Comparative study with various filler systems. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;151:110578. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110578

19. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Zemtsova N.V. Investigation of heat release in nanomodified elastomers during stretching and torsion under the action of electric voltage. *Frontier Materials & Technologies*. 2022;(2):121-132.

20. Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. Anti-icing systems based on elastomers modified with carbon nanostructures with self-regulating temperature effect. *Prirody resursy Arktiki i Subarktiki* [Arctic and Subarctic Natural Resources]. 2022;27(1):141-151. (In Russ.)

21. He C., Zhao N., Shi C., Li J., Li H. Magnetic properties and transmission electron microscopy studies of Ni nanoparticles encapsulated in carbon nanocages and carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*. 2008;43(8-9):2260-2265. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.08.015

22. Jiang B., Yang W., Wang C., Bai H., Ma G., Li Z., Zhang C., Li S., Chen N., Ta N., Wang X., Li Y. Lightweight porous cobalt-encapsulated nitrogen-doped carbon nanotubes for tunable, efficient and stable electromagnetic waves absorption. *Carbon*. 2023;202(1):173-186. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.10.032

23. Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Lipkin M.S., Milchanin O.V., Parfimovich I.D., Shchegolkov A.V., Semenkova A.V., Velichko A.V., Chebotov K.D., Nokhaeva V.A. Synthesis and study of cathode materials based on carbon nanotubes for lithium-ion batteries. *Perspektivnye materialy* [Promising Materials]. 2021;2:66-76. (In Russ.) DOI: 10.30791/1028-978X-2021-2-66-76

24. Shchegolkov A.V. The comparative analysis of thermal effects in elastomers modified with MWCNT at DC voltage. *Vektor nauki Tolyattiinskogo gosudarstvennogo universiteta* [Science Vector of Togliatti State University]. 2021;(1(55)):63-73. (In Russ.) DOI: 10.18323/2073-5073-2021-1-63-73

25. Zhu W., Zhao Z., Qiu J. In situ synthesis of Fe-filled carbon nanotubes by a floating CVD method with $FeCl_3$ as catalyst precursor. *Carbon*. 2009;47(12):2943-0. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.06.014

Поступила 04.07.2023; принята к публикации 19.09.2023; опубликована 25.12.2023
Submitted 04/07/2023; revised 19/09/2023; published 25/12/2023

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

Щегольков Алексей Викторович – кандидат технических наук, инженер, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия.
Email: alexxx5000@mail.ru. ORCID 0000-0002-1838-3842

Земцова Наталья Викторовна – аспирант, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия.
Email: natasha_paramonova68@mail.ru. ORCID 0000-0002-5274-6133

Комаров Фадей Фадеевич – заведующий лабораторией, доктор физико-математических наук, профессор, академик НАНБ, Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко», Минск, Республика Беларусь.
Email: komarovF@bsu.by. ORCID 0000-0001-8292-8942

Парфимович Иван Дмитриевич – младший научный сотрудник, Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко», Минск, Республика Беларусь. Email: parfimovich@bsu.by. ORCID 0000-0002-5922-6333

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

Aleksey V. Shchegolkov – PhD (Eng.), engineer, Tambov State Technical University, Tambov, Russia. Email: alexxx5000@mail.ru. ORCID 0000-0002-1838-3842

Natalia V. Zemtsova – postgraduate student, Tambov State Technical University, Tambov, Russia. Email: natasha_paramonova68@mail.ru. ORCID 0000-0002-5274-6133

Fadey F. Komarov – Head of the Laboratory, DrSc (Physics and Mathematics), Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Minsk, the Republic of Belarus. Email: komarovF@bsu.by. ORCID 0000-0001-8292-8942

Ivan D. Parfimovich – Junior Researcher, Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Minsk, the Republic of Belarus. Email: parfimovich@bsu.by. ORCID 0000-0002-5922-6333