

Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом

А.В. Марков[@], А.С. Чижов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: markov@mirea.ru

В данной работе исследовались электропроводящие композиты из смеси полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с техническим углеродом. Работа является частью исследований электропроводящих материалов, предназначенных для изготовления саморегулирующихся полимерных нагревателей, их удешевления и увеличения номенклатуры. В данной работе исследовались композиции на основе смесей полиэтилена высокой плотности ПЭ 277-73 и сверхвысокомолекулярного полиэтилена GUR-2122 (с молекулярной массой ~7 млн) с техническим углеродом УМ-76 (средний размер частиц ~20 нм). Целью работы являлось получение саморегулирующегося электропроводящего полимерного материала с оптимальным комплексом термоэлектрических характеристик и повышенной теплостойкостью. Было показано, что добавление СВМПЭ влияет на свойства электропроводящего полиэтилена в композите подобно сшиванию. При этом снижается негативное влияние отрицательного термического коэффициента электрического сопротивления. Кроме того, повышается формоустойчивость материала при повышенных температурах. Это может позволить исключить стадию радиационного или химического сшивания при изготовлении саморегулирующихся полимерных нагревательных элементов. На основании изучения реологических, механических и термоэлектрических свойств полиэтиленовых композитов с электропроводящим техническим углеродом, модифицированных СВМПЭ, было установлено, что в расплаве смесей ПЭ с СВМПЭ формируется диффузионный межфазный слой с пониженной текучестью. Установлено, что комплексом лучших эксплуатационных свойств обладают саморегулирующиеся композиты, содержащие 30-40% мас. СВМПЭ. Для переработки полиэтиленовых композитов с техническим углеродом, модифицированных СВМПЭ, можно рекомендовать методы экструзии и литья под давлением при 30% мас. СВМПЭ и прессование – при 40% мас. СВМПЭ. При больших содержаниях СВМПЭ способность композиций формоваться резко ухудшается.

Ключевые слова: электропроводящий композит, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, технический углерод, эффект саморегулирования, теплостойкость.

Self-Regulating Electrically Conductive Materials Based on Polyethylene Compositions with UHMWPE and Carbon Black

A.V. Markov[@], A.S. Chizhov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author e-mail: markov@mirea.ru

Electrically conductive composites based on high density polyethylene (HDPE) / ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) blends filled with carbon black were studied. The work is a part of the research of electrically conductive materials for the manufacture of self-regulating polymer heaters. In this work, the authors investigated composites based on HDPE/UHMWPE (molecular mass of ~ 7 million) blends filled with carbon black (average particle size ~ 20 nm). The goal of the work was to obtain a self-regulating electrically conductive polymer material with optimal thermoelectric characteristics and high heat resistance. It was shown that the effect of adding UHMWPE to the HDPE/carbon black composites on the thermoelectric behavior of the resulting material was similar to cross-linking. This reduced the undesirable effect of the negative thermal coefficient (NTC) of the electrical resistance. In addition, the heat resistance of the material at elevated temperatures was increased. This makes it possible to exclude the radiation or chemical cross-linking in the manufacture of self-regulating polymer heating elements. The rheological, mechanical and thermoelectric properties of HDPE/carbon black composites modified with UHMWPE were also studied. It was found that a diffusion interphase layer with a reduced fluidity in the melt of HDPE/UHMWPE blends was formed. It was established that self-regulating composites containing 30–40% of UHMWPE had the best operational properties. We can recommend the methods of extrusion and injection molding for the processing of HDPE/carbon black composites mixed with 30% UHMWPE, and the pressing method in case of UHMWPE content of 40%. The ability of the composites to be molded is sharply reduced at higher contents of UHMWPE.

Keywords: electrically conductive composite, ultrahigh-molecular polyethylene, carbon black, self-regulation effect, heat resistance.

Введение

Одними из наиболее перспективных направлений развития современной техники являются природоподобные технологии, которые в материаловедении среди прочего включают в себя энергоэффективные саморегулирующиеся системы, основанные на использовании природного поведения некоторых новых «умных» материалов. Примером таковых являются полимерные электропроводящие композиты и нагреватели на их основе с так называемым эффектом саморегулирования. У таких саморегулирующихся нагревателей при достижении заданной температуры окружающей среды электрическое сопротивление резко возрастает на несколько порядков, что приводит к снижению их мощности при постоянном подаваемом на них электрическом напряжении. Такие нагреватели сами без дополнительных систем контроля и регулирования изменяют свою рабочую мощность, увеличивая расход энергии при снижении температуры и уменьшая мощность при достижении заданной температуры. Их использование не только повышает энергоэффективность и надежность, но и снижает стоимость систем обогрева помещений и технических устройств.

В настоящее время основными электропроводящими полимерными материалами являются полимерные композиты, содержащие металлические порошки или технический углерод (ТУ). Однако только нагреватели из полимерных композиций с наночастицами ТУ специальных электропроводящих марок [1] используются для изготовления саморегулирующихся нагревателей – кабелей [2, 3]. Влияние

нагревания на электрические свойства подобных полимерных композиционных материалов имеет сложный характер и зависит от их структуры [4]. Такие полимерные композиты характеризуются аномально высокими положительными термическими коэффициентами (ПТК) электрического сопротивления [2, 5, 6] при высоких температурах, близких к температурам плавления полимерной матрицы [7], что обычно связывают с влиянием теплового расширения полимера и увеличением расстояний между частицами ТУ [8–10]. У аморфных полимеров явление ПТК выражено слабо [11]. Резкое повышение этих расстояний приводит к отключению токопроводящих каналов в системе [12]. Ранее было показано, что резкий рост сопротивления (эффект ПТК) на ранних стадиях плавления полимера связан с зарождением и ростом дискретных областей расплава в объеме жесткого полимера, приводящим к микродеформациям и разрушению токопроводящих каналов [13–15]. По мере завершения плавления при дальнейшем росте температуры электрическое сопротивление начинает падать, наблюдается эффект отрицательного температурного коэффициента (ОТК) изменения электрического сопротивления [7]. Это означает, что при случайном принудительном локальном перегреве подобного нагревателя помимо потери им формы возможно его разрушение вследствие резкого роста мощности. В настоящее время эта проблема решается путем сшивания полимерной матрицы радиационным или химическими методами [16, 17]. Это дополнительная и сложная технологическая операция. В данной работе сделана попытка повысить теплостойкость полиэтиленового композита введением в него

сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Известно, что его введение в полимерные электропроводящие композиты улучшает комплекс механических и электрических свойств [18].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности повышения теплостойкости и улучшения других эксплуатационных свойств полиэтиленовых электропроводящих композитов с техническим углеродом введением в них сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали полиэтиленовые электропроводящие композиции на основе полиэтилена высокой плотности ПЭВП марки 277-73 (ГОСТ 16338-85) с высоким ПТР (22 г/10 мин при 190 °С и грузе 5 кг). Содержание электропроводящего технического углерода УМ-76 (*Omcarb* С-140) (ТУ 38-10001-94, средний размер частиц ~20 нм) в композициях составляло 14, 16, 18, 20, 22 и 25% мас. (8.0, 9.2, 10.5, 11.8, 13.1 и 15.1% об.). Содержание СВМПЭ GUR-2122, *Ticona* (молекулярная масса ~7 млн, размер частиц ~100 мкм) в композициях составляло 0, 10, 20, 30 и 40% мас. (0, 11, 22, 33 и 44% об.). Такие смеси композиции являются полимер-наполненными системами [19, 20] с частицами СВМПЭ в непрерывной матрице ПЭВП, наполненного ТУ.

Смешение исходных компонентов и получение композиционного материала происходило на микровальцах МВ-100Э с электрическим обогревом при скорости вращения 50 об./мин в течение 5 мин после совмещения компонентов и гомогенизации расплава при температуре 170±5 °С. При этом сначала проводилось смешение ПЭВП и ТУ, а затем в полученную композицию вводили СВМПЭ. Такая очередность смешения гарантирует, что основная часть ТУ сконцентрирована в матрице ПЭВП.

Образцы для испытаний представляли собой цилиндрические таблетки диаметром около 10 мм из исследуемого материала с приваренной на плоские поверхности латунной стеклой Л-80 (ГОСТ 6613-86). Таблетки предварительно формовали прессованием в цилиндрическом канале прибора ИИРТ-А (ГОСТ 11645-73) при нагрузке в 5 кг и температуре прессования 190 °С в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью охлаждения в 2°/мин до температуры извлечения 70 °С. Вплавление электродов из латунной сетки проводилось после прессования таблетки, путем вторичного прессования при тех же условиях. Данный способ получения образцов обеспечивает равновесность структуры материала и стабильность его характеристик [21].

Физико-механические испытания материалов включали в себя измерение показателя текучести

расплавов композиций, удельного объемного сопротивления и ударной вязкости образцов.

Показатели текучести расплавов композиций (ПТР, г/10 мин) измеряли на приборе ИИРТ в соответствии с ГОСТ 11645-73 при температуре 190 °С с грузом 5 кг:

$$\text{ПТР} = \frac{m}{\tau} \quad (1)$$

где m – масса расплава (г), вытекшего через стандартный капилляр (8×2 мм) за $\tau = 10$ мин.

Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ , Ом·см) рассчитывали по формуле:

$$\rho = R \frac{\pi D^2}{4H} \quad (2)$$

где D и H – диаметр и высота цилиндрического образца (см), R – электрическое сопротивление образца (Ом). Электрическое сопротивление образцов измеряли омметром DT9208A при напряжении 9 В.

Ударную вязкость (a , Дж/м²) прессованных (при начальной температуре 200 °С в течение 5 мин и охлажденных в форме до 70 °С) образцов в виде пластин с размерами 15×10×2 мм измеряли в соответствии с ГОСТ 14235-69 и рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{A}{s} \quad (3)$$

где A – измеренная работа разрушения (кДж), s – поперечное сечение образца (м²).

Дилатометрические исследования испытуемых композиций проводились в процессе охлаждения таблеток-заготовок: фиксировалось связанное с уменьшением объема таблетки смещение штока прибора ИИРТ (с точностью до 0.01 мм). С учетом неизменности диаметра таблеток во время охлаждения коэффициент теплового расширения α (1/°С) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta h}{\Delta T H_{20}} \quad (4)$$

где Δh – вертикальное смещение штока (мм) при изменении температуры ΔT (°С), H_{20} – высота таблетки при 20 °С (мм).

Измерение удельного объемного электрического сопротивления образцов при повышенных температурах (T) проводилось в термокамере СНОЛ 3.5, обеспечивающей равномерный (±2°) нагрев образца со скоростью 1.5°/мин, что обеспечивало стабильный и равномерный прогрев образца в момент измерения.

Результаты и их обсуждение

До начала исследований термоэлектрических свойств электропроводящих композитов с техническим углеродом (ТУ) с целью оптимизации процессов производства и эксплуатации изделий были проведены предварительные исследования их физико-механических характеристик.

На рис. 1 приведены зависимости от содержания СВМПЭ важных с технологической точки зрения показателей текучести расплавов (ПТР) и важных для эксплуатации изделий значений ударной вязкости (a) электропроводящих полиэтиленовых композиций.

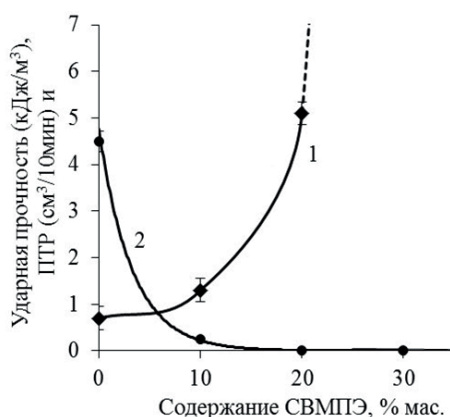


Рис. 1. Характеристики композитов ПЭВП с 20% мас. ТУ, модифицированных СВМПЭ:
1 – ударная вязкость, 2 – ПТР (190 °С, 5 кг);
(штриховая линия соответствует композитам с содержанием СВМПЭ более 20% мас.).

Ударная вязкость исследуемых композитов должна обеспечивать возможность монтажа и эксплуатации систем обогрева с использованием разрабатываемых полимерных нагревателей. Низкие показатели ударной вязкости являются серьезным недостатком обычных полиэтиленовых композитов с повышенным содержанием ТУ. В нашем случае электропроводящий композит, не модифицированный сверхвысокомолекулярным полиэтиленом, имеет недопустимо низкое значение a менее 1 кДж/м². Это значение, как и значение $a = 1.3$ кДж/м² композита с 10% мас. СВМПЭ, недостаточны. Однако увеличение содержания СВМПЭ до 20% мас. повышает ударную вязкость до допустимого уровня, а при содержании СВМПЭ более 20% мас. образцы перестают ломаться при ударе, то есть перестают быть хрупкими.

Значение ПТР, определяющее возможность переработки электропроводящих композиций в изделия основными методами переработки (литьем под давлением или экструзией), падает с ростом содержания СВМПЭ, но расплавы исследованных композиций сохраняют текучесть при содержании СВМПЭ до 30% мас. При содержании СВМПЭ 40% мас. и более текучесть композиций резко падает, и их распла-

вы при вальцевании ведут себя подобно слабо спитым расплавам.

Связь ПТР с составом наполненных композиций может быть описана логарифмической зависимостью [22]:

$$1/\ln \text{ПТР}_2 = (1 - \varphi_{\text{СВМПЭ}})/\ln \text{ПТР}_1 - 1 \quad (5)$$

где ПТР_2 – показатель текучести расплава полиэтиленовой композиции с ТУ и СВМПЭ (см³/мин), ПТР_1 – показатель текучести расплава полиэтиленовой смеси с ТУ без СВМПЭ (см³/мин), $\varphi_{\text{СВМПЭ}}$ – объемная доля СВМПЭ ($\text{ПТР}_{\text{СВМПЭ}} = 0$).

Однако у исследованных расплавов композиций, содержащих СВМПЭ, значения ПТР в несколько раз ниже, чем рассчитанные по формуле (5). Это может быть связано как с увеличением содержания ТУ в фазе ПЭ+ТУ, так и с уменьшением доли текучей фазы ПЭ+ТУ за счет образования на границе ее раздела ПЭВП и СВМПЭ диффузионного межфазного слоя (ДМФС) с пониженной текучестью (рис. 2).

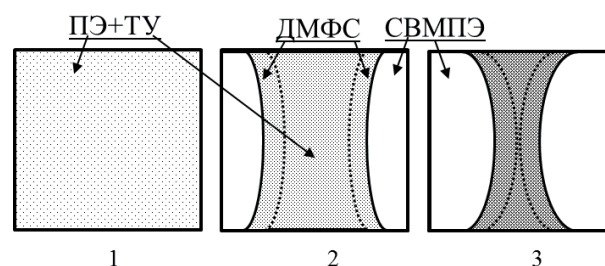


Рис. 2. Упрощенная схема, иллюстрирующая влияние появления диффузионного межфазного слоя (ДМФС) и изменения содержания ТУ в проводящем слое при изменении доли СВМПЭ в композиции.

В нашем случае уравнение (5) преобразуется в уравнение (6):

$$1/\ln \text{ПТР}_2 = (1 - \varphi_{\text{СВМПЭ}} - \varphi_{\text{мфс}})/\ln \text{ПТР}_1 - 1 \quad (6)$$

где $\varphi_{\text{мфс}}$ – условная объемная доля межфазного слоя, потерявшего текучесть.

В свою очередь, как указывалось выше, ПТР_1 дисперсионной фазы ПЭВП с ТУ снижается вследствие роста в ней содержания ТУ с $\varphi_{\text{ТУ}}$ без СВМПЭ до $\varphi'_{\text{ТУ}}$ в присутствии СВМПЭ (рис. 2):

$$\varphi'_{\text{ТУ}} = \varphi_{\text{ТУ}}/(1 - \varphi_{\text{СВМПЭ}}) \quad (7)$$

Так, при содержании ТУ в композиции 20% мас. (11.8% об.) $\varphi_{\text{ТУ}}$ в ПЭВП между частицами СВМПЭ при $\varphi_{\text{СВМПЭ}} = 30\%$ мас. должна возрастать до ~17.6% об. Это усложняет возможную количественную оценку вклада толщины ДМФС [22] в рост вязкости.

Описанное выше влияние СВМПЭ на увеличение текучести композиций ПЭ с ТУ ограничивает содержание СВМПЭ в композитах 30% мас. Более высокие содержания (более 30% мас.) затрудняют переработку исследованных композиций в изделия. Потеря текучести расплава композиции с содержанием СВМПЭ 40% мас. свидетельствует о том, что ее структура соответствует структуре 3 на рис. 2. Отдельные частицы СВМПЭ через диффузионные межфазные слои соединяются в единый кластер, по структуре аналогичный содержащему непрерывную гель-фракцию шитому ПЭ [16]. Это позволяет оценить протяженность ДМФС (Δ):

$$\left(\frac{D+2\Delta}{D}\right) = \frac{\varphi_M}{\varphi_{ПТ}} \quad \text{или} \quad \Delta = \frac{D}{2} \left(\sqrt[3]{\varphi_M / \varphi_{ПТ}} - 1 \right) \quad (8)$$

где D – средний диаметр частиц СВМПЭ ($D = 100$ мкм), φ_M – предельная объемная доля СВМПЭ при статистической упаковке частиц ($\varphi_M = 0.56$), $\varphi_{ПТ}$ – объемная доля СВМПЭ при потере текучести расплавом композиции.

При 40% мас. СВМПЭ в композите объемная доля составляет $\varphi_{ПТ} = 0.44$. В результате в нашем случае величина Δ составит ~2-3 мкм. Длина молекулы ПЭВП соизмерима с Δ , а у СВМПЭ она значительно превышает эту величину. То есть возникновение такого диффузионного межфазного слоя вполне веро-

ятно, а его структуру можно сравнить со структурой бимодального полиэтилена, содержащего две различающиеся по молекулярной массе фракции ПЭ.

Электрическое сопротивление является важнейшей характеристикой исследованных электропроводящих композитов, так как от его величины зависит мощность и работоспособность нагревателя. На рис. 3 представлена зависимость удельного объемного электрического сопротивления при 20 °С (ρ_{20}) полиэтиленовых композитов от содержания в них ТУ и СВМПЭ. С ростом их содержаний ρ_{20} экспоненциально снижается. Следует отметить, что при содержании СВМПЭ 40% мас. разброс экспериментальных значений ρ_{20} резко возрастает. Это можно связать с ухудшением условий формирования электрического контакта теряющего текучесть расплава электропроводящей композиции с электродами при формировании образцов для испытаний.

Описанный характер изменения ρ_{20} на рис. 3а можно объяснить, используя схему структуры композитов с ТУ, модифицированных СВМПЭ, приведенную выше на рис. 2. Увеличение содержания СВМПЭ при сохранении общего содержания ТУ в композите (20% мас.) увеличивает концентрацию ТУ в ПЭВП в соответствии с уравнением (7). Поэтому ход этой зависимости повторяет ход зависимости ρ_{20} композитов без СВМПЭ (рис. 3б) от содержания ТУ.

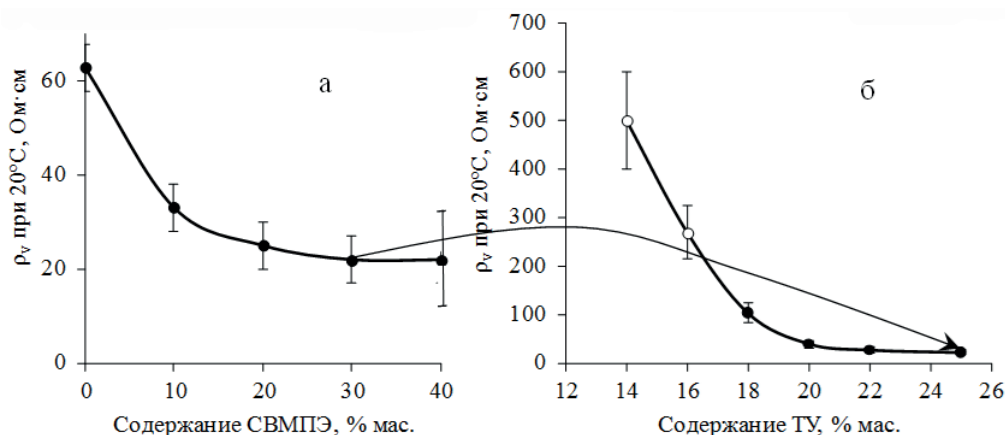


Рис. 3. Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С композитов ПЭВП: с 20% мас. ТУ, модифицированных СВМПЭ (а); с различными содержаниями ТУ без СВМПЭ (б).

Оказалось, что величина ρ_{20} на рис. 3а при 30% мас. СВМПЭ совпадает с ρ_{20} на рис. 3б при 25% мас. ТУ (~15% об.) (указано стрелкой), что несколько меньше значения, рассчитанного с использованием уравнения (7). Но нужно учесть, что доля электропроводящей фазы занимает в этой композиции только 67% об., что влияет на величину ρ_{20} .

Особые термоэлектрические свойства исследуемых композитов с ТУ обусловлены формированием в них системы токопроводящих каналов. Ранее

В.Е. Гулем было экспериментально показано, что в ПЭ-композитах, приготовленных обычным смешением ТУ с ПЭ-расплавом, отдельные частицы ТУ и их агрегаты разделены пленкой ПЭ [23]. Однако также экспериментально было подтверждено, например, в [24], что в формировании токопроводящих каналов в подобных композитах определенную роль играет и контактная проводимость. Однако чем меньше размер частиц ТУ и чем меньше расстояния между ними, тем большую роль играет туннельная прово-

димост, возникающая при размерах потенциального барьера в несколько нанометров [23]. Именно наличие туннельной проводимости обуславливает особые термоэлектрические свойства исследуемых полиэтиленовых композитов с ТУ. Показано (например, в [25]), что даже при невысоких содержаниях ТУ (более 5-7%) его частицы формируют пространственную сеть токопроводящих каналов, обеспечивающую электрическую проводимость. С точки зрения теории перколяции [26–28], для анализа возникновения этой сети можно использовать понятие квадратной решетки. На рис. 4 приведена такая упрощенная структурная схема, объясняющая изменение характера зависимости ρ_{20} от содержания ТУ, а также результаты наших экспериментов (график зависимости $\rho = f(\varphi_{\text{ТУ}})$ в полулогарифмических координатах, расположенный под схемами). Схемы являются упрощенными, так как реальное взаимное расположение частиц ТУ является случайным, хотя частицы УМ-76 и их небольшие агрегаты – «гроздь» по форме близки к сферическим.

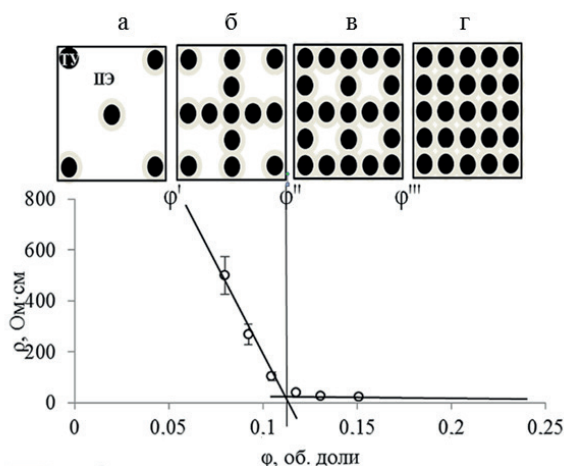


Рис. 4. Упрощенная схема формирования перколяционных переходов в композитах ПЭ-композитах с ТУ (φ' , φ'' и φ'''), соответствующая зависимости ρ_{20} от об. доли (φ) ТУ (объяснения в тексте).

При предельном наполнении с определенной степенью упрощения наполненную систему можно представить схемой «г» на рис. 4. Проводимость такой системы максимальна, вся система является устойчивым перколяционным кластером. С уменьшением содержания частиц ТУ до φ'' в этом кластере появляются «дыры» (схема «в» на рис. 4). Однако, несмотря на медленное повышение сопротивления до определенного момента, весь ТУ входит в сетку токопроводящих каналов и обеспечивает протекание тока, поэтому система остается устойчивой. При дальнейшем снижении содержания ТУ (на рис. 4 при $\varphi < \varphi''$ (второй перколяционный переход) структура кластера распадается на отдельные токопроводящие каналы (схема «б» на рис. 4), пространственная то-

копроводящая сеть становится менее устойчивой к внешнему воздействию. Падение проводимости в этом интервале с уменьшением содержания ТУ происходит быстрее. При φ' (первый перколяционный переход) ТУ становится недостаточно для образования в композите непрерывных токопроводящих каналов (схема «а» на рис. 4). Такая система по проводимости мало отличается от ненаполненного ПЭ.

Для разработки саморегулирующих нагревателей следует выбирать композиты, чувствительные к внешнему воздействию, но с достаточной проводимостью. Этим условиям соответствуют композиты с содержанием $\varphi_{\text{ТУ}}$ несколько ниже φ'' , которое для УМ-76 составляет 11-12% об. Такая система неустойчива и может скачкообразно изменяться, например, разрушаться под внешним механическим или термическим воздействием [18, 29]. Так, начало плавления кристаллитов ПЭ приводит к разрушению токопроводящих каналов в ПЭ-композитах с ТУ. Термическая неустойчивость системы токопроводящих каналов в композитах с ТУ выражается в аномальном изменении их удельного объемного электрического сопротивления. Это обуславливает особые термоэлектрические свойства таких композитов и обеспечивает возможность саморегулирования мощности нагревателей, изготовленных из них (рис. 5).

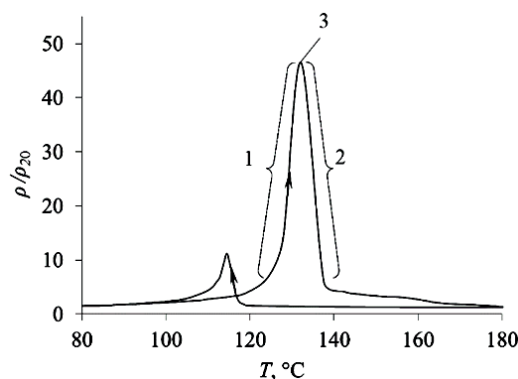


Рис. 5. Температурная зависимость относительных значений электрических сопротивлений ρ/ρ_{20} ПЭ-композитов с 20% мас. ТУ при нагревании (→) и охлаждении (←): 1 – области ПТК, 2 – область ОТК, 3 – барьерное сопротивление ρ_{max} .

При определенной температуре ρ резко возрастает (область 1 – ПТК), достигает максимума на пике 3, а затем резко падает (область 2 – ОТК). Начало роста ρ связано с плавлением дефектных кристаллитов ПЭ, что подтверждается dilatометрическими исследованиями (рис. 6). Кривые на рис. 6 различаются не только высотой, но и положением пиков плавления. При содержании СВМПЭ до 10% мас. высота пиков увеличивается, а затем снижается при увеличении содержания до 40% мас. Одновременно с этим пики композитов с 20-40% мас. СВМПЭ смещаются в область более высоких температур на 5–10 °С. Похожий характер имеют температурные зависимости ρ - T (рис. 7 и 8).

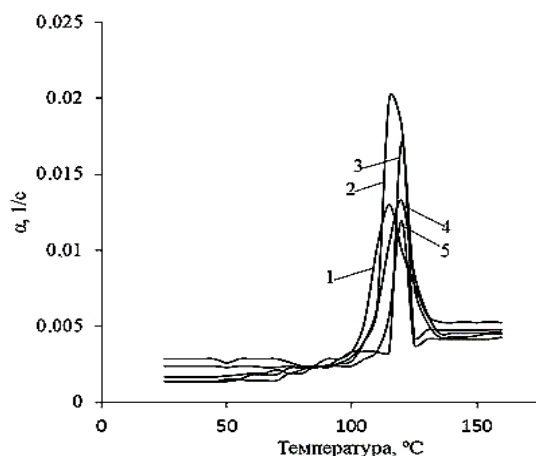


Рис. 6. Дилатометрические зависимости плавления ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ при содержании СВМПЭ, % мас.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40.

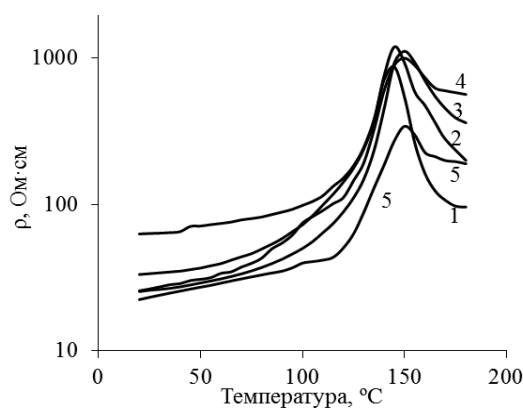


Рис. 7. Влияние температуры на величину удельного объемного сопротивления модифицированных ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ при содержании СВМПЭ, % мас.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

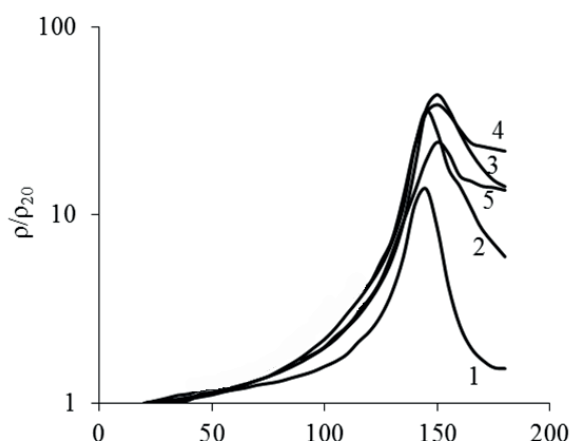


Рис. 8. Влияние температуры на величину отношения удельного объемного сопротивления при повышенных температурах и при 20 °С модифицированных ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ при содержании СВМПЭ, % мас.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40.

Более четко особенности термоэлектрического поведения исследуемых композитов видны на рис. 8 для относительных значений электрических сопротивлений ρ/ρ_{20} .

Можно отметить, что нежелательный эффект ОТК наиболее выражен для композита ПЭВП с ТУ без добавки СВМПЭ (рис. 8, кривая 1). Введение в полиэтиленовые композиты СВМПЭ снижает эффект ОТК до минимального уровня при 30% мас. СВМПЭ (кривая 4 на рис. 8). Как и на рис. 6, на рис. 7 и 8 высота пиков ρ при содержании СВМПЭ до 20% мас. растет, а затем снижется при содержании СВМПЭ 40% мас. Это свидетельствует о росте устойчивости структуры токопроводящих каналов ТУ.

Часть частиц ТУ и токопроводящих каналов фиксируется в «малоподвижном» диффузионном МФС около частиц СВМПЭ. Поэтому пики $\rho_{\text{макс}}$ композитов с 30–40% мас. СВМПЭ на 5–10 °С смещаются в область более высоких температур. Но особенно заметно влияние СВМПЭ на падение ρ при высоких температурах (ОТК при перегреве). Аналогично сшиванию полиэтилена, введение СВМПЭ в ПЭ при его содержании 30% мас. почти устраняет эффект ОТК. Обобщенные результаты представленных выше термоэлектрических исследований приведены на рис. 9.

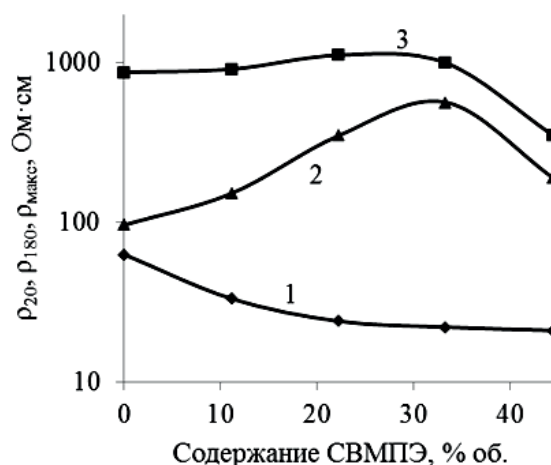


Рис. 9. Влияние содержания СВМПЭ на термоэлектрические характеристики ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ: 1 – ρ_{20} ; 2 – $\rho_{\text{макс}}$; 3 – ρ_{180} .

Хорошо видно, что с увеличением содержания СВМПЭ максимумы ПТК и минимумы ОТК сближаются при 30% мас. СВМПЭ. Это свидетельствует о требуемом повышении стабильности электрических характеристик исследуемых электропроводящих композитов при высоких температурах без сшивания ПЭВП.

Заключение

Установлено, что добавление СВМПЭ влияет на свойства электропроводящего полиэтиленового композита с техническим углеродом подобно сшиванию полиэтилена и может заменить стадию сшивания при изготовлении саморегулирующихся полимерных нагревательных элементов.

На основании изучения реологических, механических и термоэлектрических свойств полиэтиленовых композитов с электропроводящим ТУ, модифицированных СВМПЭ, было установлено, что

Список литературы:

1. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. 228 с.
2. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 3408–3418. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1688-5>
3. Xiao A.Y., Tong Q. K., Savoca A.C., Van Oosten H. Conductive ink for through hole application // *IEEE Trans. Compon. Pack. Technol.* 2001. V. 24. № 3. P. 445–449. DOI: 10.1109/6144.946492.
4. Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева Н.А., Лебедев Е.В. Влияние распределения сажи на электропроводность смесей полимеров // *Высокомолекуляр. соед. Сер. А.* 1983. Т. 25. № 7. С. 1483–1489.
5. Heaney M.B. Resistance-expansion-temperature behavior of a disordered conductor-insulator composite // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 2602–2604. doi: 10.1063/1.117713
6. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. Electrical conductivity of carbon black-polyethylene composites. Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 375–382. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00130-5
7. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Гордницкий М.С. Влияние кристаллизации полимера на электрическое сопротивление композиций с техническим углеродом // *Конструкции из композиционных материалов.* 2013. № 3(131). С. 35–40.
8. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. Studies on the Electrical conductivity of carbon black filled polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. P. 383–387.
9. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. Resistivity-volume expansion characteristics of carbon black-loaded polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 77. P. 53–58.
10. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние технологических добавок на электрические характеристики ПЭ композитов с техническим углеродом // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
11. Beaucage G., Rane S., Schaefer D.W., Long G., Fischer D. Morphology of polyethylene-carbon black composites // *J. Polym. Sci. Ser. B.* 1999. V. 37. P. 1105–1119.
12. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. Electrical-thermal switching in carbon-black-polymer composites as a local effect // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. Iss. 23. (236601). P. 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.90.236601
13. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние деформирования на электрическое сопротивление

комплексом лучших эксплуатационных и технологических свойств обладают саморегулирующиеся полиэтиленовые композиты, содержащие 30% мас. СВМПЭ.

Для переработки полиэтиленовых композитов с ТУ, модифицированных СВМПЭ, можно рекомендовать методы экструзии и литья под давлением при 30% мас. СВМПЭ и прессование - при 40% мас. СВМПЭ.

Исследование проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Экстрим», код проекта № 496332017/54 от 01.02.2017/БЧ.

References:

1. Ivanovsky V.I. Carbon black. Processes and devices. Omsk: JSC «Tekhuglerod» Publ., 2004. 228 p. (in Russ.)
2. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci.* 2007; 42:3408-3418. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1688-5>
3. Xiao A.Y., Tong Q.K., Savoca A.C., Van Oosten H. Conductive ink for through hole application. *IEEE Trans. Compon. Pack. Technol.* 2001; 24(3):445-449. DOI: 10.1109/6144.946492.
4. Lipatov Yu.S., Mamunya E.P., Gladysheva N.A., Lebedev E.V. Effect of soot distribution on the electrical conductivity of polymer blends. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* (Polymer Science. Series A). 1983; 25(7):1483-1489. (in Russ.)
5. Heaney M. B. Resistance-expansion-temperature behavior of a disordered conductor-insulator composite. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69:2602-2604. doi: 10.1063/1.117713
6. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. Electrical conductivity of carbon black-polyethylene composites. Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect. *Carbon.* 2001; 39:375-382. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00130-5
7. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V., Gorodnitsky M.S. Effect of crystallization on electrical resistivity of composites filled with carbon black. *Konstrukcii iz kompozitsionnykh materialov* (Composite Materials Constructions). 2013; 3(131):35-40. (in Russ.)
8. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. Studies on the electrical conductivity of carbon black filled polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996; 59:383-387.
9. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. Resistivity-volume expansion characteristics of carbon black-loaded polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; 77:53-58.
10. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. The influence of technological additives on the electrical characteristics of PE composites with technical carbon. *Vestnik MITHT.* 2013; 8(6):103-107. (in Russ.)
11. Beaucage G., Rane S., Schaefer D. W., Long G., Fischer D. Morphology of polyethylene-carbon black composites. *J. Polym. Sci. Ser. B.* 1999; 37:1105-1119.
12. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. Electrical-thermal switching in carbon-black-polymer composites as a local

композитов на основе полиэтилена и технического углерода // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 4(132). С. 40–44.

14. Марков В.А., Марков А.В., Полдусов М.А., Абысов Е.Ю. Влияние способа приготовления электропроводящих композитов на основе ПЭ, ПП и технического углерода на их свойства при повышенных температурах // Пластические массы. 2015. № 1-2. С. 13–17.

15. Markov V.A., Markov A.V., Poldushov M.A., Abysov E.Y. The influence of the method used to prepare electrically conductive composites based on polyethylene, polypropylene, and carbon black on their properties at elevated temperatures // Int. Polym. Sci. & Techn. 2016. V. 43. № 3. P. T13–T18.

16. Марков А.В., Кулезнев В.Н., Иванов В.В., Персиц В.Г., Марков В.А., Криволапова О.В. Теплостойкие пленки из силанольно сшитого полиэтилена // Пластические массы. 2010. № 9. С. 18–22.

17. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Сорокина Е.А. Влияние силанольного сшивания на электрические характеристики и теплостойкость ПЭ композитов с техническим углеродом // Пластические массы. 2013. № 10. С. 21–24.

18. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Электропроводящие композиции на основе полимеров с дисперсным наполнителем // Механика композиционных материалов и конструкций. 2011. Т. 17. № 4. Р. 577–583.

19. Зимин Ю.Б., Смышляев К.В., Власов С.В., Сурженко В.В., Марков Я.Г., Астрина В.И., Марков А.В. Свойства и способы получения шероховатых полимерных пленок // Пластические массы. 1977. № 4. С. 60–66.

20. Марков А.В., Кулезнев В.Н. Формирование фазовой структуры и ее влияние на свойства ориентированных пленок из смесей полипропилена и полиэтилена // Высокомолек. соед. Сер. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 651–658.

21. Markov V.A., Markov A.V., Tahseen A.Saki. Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of polyethylene composites filled with carbon black // J. Polym. Res. 2016. V. 23. № 9. P. 1–5.

22. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 100–105.

23. Гуль В.Е., Соколова В.П., Вайсер Л.В., Арипов Э.А., Бондаренко С.З., Берлянд А.М. Исследование механизма электропроводности токопроводящей пластмассы с бинарным наполнителем // Высокомолек. соед. Сер. В. 1970. Т. 12. № 6. С. 439–442.

24. Климович А.Ф., Гуринович Л.М. Электропроводящие полимерные композиты // Пластические массы. 1975. № 7. С. 53–55.

25. Чмутин И.А., Лetyagin С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко, А.Т. Электропроводящие композиты: структура, контактные явления // Высокомолек. соед. Сер. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699–713.

26. Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Letyagin S.V., Klason C. Anisotropy of conductivity in carbon fiber-reinforced plastics with continuous fibers // Proc. SPIE 2443. Smart Structures and Materials. San Diego, California, 27 Feb. 3 March 1995. P. 831–840. DOI: 10.1117/12.208323.

27. Motavkin A.V., Pokrovskii E.M. Cluster formation in the structure of polymeric composites // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. № 12. С. 1338–1349.

28. Коваленко Н.А., Черский И.Н. Исследование фи-

effect. *Phys. Rev. Lett.* 2003; 90(236601):1-4. Doi:10.1103/PhysRevLett.90.236601

13. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. Effect of strain on electrical resistivity of carbon black filled of polyethylene composites. *Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov* (Composite Materials Constructions). 2013; 4(132):40-44. (in Russ.)

14. Markov V.A., Markov A.V., Poldushov M.A., Abysov E.Yu. The influence of the method of preparation of electrically conductive composites based on PE, PP and carbon black on their properties at elevated temperatures. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2015; 1-2:13-17. (in Russ.)

15. Markov V.A., Markov A.V., Poldushov M.A., Abysov E.Y. The influence of the method used to prepare electrically conductive composites based on polyethylene, polypropylene, and carbon black on their properties at elevated temperatures. *Int. Polym. Sci. & Techn.* 2016; 43(3):T13-T18.

16. Markov A.V., Kuleznev V.N., Ivanov V.V., Persits V.G., Markov V.A., Krivolapova O.V. Heat-resistant films of silanol cross-linked polyethylene. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2010; 9:18-22. (in Russ.)

17. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V., Sorokina E.A. Effect of silane-crosslinking on electrical properties and heat-resistance of carbon black filled polyethylene composites. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2013; 10:21-24. (in Russ.)

18. Savvinova M.E., Kovalenko N.A. Electrosponding compositions on the basis of polymers with the disperse filler. *Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov* (Composite Materials Constructions). 2011; 17(4):577-583. (in Russ.)

19. Zimin Yu.B., Smyshlyaev K.V., Vlasov S.V., Surzhenko V.V., Marko Ya.G., Astrina V.I., Markov A.V. Properties and methods for obtaining rough polymer films. *Plasticheskie massy* (Plastics). 1977; 4:60-66. (in Russ.)

20. Markov A.V., Kuleznev V.N. Formation of the phase structure and its influence on the properties of oriented polypropylene- polyethylene blend films. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya* (Polymer Science. Series A). 2008; 50(4):422-428.

21. Markov V.A., Markov A.V., Tahseen A.Saki. Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of polyethylene composites filled with carbon black. *J. Polym. Res.* 2016; 23(9):1-5.

22. Markov A.V., Simonov-Emelyanov I.D., Prokopov N.I., Ganiev E.Sh., Markov V.A. Study of the technological properties of rigid PVC compositions with various fillers. *Vestnik MITHT.* 2012; 7(4):100-105. (in Russ.)

23. Gul V.E., Sokolova V.P., Weiser L.V., Aripov E.A., Bondarenko S.Z., Berlyand A.M. The study of the mechanism of electrical conductivity of conductive plastics with binary filler. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya* (Polymer Science. Series B). 1970; 12(6):439-442. (in Russ.)

24. Klimovich A.F., Gurinovich L.M. Electrically conductive polymer composites. *Plasticheskiye massy* (Plastics). 1975; 7:53-55. (in Russ.)

25. Chmutin I.A., Letyagin S.V., Shevchenko V.G., Ponomarenko, A.T. Electroconducting polymer composites: structure, contact phenomena and anisotropy. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya* (Polymer Science. Series A). 1994; 36(4):699-713. (in Russ.)

26. Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Letyagin S.V., Klason C. Anisotropy of conductivity in carbon fiber-

зико-механических свойств композиций на основе поли-тетрафторэтилена с углеродными наполнителями. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1991. № 1. С. 19–24.

29. Поморцев Р.В. Электропроводность перколяционной системы в условиях нормального скин-эффекта // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 82. № 7. С. 159–161.

reinforced plastics with continuous fibers. Proceed. SPIE 2443. Smart Structures and Materials. San Diego, California, 27 Feb. 3 March 1995. P. 831-840. DOI: 10.1117/12.208323.

27. Motavkin A.V., Pokrovskii E.M. Cluster formation in the structure of polymeric composites. *Polym. Sci. Ser. A.* 1997; 39(12):1338-1349.

28. Kovalenko N.A., Chersky I.N. The study of physico-mechanical properties of compositions based on polytetrafluoroethylene with carbon fillers. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktii* (Mechanics of Composite Materials and Structures). 1991; 1:19-24. (in Russ.)

29. Pomortsev P.B. Electrical conductivity of a percolation system under conditions of a normal skin effect. *Fizika metallov i metallovedeniye* (Physics of Metals and Metallography). 1997; 82(7):159-161. (in Russ.)

Об авторах:

Марков Анатолий Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Чижов Андрей Сергеевич, студент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Anatoly V. Markov, D.Sc. (Engineering), Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Andrey S. Chizhov, Student of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Марков А.В., Чижов А.С. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 60–69. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69

For citation: Markov A.V., Chizhov A.S. Self-regulating electrically conductive materials based on polyethylene compositions with UHMWPE and carbon black. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):60-69. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69