

## Антиобледенительные системы на основе эластомеров, модифицированных углеродными наноструктурами, с эффектом саморегулирования температуры

А.В. Щегольков\*, А.В. Щегольков

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

\*Energynano@yandex.ru

**Аннотация.** Защита конструкций от обледенения является одной из важнейших задач при их эксплуатации в районах со сложными климатическими условиями, в том числе для Арктики и Крайнего Севера. Одной из ключевых проблем является создание эффективных антиобледенительных систем с высоким уровнем энергоэффективности в сочетании с физико-механическими и электрофизическими свойствами материалов, на основе которых могут изготавливаться нагревательные элементы. Использование принципа саморегулирования температуры для электронагревателей, на основе эластомеров, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), позволяет сформировать энергоэффективные антиобледенительные системы. В работе представлены экспериментальные результаты исследования электронагревателей с эффектом саморегулирования температуры. Для проведения исследований были разработаны и изготовлены образцы на основе полимерной матрицы – кремнийорганического компаунда, которая модифицировалась такими проводящими структурами, как МУНТ и графит. С целью изучения морфологии МУНТ и графита использовали методику на основе сканирующей электронной микроскопии. Применение бесконтактного метода исследования температуры позволило оценить распределение температурного поля на поверхности нагревательных элементов. Полученные результаты имеют важное практическое значение, так как нагревательные элементы могут обладать различной конфигурацией и использоваться при низких температурах окружающей среды. В частности, для образца с массовой концентрацией МУНТ и графита, равной 16,5 мас.%, установлено, что понижение внешней температуры приводит к повышению потребляемого тока и соответственно мощности до уровня 2,2 кВт/м<sup>2</sup>, что является следствием поддержания постоянной температуры 71,4 °С на поверхности нагревателя и подтверждением эффекта саморегулирования. Разработанные нагреватели могут быть основой различных технических систем для борьбы с обледенением.

**Ключевые слова:** антиобледенительные системы, эластомеры, углеродные нанотрубки, графит, электрический нагреватель, температурное поле.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Соглашения № 10-МУ-20 о поддержке победившего проекта № 23-МУ-20 (02) областного конкурса «Гранты для поддержки прикладных исследований молодых ученых 2020 года».

### Введение

Россия является мировым лидером по площади северных и арктических территорий [1]. Эксплуатация техники в Арктике и на территориях Крайнего Севера требует использования новых энергоэффективных технологий для борьбы с обледенением поверхностей. Потребность в антиобледенительных системах возникает для различ-

ных технических систем [2], так как в ряде случаев обледенение поверхности является аварийным режимом для взлетно-посадочных площадок, а также пешеходных дорожек и ступенек лестниц зданий. Применение электрообогрева – позволяет устранить наледь или предотвратить ее образование [3, 4]. Другой сферой применения средств электронагрева является предпусковой подогрев

в условиях низких температур двигателей внутреннего сгорания как мобильной техники, так и стационарных электрогенераторов различной мощности [5, 6]. Следует отметить необходимость подогрева нефтегазовых трубопроводов, а также их технологических элементов.

В практике создания нагревателей с эффектом саморегулирования температуры нашли широкое применение керамические композиты [7, 8]. Керамические композиты могут быть изготовлены с помощью разнообразных технологических приемов, которые позволяют получать нагреватели с перфорацией для прохождения воздушных потоков [9]. Следует учесть такие особенности керамических нагревателей с саморегулированием температуры, как высокая удельная мощность и необходимость прижима электрических контактов, а также хрупкость при механических воздействиях, что делает их не пригодными для эксплуатации при обогреве больших площадей и объектов с вибрациями.

Более перспективными материалами для антиобледенительных систем являются полимеры [10], которые обладают повышенной механической прочностью, а в ряде случаев снабжаются дополнительной изоляцией с металлической сеткой. Классические кабели для обогрева имеют низкую удельную мощность – не более 80 Вт/м [10].

Улучшить свойства полимерных композитов для электрообогрева можно с помощью углеродных нанотрубок (УНТ) [11, 12]. В ряде случаев на свойства композитов для электрообогрева с УНТ влияет тип полимерной матрицы [11–15].

Следует рассмотреть в качестве полимерных матриц эластомеры и, в частности, полиуретаны [11]. В работе [12] проведены исследования полиуретановой матрицы с добавкой многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) с концентрацией 2 мас. % для антиобледенительного покрытия. Антиобледенительные покрытия на основе полиуретановой матрицы с УНТ [13] могут выполняться в виде гибких пленок. В работе [14] проведены исследования композитных пленок УНТ/нейлон-6 (10 мас. %) и УНТ/полидиметилсилоксан (ПДМС) (10 мас. %) при температурах от  $-50$  °С. При создании носимых нагревателей может быть использовано композитное волокно на основе медных нанопроволок с иерархической структурой [15]. Применение нагревателей как средства борьбы с наледью представлено в исследованиях [16–18]. Улучшение свойств средств борьбы с наледью может быть успешно реализовано при применении на-

номодифицированных нагревателей с эффектом саморегулирования температуры [19].

Следует отметить, что не менее 84 % электроэнергии, подаваемой на нанотрубку, рассеивается непосредственно в подложку, а не в саму нанотрубку. Это явление имеет различное физическое происхождение, оно напоминает индукционный нагрев или микроволновый нагрев диэлектрика [20]. Влияние различных факторов на порог перколяции проводящих наполнителей в полимерной матрице приведен в работах [21, 22].

УНТ, синтезированные на разных катализаторах по CVD-технологии, также оказывают различное влияние на электрофизические свойства композитов для электрообогрева как по мощности, так и по температурным режимам на поверхности [19]. УНТ играют особую роль в механизмах тепловыделения с саморегулированием температуры, обеспечивая требуемый уровень перколяции проводящей фазы в полимерной матрице [19].

Полимеры, модифицированные МУНТ, могут приобретать разнообразные функциональные свойства [23].

В работе [24] использовали шаровую мельницу для уменьшения длины МУНТ с нескольких микрон до сотен нм с помощью измельчения при различных временных интервалах механической обработки. Механообработанные МУНТ характеризовались увеличением площади поверхности на 12 %. При диспергировании в матрице эластомера МУНТ показали два типа морфологии: отдельно диспергированные и сгруппированные. Добавление механоактивированных МУНТ увеличивает теплопроводность эластомера в диапазоне от 33 до 172 %.

В работе [25] механоактивация МУНТ и графита использована для улучшения тепловыделений в полимере под действием электрического напряжения. Следует учитывать, что равномерность распределения наноразмерных структур связана с их морфологическими особенностями [27].

Возможна высокоскоростная механообработка полимера совместно с УНТ [28]. С помощью высокоскоростного перемешивания удастся снизить пороги перколяции и повысить равномерность распределения УНТ.

Основной целью исследования является обоснование применения эластомеров, модифицированных механоактивированными углеродными наноструктурами для антиобледенительных систем с эффектом саморегулирования температуры.

В соответствии с целью исследований были поставлены следующие задачи:

1) сформировать образцы нагревателей на основе эластомеров с МУНТ – с отверстиями и сплошной формы;

2) исследовать распределение температурного поля на образцах нагревателей с различной формой;

3) исследовать влияние внешней температуры на мощность нагревателя при саморегулировании температуры.

### Методы и материалы исследования

*Материалы.* В качестве проводящего материала был использован МУНТ Таунит (ООО НаноТехЦентр, Россия) (табл. 1) и искусственный графит KS-6 (Timcal Co. Ltd., Швейцария) (табл. 2). Смесь МУНТ и графита вводилась в кремнийорганический двухкомпонентный эластомер (Силагерм 8030) (ООО «Элемент 14», Россия) (табл. 3).

*Методика исследований тепловыделений эластомеров.* Исследование распределения температурных полей проводили с использованием тепловизора Testo-875-1 (Testo, Германия). Для обработки получаемых тепловизионных снимков использована программа testo IRSof v4.7 SP1.

Таблица 1

#### Характеристика МУНТ Таунит

Table 1

#### Characteristics of MWCNT «Taunit»

Параметр Parameter	Значение Value
Внешний диаметр, нм	20–50
Внутренний диаметр, нм	10–20
Длина, мкм	≥ 2
Удельная плотность, м <sup>2</sup> /г	≥160
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,3–0,6

Таблица 2

#### Характеристика искусственного графита KS-6

Table 2

#### Characteristics of artificial graphite KS-6

Параметр Parameter	Значение Value
Зольность (600 °С), %	<0,1
Содержание Н <sub>2</sub> О, %	<0,5
Размер частиц, D50, мкм	3,4
Поверхностная площадь по методу ВЕТ, м <sup>2</sup> /кг	20
Плотность (по Скотту), кг/м <sup>3</sup>	0,07

*Методика механоактивации МУНТ.* Для осуществления подготовительной стадии, в которой происходило перемешивание МУНТ с дисперсным наполнителем – графитом, использован ротационный смеситель WF-20B (YUEYUEHONG, Китай) с фиксированной частотой вращения ротора смесителя 25000 об/мин.

На основной стадии механоактивации МУНТ и графита использовалась планетарная мельница Пульверизетте 5. Режим обработки МУНТ и графита – 15 мин вращение в одну сторону и 15 минут в другую, использованы стальные шары с размером 5 мм.

*Методика приготовления наномодифицированного эластомера.* Образцы электрических нагревателей изготавливается в соответствии с концепцией, изложенной в работе [27]. Смесь МУНТ с графитом вводится с помощью механического перемешивания и добавления 1 мас. % ПАВ ОП-7 (ООО «ТД Синтез-Ока», Россия) в модифицируемый двухкомпонентный эластомер (Силагерм 8030). Массовая концентрация МУНТ для исследования концентрационной зависимости влияния на мощность нагревателя имела следующий вид: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 мас. %, а графит имел постоянную массовую концентрацию в смеси – 10 мас. %.

Механоактивированные МУНТ с графитом вносили в кремнийорганический компаунд (Силагерм 8030) вместе с ПАВ (ОП-7), сначала в компонент А и далее смешивали с компонентом Б. Полученный состав перемешивали в ме-

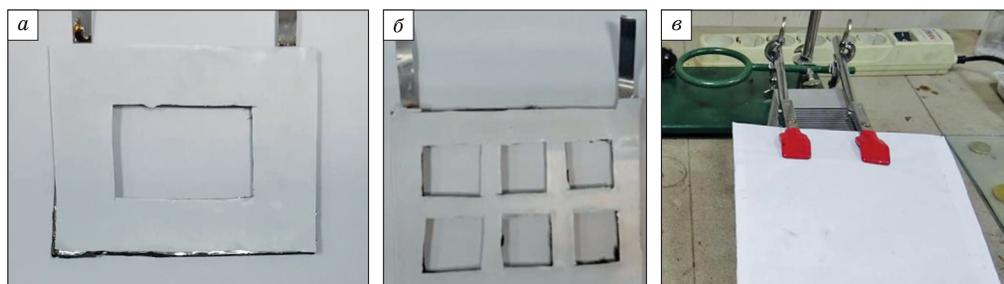
Таблица 3

#### Характеристика кремнийорганического двухкомпонентного эластомера Силагерм 8030

Table 3

#### Characteristics of organosilicon 2-component elastomer Silagerm 8030

Параметр Parameter	Значение Value
Твердость (по Шору), А	25–35
Время жизни компаунда, мин, при 20 °С не менее	30
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	450
Предел прочности на разрыв, МПа, не менее	3,5
Соотношение компонентов (Паста/отвердитель)	100/100



**Рис. 1.** Внешний вид нагревательных элементов:

*a* – с одним прямоугольным отверстием, *б* – с шестью прямоугольными отверстиями, *в* – сплошной нагреватель.

**Fig.1.** The appearance of the heating elements:

*a* – with one rectangular hole; *б* – with six rectangular holes; *в* – continuous heater.

шалке WiseStir HT 120DX (Корея) при 300 об/мин в течение 5 мин.

Морфологию МУНТ и графита исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «TESCAN LYRA 3» (TESCAN, Чехия) в режиме замера при 5 кВ. Электрофизические параметры исследовали с помощью мультиметра UNIT UT71E (UNIT, Китай).

Отформованные в виде пластин образцы по технологии, основанной на использовании зажимающих компланарных поверхностей с ограничивающими зазор вставками [19, 26, 28], помещали в вакуумный шкаф. Далее после полимеризации – проводили механическую резку образцов нагревателей. Механическая резка образцов обеспечивает формирование отверстий и придания требуемых размеров, в частности в виде прямоугольников шириной 7 см и длиной 11 см с

прямоугольными отверстиями, а также сплошного прямоугольника с длиной 20 см и шириной 18 см. Внешний вид нагревательных элементов приведен на рис. 1.

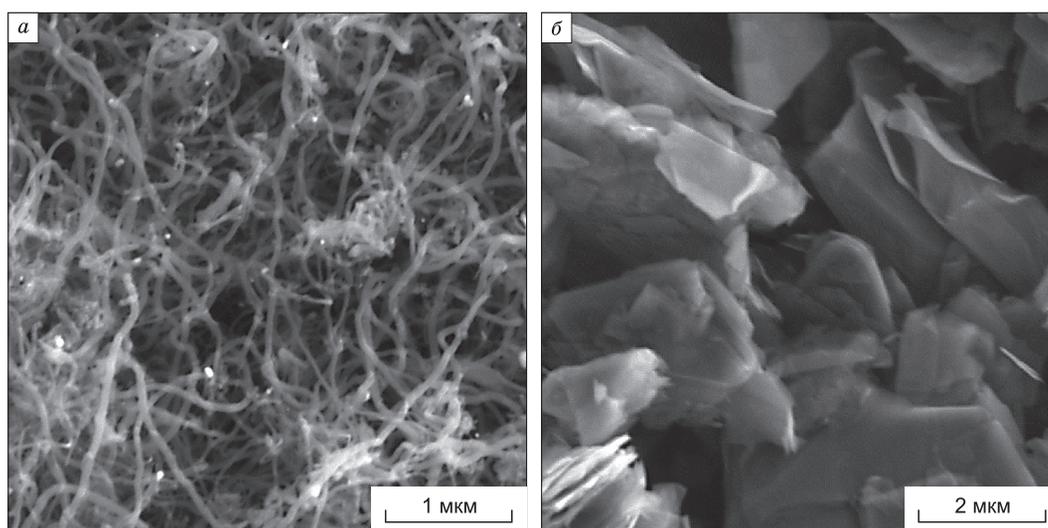
Для электропитания всех образцов нагревателей использовали источник выпрямленного электрического тока. Питание образцов нагревателей осуществляли при напряжении, равном 100 В.

Температурные испытания нагревателя проводились в диапазоне от  $-40$  до  $+40^{\circ}\text{C}$  в климатической камере «КТХ-1000» («НПФ Технологии», Россия).

### Результаты исследования

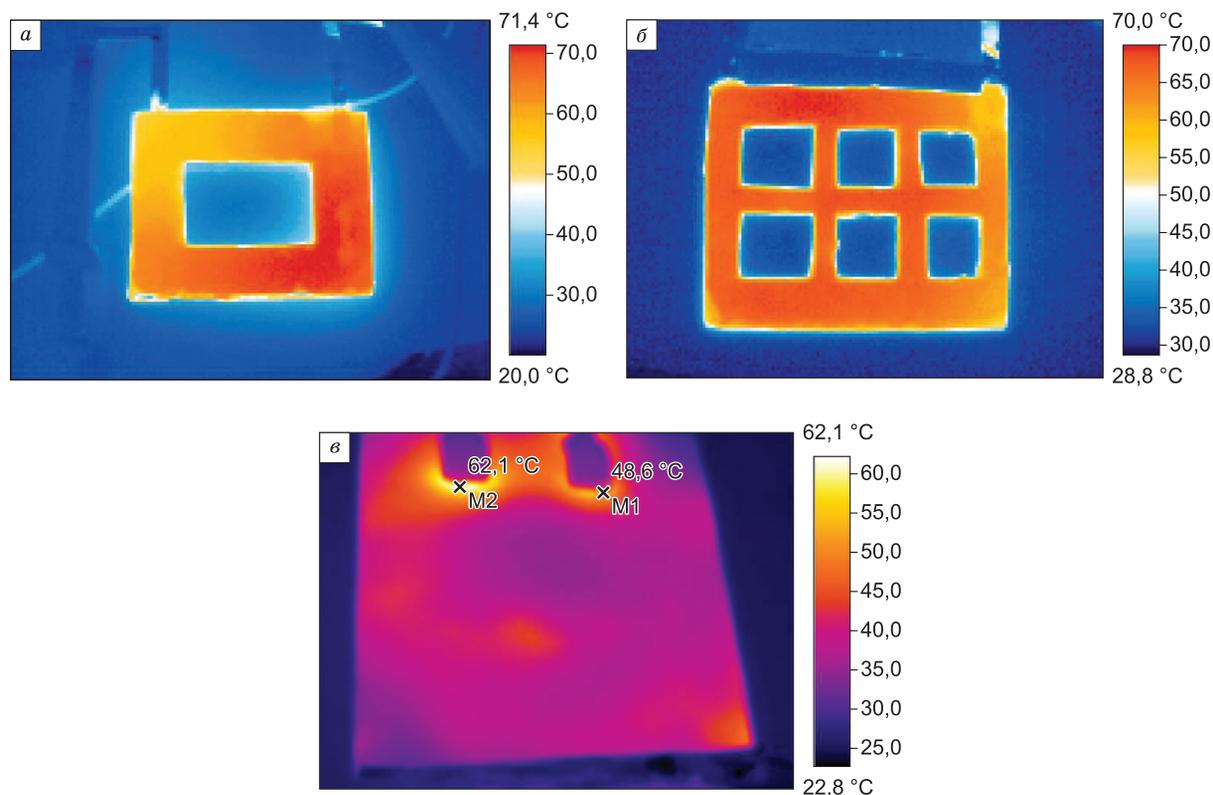
На рис. 2 представлен СЭМ МУНТ и графита.

МУНТ представляют собой нитевидные углеродные образования (см. рис. 2, *a*), которые переплетаются и образуют узлы и пучки, при этом



**Рис. 2.** СЭМ-изображения МУНТ (*a*) и графита (*б*).

**Fig. 2.** SEM images of MWCNT (*a*) and graphite (*б*).



**Рис. 3.** Термограмма поверхности нагревателей:

*a* – с одним прямоугольным отверстием, *б* – с шестью прямоугольными отверстиями, *в* – сплошной нагреватель.

**Fig. 3.** Heater surface thermogram:

*a* – with one rectangular hole; *b* – with six rectangular holes; *c* – continuous heater.

графит образует структуру в виде уплотненных графитовых пластин, которые хаотично располагаются друг относительно друга под разными углами и имеют загнутые кромки (см. рис. 2, б).

На рисунке 3, *a*, *б* показан температурный режим нагревателей на основе кремнийорганического компаунда МУНТ и графита.

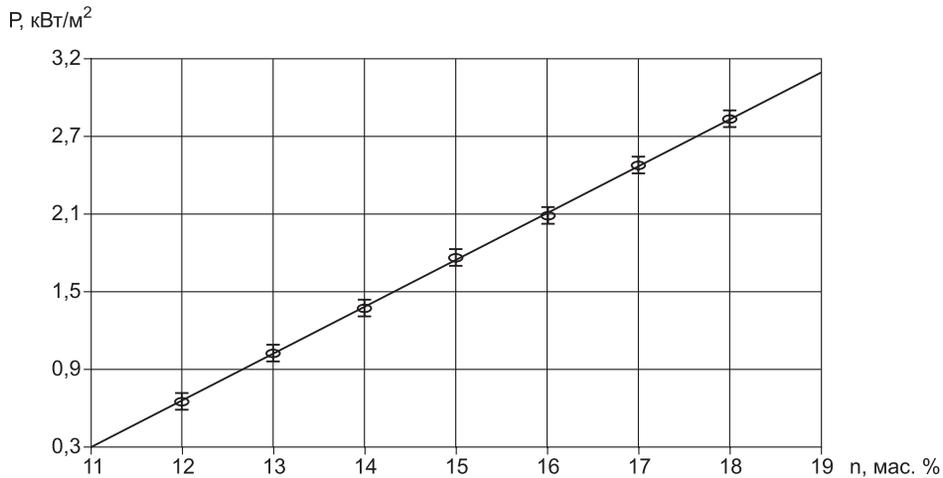
Для распределения температурного поля на поверхности нагревателей свойственна небольшая неравномерность, которая обусловлена такими факторами, как распределение МУНТ и графита в структуре эластомера, а также локальной спутанностью МУНТ (см. рис. 2, *a*), которая приводит к образованию агломератов. Максимальная температура образцов нагревателей при питающем напряжении, равном 100 В (см. рис. 3, *a*, *б*), достигает 71,4 °С (образец рис. 3, *a*). Сплошной образец нагревателя (см. рис. 3, *в*) имеет такое распределение температурного поля, при котором на поверхности нагревателя возникают локации – с более высоким значением температуры в месте механического нажима элементов крепления (точки M1 и M2).

На рис. 4 представлена зависимость максимальной мощности саморегулирующегося нагревателя для температуры –40 °С от концентрации МУНТ и графита в диапазоне от 11 до 19 мас. %.

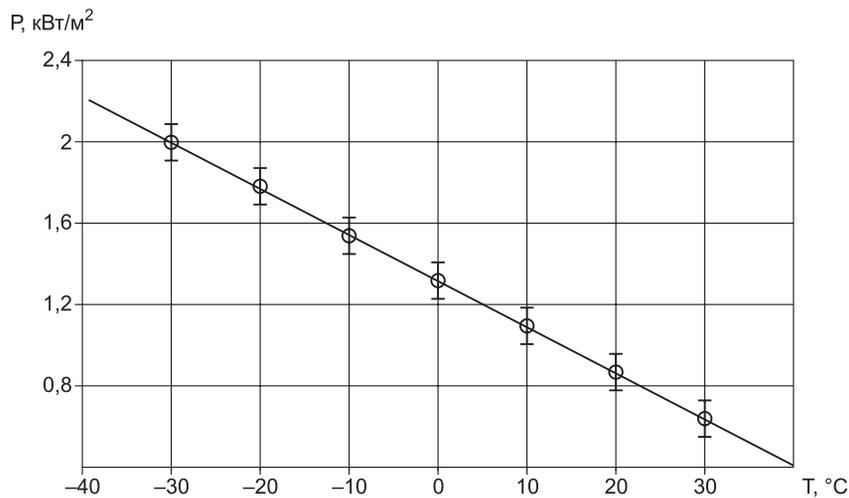
Увеличение концентрации смеси дисперсного наполнителя МУНТ и графита от 8 до 24 мас. % в матрице эластомера приводит к повышению мощности нагревателя от 0,3 до 3,2 кВт/м<sup>2</sup>. При этом характер повышения мощности носит линейный вид (см. рис. 4).

Для образца нагревателя рис. 3, *б* проведено исследование изменения мощности в зависимости от температуры окружающей среды (рис. 5).

Динамика изменения мощности саморегулирующегося нагревателя с концентрацией графита и МУНТ 16,5 мас.% в матрице эластомера при различных температурах окружающей среды в диапазоне от –40 °С до +40 °С представлена на рис. 5. Динамика изменения мощности показывает особенности работы нагревателя, связанные с возможностью поддерживать постоянное значение температуры на своей поверхности при



**Рис. 4.** Зависимость максимальной мощности саморегулирующегося нагревателя от концентрации МУНТ при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  
**Fig. 4.** Dependence of the maximum power of a self-regulating heater on the wt% concentration of MWCNT  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 5.** Зависимость мощности саморегулирующегося нагревателя от температуры окружающей среды.  
**Fig. 5.** Dependence of the power of a self-regulating heater on the ambient temperature.

одном и том же уровне питающего напряжения за счет изменения потребляемой мощности.

Установлено, что понижение внешней температуры приводит к повышению потребляемого тока и соответственно мощности до  $2,2\text{ кВт/м}^2$ , что является следствием поддержания постоянной температуры  $71,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  на поверхности нагревателя и подтверждением эффекта саморегулирования.

### Обсуждение

Изменение мощности нагревателя при изменении температуры окружающей среды имеет вид линейной функции, что позволяет не использовать системы автоматического регулирования и контроля температуры и точно прогно-

зировать мощность антиобледенительных систем. При этом при температуре, равной  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , потребляемая мощность падает до нулевого значения. Применение эластомеров, модифицированных МУНТ с графитом, позволяет получать нагреватели с различной конфигурацией и в том числе со сквозными отверстиями, что позволяет максимально эффективно располагать такие нагреватели.

### Заключение

Исследовано влияние внешней температуры на мощность нагревателя при стабилизации собственной температуры (эффект саморегулирования). Максимальная температура образцов на-

гревателей при питающем напряжении, равном 100 В, доходит до значения 71,4 °С.

Полученные образцы нагревателей могут быть использованы в качестве элементов обогрева сложных деталей и в том числе в качестве подогреваемых прокладок между сопрягаемыми деталями, что позволит устранить эффект вытекания жидкостей в гидравлических системах, которые эксплуатируются при низких температурах. Увеличение концентрации смеси проводящего наполнителя МУНТ и графита от 11 до 19 мас. % при постоянном значении графита на уровне 10 мас. % в матрице эластомера приводит к повышению мощности нагревателя от 0,3 до 3,2 кВт/м<sup>2</sup>

Результаты проведенных исследований имеют важное практическое значение, так как нагревательные элементы могут обладать различной конфигурацией и использоваться при низких температурах при обогреве различных типов поверхностей.

### Литература

1. *Shiklomanov N.I.* From Exploration to Systematic Investigation: Development of Geocryology in 19th- and Early-20th-Century Russia // *Physical Geography*. 2005. Vol. 26, No. 4. P. 249–263, DOI: 10.2747/0272-3646.26.4.249
2. *Farzaneh M., Ryerson C.R.* Anti-icing and deicing techniques // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 65, Iss. 1. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.08.012>
3. *Zehui Zhao, Huawei Chen, Xiaolin Liu, Zelinan Wang, Yantong Zhu, Yuping Zhou.* The development of electric heating coating with temperature controlling capability for anti-icing/de-icing // *Cold Regions Science and Technology*. 2021. Vol. 184. P. 103234. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2021.103234>.
4. *Roberts A., Brooks R., Shipway Ph.* Internal combustion engine cold-start efficiency: A review of the problem, causes and potential solutions // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 82. P. 327–350. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.002>
5. *Deng Y., Liu H., Zhao X., E J., Chen J.* Effects of cold start control strategy on cold start performance of the diesel engine based on a comprehensive preheat diesel engine model // *Applied Energy*. 2018. Vol. 210. P. 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.093>
6. *Faria M.V., Varela R.A., Duarte G.O., Farias T.L., Baptista P.C.* Engine cold start analysis using naturalistic driving data: City level impacts on local pollutants emissions and energy consumption // *Science of The Total Environment*. 2018. Vol. 630. P. 544–559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.232>
7. *Paunović V., Mitić V., Pavlović V., Miljković M., Živković L.* Microstructure evolution and phase transition in La/Mn doped barium titanate ceramics // *Processing and Application of Ceramics*. 2010. Vol. 4, No. 4. P. 253–258. <https://doi.org/10.2298/PAC1004253P>
8. *Petrović M.M.V., Bobić J.D., Grigalaitis R., Stojanović B.D., Banys J.* La-doped and La/Mn-co-doped barium titanate ceramics // *Acta Physica Polonica A*. 2013. Vol. 124, No. 1. P. 155–160. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.155>
9. *Rowlands W., Vaidhyanathan B.* Additive manufacturing of barium titanate based ceramic heaters with positive temperature coefficient of resistance (PTCR) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, No. 12. P. 3475–3483. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.024>
10. *Lagrève C., Feller J.F., Linossier I., Levesque G.* Poly (butylene terephthalate) / poly (ethylene-co-alkylacrylate) / carbon black conductive composites: Influence of composition and morphology on electrical properties // *Polymer Engineering and Science* 2001. Vol. 41. P. 1124–1132. <https://doi.org/10.1002/pen.10813>
11. *Russo P., Langella A., Papa I., Simeoli G., Lopresto V.* Thermoplastic polyurethane/glass fabric composite laminates: Low velocity impact behavior under extreme temperature conditions // *Composite Structures*. 2017. Vol. 166. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.01.054>
12. *Zhao Z., Chen H., Liu X., Wang Z., Zhu Y., Zhou Y.* Novel sandwich structural electric heating coating for anti-icing/de-icing on complex surfaces // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 404. P. 126489. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126489>
13. *Luo J., Lu H., Zhang Q., Yao Y., Chen M., Li Q.* Flexible carbon nanotube/polyurethane electrothermal films // *Carbon*. 2016. Vol. 110. P. 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.016>
14. *Ha J.-H., Chu K., Park S.-H.* Electrical Properties of the Carbon-Nanotube Composites Film Under Extreme Temperature Condition // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. Vol. 19, No. 3. P. 1682–1685. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16250>
15. *Cheng Y., Zhang H., Wang R., Wang X., Zhai H., Wang T., Jin Q., Sun J.* Highly Stretchable and Conductive Copper Nanowire Based Fibers with Hierarchical Structure for Wearable Heaters // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8, No. 48. P. 32925–32933. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09293>
16. *Vertuccio L., Foglia F., Pantani R., Romero-Sánchez M.D., Calderón B., Guadagno L.* Carbon nanotubes and expanded graphite based bulk nanocomposites for de-icing applications // *Composites Part B: Engineering*. 2021. Vol. 207. Article number 108583. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108583>
17. *Vertuccio L., De Santis F., Pantani R., Lafdi K., Guadagno L.* Effective de-icing skin using graphene-

- based flexible heater // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 162. P. 600–610. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.045>
18. Yao X., Hawkins S.C., Falzon B.G. An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs // *Carbon*. 2018. Vol. 136. P. 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.039>
19. Ali I., AlGarni T.S., Shchegolkov A., Shchegolkov A., Jang S.-H., Galunin E., Komarov F., Borovskikh P., Imanova G.T. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers // *Polymer Bulletin*. 2021. Article in press. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y>
20. Baloch K.H., Voskanyan N., Bronsgeest M., Cummings J. Remote Joule heating by a carbon nanotube // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7, No. 5. P. 316–319. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.39>
21. Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Mareche J.F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler // *Physical Review B – Condensed matter and materials physics*. 1996. Vol. 53, No. 10. P. 6209–6214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.6209>
22. Bai J.B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation // *Composites Part A – Applied science and manufacturing*. 2003. Vol. 34, No. 8. P. 689–694. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00140-4)
23. Cacucciolo V., Shintake J., Kuwajima Y., Maeda Sh., Floreano D., Shea H. Stretchable pumps for soft machines // *Nature*. 2019. Vol. 572. P. 516–519. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1479-6>
24. Li Fen, Lu Yonglai, Liu Li, Zhang Liqun, Dai Jia-bin, Ma Jun. Relations between carbon nanotubes' length and their composites' mechanical and functional performance // *Polymer*. 2013. Vol. 54, No. 8. P. 2158–2165. doi:10.1016/j.polymer.2013.02.019
25. Shchegolkov A.V., Jang S.-H., Shchegolkov A.V., Rodionov Y.V., Glivenkova O.A. Multistage Mechanical Activation of Multilayer Carbon Nanotubes in Creation of Electric Heaters with Self-Regulating Temperature // *Materials*. 2021. Vol. 14. Iss. 16. P. 4654. <https://doi.org/10.3390/ma14164654>
26. 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. <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-1-63-73>
27. Liu Q., Tu J., Wang X., Yu W., Zheng W., Zhao Z. Electrical conductivity of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites prepared by high-speed mechanical mixing // *Carbon*. 2012. Vol. 50. Iss. 1. P. 339–341. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.051>
28. 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>

Поступила в редакцию 05.10.2021

Принята к публикации 27.01.2022

#### Об авторах

ЩЕГОЛЬКОВ Александр Викторович, кандидат технических наук, доцент, Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, ул. Советская, 106, <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>, Author ID: 57193830510; Researcher ID: S-1475-2016, e-mail: [Energynano@yandex.ru](mailto:Energynano@yandex.ru);

ЩЕГОЛЬКОВ Алексей Викторович, исследователь, Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, ул. Советская, 106, <https://orcid.org/0000-0002-1838-3842>, e-mail: [alex5000@mail.ru](mailto:alex5000@mail.ru)

#### Информация для цитирования

Щегольков А.В., Щегольков А.В. Антиобледенительные системы на основе эластомеров, модифицированных углеродными наноструктурами, с эффектом саморегулирования температуры // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2022, Т. 27, № 1. С. 141–151. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2022-27-1-141-151>

## Anti-icing systems based on elastomers modified with carbon nanostructures with the effect of temperature self-regulation

A.V. Shchegolkov\*, A.V. Shchegolkov

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

\*[Energynano@yandex.ru](mailto:Energynano@yandex.ru)

**Abstract.** *The increased activity in the Arctic and the northern territories of the Russian Federation makes the development of the efficient de-icing systems highly relevant. The key challenge in the development of de-icing systems with a high level of energy efficiency combined with the physical, mechanical and electro-physical properties of the materials which can become the basis for producing heating elements. The use of the principle of self-regulation of temperature for electric heaters based on elastomers modified by multilayer carbon nanotubes (MCNTs) makes it possible to form energy-efficient de-icing systems. The paper presents experimental results of the study of electric heaters with self-regulating temperature effect. For carrying out the studies, we developed and produces samples based on a polymeric matrix – an organosilicon compound – which was modified by MCNT and graphite. We used a scanning electron microscopy technique in order to study the morphology of MCNTs and graphite. The application of a non-contact method of temperature investigation made it possible to estimate the temperature field distribution on the surface of the heating elements. The results are of great practical importance, since the heating elements can have different configurations and can be used at low ambient temperatures. We have found that for a sample with a MCNT and graphite (mass concentration equal to 16.5 wt. %) that a decrease in the ambient temperature results in an increase in the current consumption and correspondingly in the power up to 2.2 kW/m<sup>2</sup>, which is a consequence of a constant temperature of 71.4 °C on the heater surface and a confirmation of the self-regulation effect. The developed heaters can become the basis of various technical systems for de-icing.*

**Keywords:** deicing systems, elastomers, carbon nanotubes, graphite, electric heater, temperature field.

**Acknowledgements.** *The research was carried out within the framework of the Agreement number 10-MU-20 on support of the winning project number 23-MU-20 (02) of the regional competition «Grants to Support Applied Research of Young Scientists in 2020».*

### References

1. Shiklomanov N.I. From Exploration to Systematic Investigation: Development of Geocryology in 19th- and Early-20th-Century Russia // *Physical Geography*. 2005. Vol. 26, No. 4. P. 249–263, DOI: 10.2747/0272-3646.26.4.249
2. Farzaneh M., Ryerson C.R. Anti-icing and deicing techniques // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 65. Iss. 1. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.08.012>
3. Zehui Zhao, Huawei Chen, Xiaolin Liu, Zelinlan Wang, Yantong Zhu, Yuping Zhou. The development of electric heating coating with temperature controlling capability for anti-icing/de-icing // *Cold Regions Science and Technology*. 2021. Vol. 184. P. 103234. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2021.103234>.
4. Roberts A., Brooks R., Shipway Ph. Internal combustion engine cold-start efficiency: A review of the problem, causes and potential solutions // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 82. P. 327–350. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.002>
5. Deng Y., Liu H., Zhao X., E J., Chen J. Effects of cold start control strategy on cold start performance of the diesel engine based on a comprehensive preheat diesel engine model // *Applied Energy*. 2018. Vol. 210. P. 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.093>
6. Faria M.V., Varella R.A., Duarte G.O., Farias T.L., Baptista P.C. Engine cold start analysis using naturalistic driving data: City level impacts on local pollutants emissions and energy consumption // *Science of The Total Environment*. 2018. Vol. 630. P. 544–559. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.232>
7. Paunović V., Mitić V., Pavlović V., Miljković M., Živković L. Microstructure evolution and phase transition in La/Mn doped barium titanate ceramics // *Processing*

- and Application of Ceramics. 2010. Vol. 4, No. 4. P. 253–258. <https://doi.org/10.2298/PAC1004253P>
8. Petrović M.M.V., Bobić J.D., Grigalaitis R., Stojanović B.D., Banys J. La-doped and La/Mn-co-doped barium titanate ceramics // *Acta Physica Polonica A*. 2013. Vol. 124, No. 1. P. 155–160. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.155>
9. Rowlands W., Vaidhyanathan B. Additive manufacturing of barium titanate based ceramic heaters with positive temperature coefficient of resistance (PTCR) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, No. 12. P. 3475–3483. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.024>
10. Lagrève C., Feller J.F., Linossier I., Levesque G. Poly (butylene terephthalate) / poly (ethylene-co-alkylacrylate) / carbon black conductive composites: Influence of composition and morphology on electrical properties // *Polymer Engineering and Science* 2001. Vol. 41. P. 1124–1132. <https://doi.org/10.1002/pen.10813>
11. Russo P., Langella A., Papa I., Simeoli G., Lopresto V. Thermoplastic polyurethane/glass fabric composite laminates: Low velocity impact behavior under extreme temperature conditions // *Composite Structures*. 2017. Vol. 166. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.01.054>
12. Zhao Z., Chen H., Liu X., Wang Z., Zhu Y., Zhou Y. Novel sandwich structural electric heating coating for anti-icing/de-icing on complex surfaces // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 404. P. 126489. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126489>
13. Luo J., Lu H., Zhang Q., Yao Y., Chen M., Li Q. Flexible carbon nanotube/polyurethane electrothermal films // *Carbon*. 2016. Vol. 110. P. 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.016>
14. Ha J.-H., Chu K., Park S.-H. Electrical Properties of the Carbon-Nanotube Composites Film Under Extreme Temperature Condition // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. Vol. 19, No. 3. P. 1682–1685. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16250>
15. Cheng Y., Zhang H., Wang R., Wang X., Zhai H., Wang T., Jin Q., Sun J. Highly Stretchable and Conductive Copper Nanowire Based Fibers with Hierarchical Structure for Wearable Heaters // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8, No. 48. P. 32925–32933. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09293>
16. Vertuccio L., Foglia F., Pantani R., Romero-Sánchez M.D., Calderón B., Guadagno L. Carbon nanotubes and expanded graphite based bulk nanocomposites for de-icing applications // *Composites Part B: Engineering*. 2021. Vol. 207. Article number 108583. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108583>
17. Vertuccio L., De Santis F., Pantani R., Lafdi K., Guadagno L. Effective de-icing skin using graphene-based flexible heater // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 162. P. 600–610. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.045>
18. Yao X., Hawkins S.C., Falzon B.G. An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs // *Carbon*. 2018. Vol. 136. P. 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.039>
19. Ali I., AlGarni T.S., Shchegolkov A., Shchegolkov A., Jang S.-H., Galunin E., Komarov F., Borovskikh P., Imanova G.T. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers // *Polymer Bulletin*. 2021. Article in press. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y>
20. Baloch K.H., Voskanyan N., Bronsgeest M., Cummings J. Remote Joule heating by a carbon nanotube // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7, No. 5. P. 316–319. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.39>
21. Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Mareche J.F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler // *Physical Review B – Condensed matter and materials physics*. 1996. Vol. 53, No. 10. P. 6209–6214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.6209>
22. Bai J.B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation // *Composites Part A – Applied science and manufacturing*. 2003. Vol. 34, No. 8. P. 689–694. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00140-4)
23. Cacucciolo V., Shintake J., Kuwajima Y., Maeda Sh., Floreano D., Shea H. Stretchable pumps for soft machines // *Nature*. 2019. Vol. 572. P. 516–519. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1479-6>
24. Li Fen, Lu Yonglai, Liu Li, Zhang Liqun, Dai Jia-bin, Ma Jun. Relations between carbon nanotubes' length and their composites' mechanical and functional performance // *Polymer*. Vol. 54, No. 8. P. 2158–2165. [doi:10.1016/j.polymer.2013.02.019](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.019)
25. Shchegolkov A.V., Jang S.-H., Shchegolkov A.V., Rodionov Y.V., Glivenkova O.A. Multistage Mechanical Activation of Multilayer Carbon Nanotubes in Creation of Electric Heaters with Self-Regulating Temperature // *Materials*. 2021. Vol. 14, Iss. 16. P. 4654. <https://doi.org/10.3390/ma14164654>
26. Shchegolkov A.V. Svravnitelnyy analiz teplovykh effektiv v elastomerakh. modifitsirovannykh MUNT pri postoyannom elektricheskom napryazhenii // *Vektor nauki Toliattinskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2021. No. 1(55). P. 63–73. <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-1-63-73>
27. Liu Q., Tu J., Wang X., Yu W., Zheng W., Zhao Z. Electrical conductivity of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites prepared by high-speed mechanical mixing // *Carbon*. 2012. Vol. 50, Iss. 1. P. 339–341. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.051>

28. *Shchegolkov A.V.* Mnogostupenchataya mekhanooaktivatsiya MUNT dlya uluchsheniya perkolyatsionnykh perekhodov v sisteme elastomer/MUNT: podkhody dlya realizatsii i praktika modifikatsii elastomerov //

Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova. 2021, Vol. 19, No. 2, P. 58–67. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-2-58-67>

*Submitted 05.10.2021*

*Accepted 27.01.2022*

*About the authors*

SHCHEGOLKOV, Alexander Viktorovich, Cand. Sci (Engineering), associate professor, Tambov State Technical University, 106 Soviet st., 392000 Tambov, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-4317-0689>, Author ID: 57193830510; Researcher ID: S-1475-2016, e-mail: Energynano@yandex.ru;

SHCHEGOLKOV, Aleksei Viktorovich, researcher, Tambov State Technical University, 106 Soviet st., 392000 Tambov, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-1838-3842>, (hidden) e-mail: alexxx5000@mail.ru

*Citation*

*Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V.* Anti-icing systems based on elastomers modified with carbon nanostructures with the effect of temperature self-regulation // Arctic and Subarctic Natural Resources. 2022, Vol. 27, No. 1. P. 141–151. (In Russ.) <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2022-27-1-141-151>