

## Саморегулируемый электронагреватель на основе эластомера, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками

Виктор С. Ягубов<sup>1</sup> vitya-y@mail.ru  
Александр В. Щегольков<sup>1</sup> energynano@yandex.ru

<sup>1</sup> Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, г. Тамбов, 392000, Россия

**Реферат.** Обзор подходов к созданию материалов, в современной науке, для электронагрева позволяет сделать вывод о том, что исследование электропроводящих композитов базируется на применении эластомеров модифицированных наноразмерными углеродными материалами. При изготовлении электронагревателей главным свойством, которое повышает его характеристики, является саморегулирование температуры. Однако ученые, занимающиеся исследованиями электронагревателей, сталкиваются с трудностями связанными с величиной питающего напряжения и мощности. В этой связи задачами работы являются: исследования характеристик модификаторов для наномодифицированных нагревателей; подбор модификатора, который лучшим образом диспергируется в эластомере, что обеспечит максимальное значение питающего напряжения и высокое значение удельной мощности нагревателя. Для создания электрического нагревателя в качестве эластомера использовали силиконовый каучук модифицированный углеродными нанотрубками. Описали методику изготовления наномодифицированного материала нагревательного элемента. В качестве электропроводящего модификатора использовали многослойные углеродные нанотрубки, которые синтезированы методом CVD. Перед модифицированием эластомеров углеродные нанотрубки подвергали обработке на мельнице при частоте вращения рабочих лопастей 25 000 об/мин. Далее углеродные нанотрубки термически обрабатывали в печи до температуры 110 °С. После этого углеродные нанотрубки и эластомер смешивали с помощью смесительной машины типа BRABENDER, с последующим прессованием и получением пластин электронагревательного материала. Для обеспечения контакта нагревателя с источником питания использовали алюминиевую фольгу, которую вкладывали внутрь пуансонов перед прессованием. Исследовали электропроводность наномодифицированных материалов. Изготовили и описали установку для исследования электропроводности наномодифицированных материалов для эластичных нагревателей. На основе полученных результатов сделали вывод о целесообразности использования различных многослойных углеродных нанотрубок в качестве модификаторов эластомеров, которые, образуя электрические сети внутри эластомера способны к тепловыделению при подключении к электрическому напряжению. С помощью бесконтактного метода измерения температурного поля на поверхности электрического нагревателя получили термограммы. Температурное поле на поверхности электрического нагревателя имело равномерное распределение и стабилизировалось в определенное время после достижения теплового баланса с окружающей средой. На основе полученных данных сделали вывод о работоспособности нагревательного элемента, подключенного к сети переменного электрического тока с напряжением 220 В.

**Ключевые слова:** саморегулируемый нагреватель, наномодифицированный композит, силиконовый каучук, многослойные углеродные нанотрубки, электропроводность.

## Self-regulating electric heater based on elastomer, modified with multilayer carbon nanotubes

Viktor S. Yagubov<sup>1</sup> vitya-y@mail.ru  
Alexander V. Shchegolkov<sup>1</sup> energynano@yandex.ru

<sup>1</sup> Tambov State Technical University, 106 Sovetskaya St., Tambov, 392000, Russia

**Summary.** The review of modern approaches to the development of electric heating materials makes it possible to conclude that the studies of electrically conductive composites are based on using elastomers modified with nanoscale carbon materials. In the manufacturing of electric heaters, temperature self-regulation is the main property that increases their characteristics. However, researchers engaged in studying such heaters, face difficulties associated with the magnitude of supply voltage and power. In this regard, the tasks of the present work were as follows: to study the modifier characteristics for nanomodified heaters, and to select a modifier that is best dispersed in the elastomer, which will ensure the maximum magnitude of the supply voltage and the high value of the specific power of the heater. To develop an electric heater, silicone rubber modified with carbon nanotubes was used as an elastomer. The method for manufacturing the heating element nanomodified material was described. Multi-walled carbon nanotubes synthesized through the CVD method were employed as an electrically conductive modifier. Before modifying the elastomer, the carbon nanotubes were processed in a mill at a rotational speed of working blades of 25,000 rpm. Then, the nanotubes were thermally treated in a furnace until the temperature of 110 °C was reached. After that, the nanotubes and the elastomer were mixed using a BRABENDER mixer, followed by pressing and obtaining plates of the electric heating material. To ensure contact between the heater and the power source, aluminum foil, inserted into the punches before pressing, was used. The electrical conductivity of the elastic heater nanomodified material was studied using a setup (facility) constructed especially for that purpose. Based on the results obtained, a conclusion can be made on the expediency of using different multi-walled carbon nanotubes as elastomer modifiers, which form electrically conductive networks inside the elastomer and are capable of releasing heat when connected to an electrical voltage source. Employing a non-contact method of measuring the temperature field on the electric heater surface, thermograms were recorded. It was found that the temperature field is uniformly distributed on the heater surface and is stabilized at a certain time after achieving a thermal balance with the environment. From the data obtained, it can be concluded that the heating element connected to an alternating current network with a voltage of 220 V is efficient.

**Keywords:** self-regulating heater, nanomodified composite, silicone rubber, multilayered carbon nanotubes, electrical conductivity

Для цитирования

Ягубов В.С., Щегольков А.В. Саморегулируемый электронагреватель на основе эластомера, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 3. С. 341–345. doi:10.20914/2310-1202-2018-3-341-345

For citation

Yagubov V.S., Shchegolkov A.V. Self-regulating electric heater based on elastomer, modified with multilayer carbon nanotubes. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 3. pp. 341–345. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-3-341-345

### **Введение**

Технологии электронагрева широко распространены в различных сферах промышленности. Этому способствовала надежность и возможность регулирования тепловыделений в широком диапазоне мощностей. В качестве объектов электронагрева могут выступать различные трубопроводы, стационарные футеровки, мини-реакторы и различное оборудование, которое предполагает наличие местного обогрева в определенном температурном режиме. В этом отношении особую важность приобретают новые технологии получения электронагревателей. Развитие технологий получения электронагревателей базируется на применении электропроводящих полимеров, которые имеют устойчивое тепловыделение при определенном уровне питающего напряжения. В работе [1] представлен саморегулируемый нагреватель, для изготовления которого используют резистивную углеродную пасту. Авторы отмечают, что к преимуществам разработанного нагревателя можно отнести способность к саморегулированию, низкое питающее напряжение и температура в диапазоне 30–60 °С. В то же время нагреватель получается с небольшим значением мощности.

В качестве электропроводящей фазы в матрицу полимера вводят различные порошки металлов [2]. В работе [3] ученые исследуют чернила наполненные электропроводящим наполнителем, который представляет собой частицы, состоящие из медного ядра и серебряной оболочки. Кроме металлов, используют такие структуры, как углеродная сажа [4], оксид графита, однослойные углеродные нанотрубки [5] и др. Электропроводящие полимеры широко используются в качестве материалов для экранирования электронагревателей, 3D печати [6–9] и др.

**Цель работы** – изготовление наномодифицированного композита для нагревательного элемента.

Задачами работы являются: исследование характеристик модификаторов для наномодифицированных нагревателей; подбор модификатора, который лучшим образом распределяется в силиконовой матрице; обеспечение возможности работы готового нагревательного элемента в сетях с переменным напряжением 220 В, а также демонстрация равномерного распределения температурных полей на его поверхности.

### **Материалы и методы**

В качестве основы нагревательных элементов использовали эластомер – силиконовый каучук (Шеньян, Китай), поставляемый в виде

гранул размером 1–2 мм. Для придания электропроводящих свойств в силиконе диспергировали 6 видов многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) «Таунит-М» (ТМ), (Тамбов, Россия), синтезированных при разных условиях и имеющих различные характеристики (таблица 1). Удельную поверхность и насыпную плотность данных материалов определяли с помощью анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М» (Новосибирск, Россия) и прибора для определения физико-механических характеристик сыпучих материалов «BT-1000» от фирмы «Bettersize Instruments Ltd.» (Китай). Изготовление композиционных материалов производили смешиванием в узком зазоре на универсальном смесителе типа BRABENDER. Образцы получали с помощью прессования на «ИП-100М АВТО» (Армавир, Россия) в специальных пуансонах. В качестве токоподводящих электродов использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм, выпускаемую ООО «Уральская фольга» (Михайловск, Россия). Питающее напряжение к образцам нагревательных элементов подвели с помощью лабораторного автотрансформатора «Ресанта ЛАТР ТДGC2–1» (Москва, Россия). Удельное объемное сопротивление измеряли с помощью тераомметра «Е6–13А», к которому подключена лабораторная установка. Для измерения температуры нагревательного элемента использовали термопару (ХК), подключенную к двухканальному измерителю – регулятору «2ТРМ1». Подготовку электропроводящих компонентов производили с помощью многофункциональной мельницы «WF-20B». При проведении исследований распределения температурных полей использовали тепловизор «Testo 871-1».

#### *Методика подготовки электропроводящего компонента*

На первой стадии МУНТ подвергали механической обработке в многофункциональном смесителе при частоте вращения рабочих лопастей 25 000 об/мин в течение 10 мин. После этого материал помещали в печь, разогретую до 110 °С для удаления влаги, на 12 ч.

#### *Методика приготовления силиконовых нагревателей с электропроводящим компонентом*

Силиконовый каучук помещали в смеситель и пластифицировали при 80 °С в течение 30 мин. Затем засыпали определенное количество электропроводящего компонента и продолжали перемешивание при тех же условиях в течение 1 ч. Полученные композиты формовали прессованием при 100 °С в специальных пуансонах.

Перед прессованием в пуансоны закладывали алюминиевую фольгу для образования на поверхностях нагревателя электроподводящих контактов. В итоге получили 24 образца, содержащих 2,8; 3,0; 3,2 мас.% электропроводящего наполнителя. Готовый наномодифицированный нагревательный элемент представлен на рисунке 1.

*Методика измерения удельного объемного сопротивления силиконовых нагревателей*

Измерение удельного объемного сопротивления композитов производили с помощью лабораторной установки (рисунок 2). Лабораторная установка включает в себя: основание 1, на котором смонтирована платформа 2 с помощью шпилек. На платформу установлен нижний измерительный электрод 3, который изготовлен из резинового основания 4 и контактной площадки 5 из фольгированного текстолита в форме окружности диаметром 25 мм. На нижний измерительный электрод устанавливается идентичный верхний измерительный электрод 6, сверху которого закреплена пластина 7, соединенная с платформой для грузов 8. Это необходимо для обеспечения лучшего контакта между поверхностями исследуемого образца и поверхностями измерительных электродов. Для обоих измерительных электродов установлена связь с измерительным устройством (тераомметром).

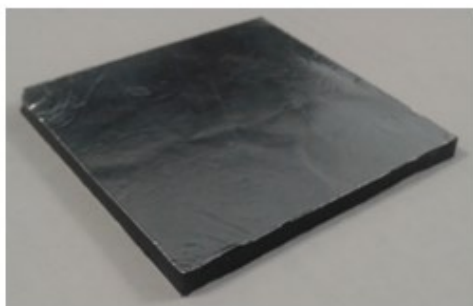


Рисунок 1. Образец полимера, модифицированного МУНТ (ТМП)

Figure 1. A polymer sample, modifying MWNT (TMP)

Для измерения сопротивления образец закладывали между измерительными электродами (позиция 9). На платформу устанавливали груз массой 200 г. Измерительную установку подключали к тераомметру и фиксировали значения. После чего все данные были пересчитаны по формуле (1):

$$\rho_v = R \cdot \frac{S}{n}, \quad (1)$$

где  $\rho_v$  – удельное объемное сопротивление, Ом·см;  $R$  – измеренное сопротивление, Ом;  $S$  – площадь

поперечного сечения измерительного электрода, см<sup>2</sup>;  $n$  – толщина образца, см.

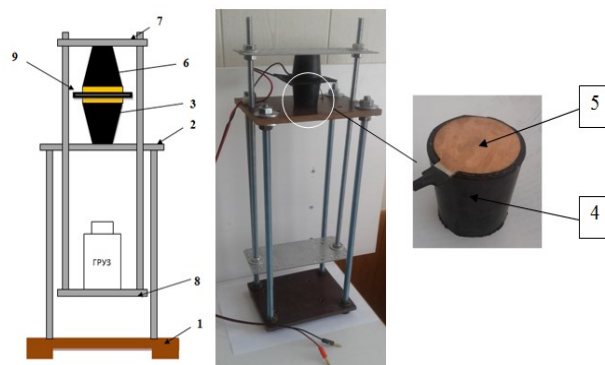


Рисунок 2. Лабораторная установка для измерения удельного объемного сопротивления

Figure 2. Installation for measuring the specific volume resistance

*Методика исследований на элемент однородности распределения углеродного наноматериала в полимерной матрице с различными видами ТМ*

Полученные образцы саморегулируемых нагревателей (ТМП), наполненные различными видами ТМ, делили на четыре одинаковых квадрата с размерами: 50×50×3 мм (рисунок 3).

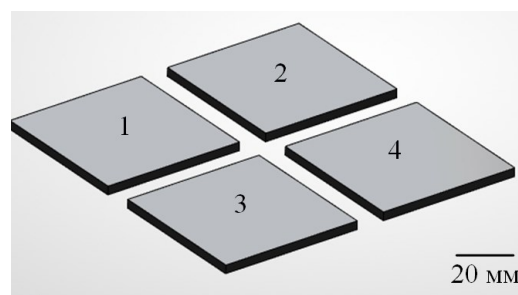


Рисунок 3. Образцы для исследования однородности распределения ТМ в полимерной матрице по четырем точкам

Figure 3. Samples for the study of the homogeneity of the distribution of MWNTs in a polymer matrix by four points

Об однородности судили по постоянству удельного объемного электрического сопротивления каждого нагревательного элемента [10], измерения которого производили по ранее представленной методике.

**Результаты и обсуждение**

Результаты исследований по измерению удельной поверхности и насыпной плотности наноматериалов представлены в таблице 1.

В таблице 2 приведены результаты исследования при содержании 2,8 мас.% наполнителя.

Таблица 1.

Удельная поверхность и насыпная плотность ТМ

Table 1.

Specific surface and bulk density of TM

№	Вид МУНТ Type of MWNT		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> Bulk density, kg/m <sup>3</sup>
1	TM1	TM1	233,8	32,0
2	TM2	TM2	374,5	47,4
3	TM3	TM3	328,1	31,5
4	TM4	TM4	355,2	46,1
5	TM5	TM5	541,5	48,9
6	TM6	TM6	202,3	42,6

Таблица 2.

Удельное объемное сопротивление модифицированного полимера в разных областях измерения с различным типом ТМ

Table 2.

Specific volumetric resistance of the modified polymer in different measurement areas with different types of TM

№	Тип модифицированного полимера Type of modified polymer		Удельное объемное сопротивление, Ω·см Specific volume resistance, Ω·cm			
			Точка измерения   Measuring point			
			1	2	3	4
1	ТМП1	TMP1	1·10 <sup>6</sup>	6,3·10 <sup>5</sup>	1,67·10 <sup>6</sup>	5,02·10 <sup>5</sup>
2	ТМП2	TMP2	> 4,19·10 <sup>15</sup>			
3	ТМП3	TMP3	9,6·10 <sup>5</sup>	1,1·10 <sup>6</sup>	4,2·10 <sup>5</sup>	3,8·10 <sup>6</sup>
4	ТМП4	TMP4	> 4,19·10 <sup>15</sup>			
5	ТМП5	TMP5	5·10 <sup>7</sup>	4,2·10 <sup>7</sup>	3,4·10 <sup>7</sup>	2,1·10 <sup>7</sup>
6	ТМП6	TMP1	4,2·10 <sup>5</sup>	3,8·10 <sup>5</sup>	3,8·10 <sup>5</sup>	3,8·10 <sup>5</sup>

Полимер ТМП6, модифицированный ТМ6, обладает меньшим удельным сопротивлением ( $3,8 \cdot 10^5$  Ω·см). Модификатор ТМ6 с удельной поверхностью 202,3 м<sup>2</sup>/г, которая является меньшей по сравнению с остальными типами МУНТ, и насыпной плотностью 42,6 кг/м<sup>3</sup> позволяет получить стабильные электропроводящие сети в полимерной матрице. Это, в свою очередь, позволяет получать стабильные результаты, которые следуют из измерений удельного сопротивления образцов.

На рисунке 4 представлена термограмма нагревательного элемента, подключенного к сети переменного тока с номинальным напряжением 220 В.

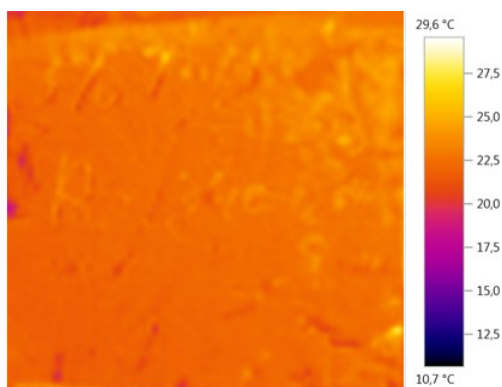


Рисунок 4. Термограмма нагревательного элемента  
Figure 4. Thermogram of the heating element

Полученные нагревательные элементы имеют незначительные отклонения друг от друга по электропроводности, а соответственно углеродный наноматериал равномерно распределен в силиконовой матрице. Особенно это заметно на нагревательном элементе на основе модифицированного полимера ТМП6 с используемым в качестве наполнителя модификатора ТМ6.

Следует заметить, исходя из данных по удельному объемному сопротивлению нагревателей (таблица 2), что использование модификаторов ТМ2 и ТМ4 приведет к повышению концентрации наполнителя, что, возможно, приведет к проблемам их диспергирования.

### Закключение

Разработана методика изготовления нагревательных элементов на основе силиконового каучука, наполненного различными типами «Таунит-М». Проведены измерения удельного объемного сопротивления данных композитов, в результате которых выбран модификатор ТМ6 для дальнейшего изготовления нагревателей. Исследована поверхность нагревателя, подключенного к сети переменного тока с напряжением 220 В, на элемент равномерности его разогрева по всей площади поверхности.

Использование таких типов нагревателей позволит обеспечить равномерный разогрев обогреваемых поверхностей агрегатов или отдельных узлов технологического оборудования.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Wyzkiewicz I. et al. Self-regulating heater for microfluidic reactors // *Sensor Actuat B-Chem.* 2014. № 1 P. 893–896. doi: 10.1007/s11483-007-9043-6

2 Luo J. et al. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes // *Composites Science and Technology.* 2016. № 129. P. 191–197. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.04.026

3 Pajor-Swierzy A., Farraj Y., Kamysny A., Magdassi S. Effect of carboxylic acids on conductivity of metallic films formed by inks based on copper@silver core-shell particles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2017. № 522. P. 320–327. doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.03.019

4 Лебедев С.М., Гефле О.С., Амитов Е.Т. Механические и реологические свойства новых электропроводящих полимерных материалов // *Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи.* 2015. С. 24–28.

5 Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // *Труды ВИАМ.* 2013. № 9. С. 4.

6 Абдуллин М.И., Басыров А.А., Колтаев Н.В. и др. Токопроводящие полимерные композиции для 3D-печати // *Бюллетень науки и практики.* 2016. №4. С. 44–50.

7 Дороганов В.А. Перетоккина Н.А., Дороганов Е.А., Евтушенко Е.И. и др. Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе // *Новые огнеупоры.* 2016. №. 9. С. 44–47.

8 Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В. К концептуальным моделям управления сопротивлением разрушению наномодифицированных структур конгломератных строительных композитов // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета.* 2014. №. 3. С. 156–161.

9 Смирнов В.А., Королев Е.В., Данилов А.М., Круглова А.Н. Фрактальный анализ микроструктуры наномодифицированного композита // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал.* 2011. Т. 3. №. 5. С. 78–86.

10 Bhattacharya M. Polymer nanocomposites – a comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers // *Materials.* 2016. V. 9. № 4. P. 262.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Виктор С. Ягубов** аспирант, инженер, кафедра техники и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия, vitya-y@mail.ru

**Александр В. Щегольков** к.т.н., доцент, кафедра техники и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, г. Тамбов, 392000, Россия, energynano@yandex.ru

## КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

**Виктор С. Ягубов** обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провёл эксперимент, выполнил расчёты **Александр В. Щегольков** консультация в ходе исследования, написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 09.08.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 20.08.2018

## REFERENCES

1 Wyzkiewicz I. et al. Self-regulating heater for microfluidic reactors. *Sensor Actuat B-Chem.* 2014. no. 1. pp. 893–896. doi: 10.1007/s11483-007-9043-6.

2 Luo J. et al. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes. *Composites Science and Technology.* 2016. no. 129. pp. 191–197. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.04.026

3 Pajor-Swierzy A., Farraj Y., Kamysny A., Magdassi S. Effect of carboxylic acids on conductivity of metallic films formed by inks based on copper@silver core-shell particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2017. no. 522. pp. 320–327. doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.03.019

4 Lebedev S.M., Gefle O.S., Amitov E.T. Mechanical and rheological properties of new electrically conductive polymer materials. *Materialy i tekhnologii novykh pokolenij v sovremenno materialovedenii [Materials and technologies of new generations in modern materials science: a collection of proceedings of the international conference with elements of a scientific school for youth].* 2015. pp. 24–28. (in Russian)

5 Larionov S.A., Deev I.S., Petrova G.N., Beyder E.Ya. Influence of carbon fillers on the electrophysical, mechanical and rheological properties of polyethylene. *Trudy VIAM [Proceedings of VIAM].* 2013. no 9. pp. 4. (in Russian)

6 Abdullin M.I., Basyrov A.A., Koltaev N.V. et al. Current-conducting polymer compositions for 3D printing. *Byulleten' nauki i praktiki [Bulletin of Science and Practice].* 2016. no 4. pp. 44–50. (in Russian)

7 Doroganov V.A. Peretokina N.A., Doroganov E.A., Evtushenko E.I. et al. Investigation of nanomodified silicon carbide binders and composites based on them. *Novye ognepory [New refractories].* 2016. no. 9. pp. 44–47. (in Russian)

8 Chemyshev E.M., Slavcheva G.S., Artamonova O.V. On conceptual models for controlling the fracture resistance of nano-modified structures of conglomerate building composites. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta [News of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering].* 2014. no. 3. pp. 156–161. (in Russian)

9 Smirnov V.A., Korolev E.V., Danilov A.M., Kруглова A.N. Fractal analysis of the nanomodified composite microstructure. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyj internet-zhurnal [Nanotechnologies in construction: a scientific Internet-journal].* 2011. vol. 3. no. 5. pp. 78–86. (in Russian)

10 Bhattacharya M. Polymer nanocomposites – a comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers. *Materials.* 2016. vol. 9. no. 4. pp. 262.

## INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Viktor S. Yagubov** graduate student, engineer, department of technology and technology of production of nanoproducts, Tambov State Technical University, Sovetskaya street 106, Tambov, 392000, Russia, vitya-y@mail.ru

**Alexander V. Shchegolkov** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, department of technology and technology of production of nanoproducts, Tambov State Technical University, Sovetskaya street 106, Tambov, 392000, Russia, energynano@yandex.ru

## CONTRIBUTION

**Viktor S. Yagubov** review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

**Alexander V. Shchegolkov** consultation during the study, wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 8.9.2018

ACCEPTED 8.20.2018