

Синтез и переработка полимеров
и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers
and polymeric composites

УДК 678.046.2:537.311

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440>

EDN TIVMNY



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Особенности изменения термического коэффициента электрического сопротивления при нагревании электропроводящих композиций кристаллизующихся полиолефинов с техническим углеродом

А.В. Марков[✉], А.Е. Зверев, В.А. Марков

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: markovan@bk.ru

Аннотация

Цели. Исследовать электропроводящие полимерные композиционные материалы (ЭПКМ) на основе кристаллизующихся полиолефинов и электропроводного технического углерода (ЭТУ) для производства саморегулирующихся нагревателей. Изучить механизм возникновения эффектов положительного и отрицательного температурных коэффициентов (ПТК и ОТК) в процессе нагревания композитов.

Методы. Проведено комплексное исследование структуры и свойств кристаллизующихся ЭПКМ с ЭТУ. Для исследования электрических характеристик композиций были отпрессованы пластины с запрессованными на концах контактными электродами из обезжиренной латунной сетки, моделирующие полимерные нагреватели. Исследование зависимостей электрических характеристик образцов от температуры проводили в модифицированной термокамере прибора FWV 633.10 для определения температуры размягчения Вика. Изменение степени кристалличности исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204F1 Phoenix. Исследование дилатометрических и реологических характеристик образцов проводили на приборе для определения показателя текучести (ИИРТ-АМ).

Результаты. Установлено, что появление у саморегулирующихся нагревателей, изготовленных из кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, способности саморегулирования (появления аномально высокого положительного термического коэффициента электрического сопротивления) нельзя объяснить только термическим расширением ЭПКМ. Показано, что в кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ инверсия термических коэффициентов электрического сопротивления (переход от ПТК к ОТК) связана с изменением агрегатного состояния ЭПКМ и началом его перехода в вязкотекучее состояние. Предложен и обоснован механизм резкого роста электрического сопротивления саморегулирующихся кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, учитывающий дополнительное сдвиговое деформационное воздействие на кристаллическую фазу ЭПКМ множества расширяющихся микрообъемов расплава, возникающих на ранних стадиях процесса плавления при минимальном изменении степени кристалличности.

Ключевые слова

электропроводящие полимерные композиты, саморегулирующиеся нагреватели, полиолефины, электропроводный технический углерод, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления (ПТК), отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления (ОТК)

Поступила: 16.05.2024
Доработана: 19.06.2024
Принята в печать: 10.09.2024

Для цитирования

Марков А.В., Зверев А.Е., Марков В.А. Особенности изменения термического коэффициента электрического сопротивления при нагревании электропроводящих композиций кристаллизуемых полиолефинов с техническим углеродом. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(5):429–440. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440>

RESEARCH ARTICLE

Features of the change in the thermal coefficient of electrical resistance upon heating electrically conductive composites of crystallizable polyolefins with carbon black

Anatoly V. Markov✉, Alexander E. Zverev, Vasily A. Markov

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

✉ Corresponding author, e-mail: markovan@bk.ru

Abstract

Objectives. To investigate electrically conductive polymer composite materials (EPCMs) based on crystallizable polyolefins and electrically conductive carbon black for the production of self-regulating heaters; to study the mechanism of the occurrence of positive and negative temperature coefficients (PTC and NTC) upon heating such composites.

Methods. A comprehensive study of the structure and properties of crystallizable EPCMs with electrically conductive technical carbon was carried out. In order to measure the electrical characteristics of the composites, they were compacted into plates to model polymer heaters. Contact electrodes made of an ungreased brass mesh were embedded in their ends. The temperature dependencies of the electrical characteristics of the samples were investigated in a modified thermal chamber of an FWV 633.10 Vicat softening temperature meter. The change in the degree of crystallinity was analyzed by means of differential scanning calorimetry with a NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix calorimeter. The dilatometric and rheological characteristics of the samples were studied using an IIRT-AM melt flow index tester.

Results. It was determined that the self-regulation ability (an abnormally high positive thermal coefficient of electrical resistance) of self-regulating heaters made of composites of crystallizable polyolefins with electrically conductive technical carbon cannot be explained by the thermal expansion of EPCMs alone. It was shown that in crystallizable polyolefin-based EPCMs, the inversion of the thermal coefficients of electrical resistance (transition from PTC to NTC) is associated with a change in the aggregate state of EPCMs and the beginning of its transition to a viscous-flow state. A mechanism involving a sharp increase in the electrical resistance of self-regulating crystallizable polyolefin-based composite with electrically conductive technical carbon was proposed and substantiated. This mechanism takes into account the additional shear deformation effect produced on the crystalline phase of the EPCM by numerous expanding melt microvolumes formed at the early stages of the melting process with a minimum change in the degree of crystallinity.

Keywords

electrically conductive polymer composites, self-regulating heaters, polyolefins, electrically conductive carbon black, positive temperature coefficient of electrical resistance (PTC), negative temperature coefficient of electrical resistance (NTC)

Submitted: 16.05.2024

Revised: 19.06.2024

Accepted: 10.09.2024

For citation

Markov A.V., Zverev A.E., Markov V.A. Features of the change in the thermal coefficient of electrical resistance upon heating electrically conductive composites of crystallizable polyolefins with carbon black. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):429–440. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440>

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводящие полимерные композиционные материалы (ЭПКМ) с электропроводным техническим углеродом (ЭТУ) в качестве электропроводного наполнителя нашли применение в электропроводных покрытиях, средствах электромагнитного экранирования для защиты от статического электричества, в качестве предохранителей от перегрузок в электросетевом оборудовании, в датчиках температуры и давления [1–7], а также в саморегулирующихся нагревателях [8–12]. Производство последних является актуальным с точки зрения обеспечения безопасности бытовых нагревательных приборов. Саморегуляция мощности нагревателей на основе ЭПКМ связана с появлением у кристаллизующихся полимерных матриц (например, полиолефиновых) эффекта аномально высокого положительного температурного коэффициента электрического сопротивления (ПТК) в температурной области начала их плавления [8–13], в то время как у аморфных ЭПКМ этот эффект практически отсутствует.

Считается, что важным условием для получения ЭПКМ с высокой электропроводностью является равномерное распределения частиц ЭТУ в композите [14, 15]. При этом рост электрического сопротивления при нагревании саморегулирующихся ЭПКМ обычно связывают с увеличением расстояния между частицами и агрегатами ЭТУ в процессе термического расширения при нагревании [16–19]. Однако существуют работы, которые указывают на увеличение электропроводности материалов с неоднородным распределением ЭТУ в кристаллизующейся полимерной фазе, а также в смесях таких полимеров [20–24]. Указанная неоднородность таких ЭПКМ делает систему токопроводящих каналов, сформированную из частиц ЭТУ, менее стабильной при высоких температурах. Эта нестабильность ЭПКМ может приводить к обратимым нарушениям токопроводящих каналов в микрizonaх между плавящимися кристаллическими образованиями [6, 10, 11, 13, 24]. С ростом

температуры увеличивается количество таких зон, электрическое сопротивление нагревателя ускоренно растет, а его мощность резко падает. Цель работы — подтвердить механизм появления в полиолефиновых ЭПКМ эффекта аномально высокого ПТК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали термопластичные полиолефины с различными температурами плавления: стабилизированный кабельный полиэтилен высокой плотности ПЭВП 277-73 (ГОСТ 16338-85¹), полиэтилен низкой плотности ПЭНП 10813-020 (ГОСТ 16337-77²), полипропилен ПП 01050 (ТУ 2211-074-05766563-2015³). В качестве электропроводного наполнителя использовался высокодисперсный ЭТУ марки УМ-76 (ТУ 38-10001-94), предназначенный для использования в ЭПКМ.

Приготовление композиций проводили на лабораторных двухвалковых смесительных вальцах ВК-6 (*Группа компаний «ГРАНАТ»*, Россия) с электрическим обогревом валков при температуре смешения $180 \pm 10^\circ\text{C}$. Порошок УМ-76 добавляли в предварительно подготовленный расплав полиэтилена. После гомогенизации вальцевание продолжали в течение 10 мин. Содержание ЭТУ во всех композициях было одинаковым и составило 20 мас. % (11.7 об. %). Ранее было показано, что это содержание УМ-76 является оптимальным для саморегулирующихся ЭПКМ [9].

Для исследования электрических характеристик композиций из них были отпрессованы образцы под давлением 15.0 МПа при 180°C и охлаждены в пресс-форме до 50°C . Образцы представляли собой пластины длиной $L = 120 \pm 5$ мм, шириной $b = 10 \pm 0.5$ мм и толщиной $\delta = 1.0 \pm 0.05$ мм с запрессованными на концах контактными электродами из обезжиренной латунной сетки Л-80 (ГОСТ 6613-86⁴). Медленное охлаждение гарантировало стабильность структуры свойств образцов. Электрическое сопротивление образцов измеряли с помощью омметра DT9208A (*DELTA Battery*, Китай).

¹ ГОСТ 16338-85. Межгосударственный стандарт. Полиэтилен низкого давления. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2005. [GOST 16338-85. Interstate Standard. Low-pressure polyethylene. Specifications. Moscow: Standartinform; 2005.]

² ГОСТ 16337-77. Межгосударственный стандарт. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2005. [GOST 16337-77. Interstate Standard. High-pressure polyethylene. Specifications. Moscow: Standartinform; 2005.]

³ ТУ 2211-074-05766563-2015. Бален (полипропилен и сополимеры пропилен). Технические условия. <https://polimermsk.ru/image/catalog/product/passport/TU%202211-074-05766563-2015.pdf>. Дата обращения 22.05.2024 г. [TU 2211-074-05766563-2015. Balene (polypropylene and propylene copolymers). Specifications. <https://polimermsk.ru/image/catalog/product/passport/TU%202211-074-05766563-2015.pdf>. Accessed May 22, 2024.]

⁴ ГОСТ 6613-86. Межгосударственный стандарт. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2006. [GOST 6613-86. Interstate Standard. Square meshed woven wire cloths. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

Испытания при повышенных температурах проводили в модифицированной термокамере прибора FWV 633.10 (*Zwick Roell*, Германия) для определения температуры размягчения Вика (ГОСТ 15088-2014⁵) при скорости нагревания $\sim 3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температурный коэффициент электрического сопротивления (ТКС) α (K^{-1}) рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{\Delta\rho}{\rho_0\Delta T}, \quad (1)$$

где $\Delta\rho$ — изменение удельного объемного электрического сопротивления при изменении температуры на ΔT ($^\circ\text{C}$), ρ_0 — удельное объемное электрическое сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{м}$) при нормальных условиях.

Изменение степени кристалличности исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix (*NETZSCH Group*, Германия) со скоростью нагревания $3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Степень кристалличности ($\alpha_{\text{кр}}$) рассчитывали, используя уравнение (2):

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{кр}}}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпия плавления кристаллической фазы образца, рассчитанная с учетом массовой доли ЭТУ ($\text{кДж}/\text{моль}$), $\Delta H_{\text{кр}}$ — энтальпия плавления кристаллической фазы полимера ($\text{кДж}/\text{моль}$).

Дилатометрические и реологические исследования композитов проводили с использованием прибора для определения показателя текучести расплава ИИРТ-АМ (*Альтавир*, Россия) (ГОСТ 11645-2021⁶) и известных методик, описанных ранее [23]. Дилатометрические испытания осуществляли путем регистрации изменения высоты цилиндрических образцов (с точностью ± 0.01 мм) в рабочей камере прибора ИИРТ-АМ. Коэффициент объемного теплового расширения β (K^{-1}) рассчитывали по формуле (3):

$$\beta = \frac{\Delta v}{v_0\Delta T}, \quad (3)$$

где Δv (см^3) — произведение величины смещения штока и площади сечения цилиндрической рабочей камеры прибора при изменении температуры в ней на ΔT ($^\circ\text{C}$), v_0 — объем таблетки в см^3 при нормальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект резкого увеличения электрического сопротивления при повышении температуры является неотъемлемым свойством полимерных саморегулирующихся нагревательных элементов. Особенно ярко данный эффект выражается у кристаллизующихся полиолефинов. Ранее полученные нами [25] зависимости, приведенные на рис. 1, подтверждают это и имеют вид, характерный для саморегулирующихся композиций с ЭТУ.

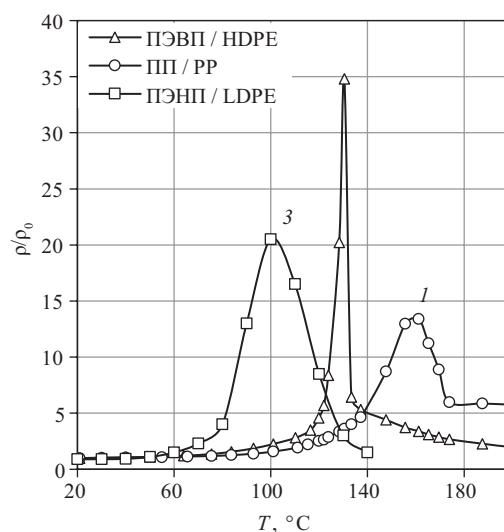


Рис. 1. Влияние температуры T ($^\circ\text{C}$) на приведенные значения удельного объемного электрического сопротивления ρ/ρ_0 ($\text{Ом}\cdot\text{м}/\text{Ом}\cdot\text{м}$) полиолефиновых композиций с ЭТУ:

(1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 1. Effect of temperature T ($^\circ\text{C}$) on the normalized volume electrical resistivity ρ/ρ_0 ($\Omega\cdot\text{m}/\Omega\cdot\text{m}$) of polyolefin composites with electroconductive carbon black (ECB):

(1) polypropylene (PP), (2) high-density polyethylene (HDPE), and (3) low-density polyethylene (LDPE)

Для всех представленных на этом рисунке полиолефинов характерно экстремальное изменение ρ/ρ_0 с повышением температуры. При этом наибольшее значение ρ/ρ_0 при нагревании характерно для ЭПКМ на основе ПЭВП, имеющего степень кристалличности $\alpha_{\text{кр}}$ 70.8% при нормальной температуре. У ПП и ПЭНП степени кристалличности значительно меньше и составляют 48.1% и 41.1% соответственно.

⁵ ГОСТ 15088-2014 (ISO 306:2004). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. М.: Стандартинформ; 2014. [GOST 15088-2014 (ISO 306:2004). Interstate Standard. Plastics. Method for determination of Vicat softening temperature of thermoplastics. Moscow: Standartinform; 2014.]

⁶ ГОСТ 11645-2021. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов. М.: Российский институт стандартизации; 2021. [GOST 11645-2021. Interstate Standard. Plastics. Methods for determination of flow index of thermoplastics melt. Moscow: Russian Institute of Standardization; 2021.]

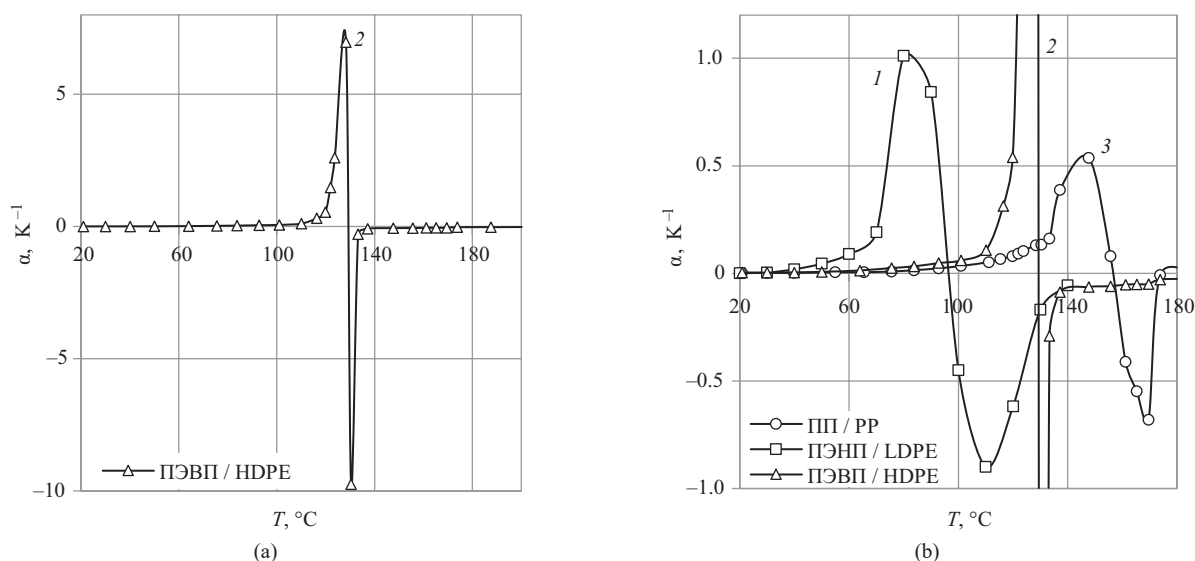


Рис. 2. Влияние температуры T (°C) на величины термических коэффициентов электрического сопротивления α (K⁻¹) полиолефиновых композиций с ЭТУ:
(1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 2. Effect of temperature T (°C) on the thermal coefficients of electrical resistance α (K⁻¹) of polyolefin composites with ECB:
(1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

На основании результатов наших исследований были рассчитаны ТКС (α , K⁻¹) этих ЭПКМ в широком диапазоне температур (рис. 2). Как видно из рис. 2, температуры минимумов ТКС практически совпадают с температурами, соответствующими максимальным значениям ρ/ρ_0 на рис. 1.

На кривых этих зависимостей можно выделить несколько температурных областей, различных по величине и характеру изменения электрического сопротивления. При невысоких температурах сопротивление растет пропорционально росту температуры. Такое изменение связано с объемным тепловым расширением ЭПКМ и характеризуется величиной температурной зоны ТКС. Величины α в K⁻¹ в этой зоне составили: ПЭНП — 0.0033, ПЭВП — 0.0014, ПП — 0.0024. С приближением температуры к температурным областям плавления полимеров рост сопротивления ускоряется экспоненциально (так называемая температурная зона аномального ПТК). На рис. 2b начало этой зоны для полиэтиленов примерно соответствует температуре 60–70°C (что для ПЭВП проявляется при увеличении рисунка), для полипропилена — 110–120°C. Именно в начале зоны ПТК происходит регулирование мощности саморегулирующихся ЭПКМ, связанное с интенсификацией разрушения токопроводящих каналов ЭТУ в них. Дальнейший рост температуры в области плавления полимера приводит к инверсии изменения электрического сопротивления в точке его максимума и проявлению эффекта ОТК. Температурная зона ОТК заканчивается при полном расплавлении полимера

и переходом ЭПКМ в температурную зону объемного теплового расширения расплава. Изменение электрического сопротивления в этой зоне пропорционально изменению температуры и характеризуется величиной зоны ТКС расплава. Из этого следует, что интересующие нас температурные зоны ПТК и ОТК связаны с различными стадиями плавления полимерной матрицы ЭПКМ. Именно ее постепенное плавление вызывает резкое (экстремальное) изменение электрического сопротивления. Важно отметить, что только в температурных зонах ТКС расплава объемное тепловое расширение можно считать основным механизмом влияния температуры на величину электрического сопротивления ЭПКМ. При переходе из температурной зоны ПТК в зону ОТК полимер продолжает постепенно расширяться, т.к. плавление полиолефиновой матрицы продолжается, и доля более плотной кристаллической фазы продолжает уменьшаться. Это подтверждается результатами dilatометрии и ДСК, приведенными ниже.

Для уточнения механизма возникновения ПТК и ОТК было исследовано влияние температуры на степень кристалличности рассматриваемых ЭПКМ при плавлении. Результаты этих исследований приведены на рис. 3. Были оценены величины степеней кристалличности $\alpha_{кр}$ ЭПКМ при температурах, соответствующих максимальным значениям ρ/ρ_0 , при которых наблюдались инверсионные переходы от ПТК к ОТК. Для этого были рассчитаны термические коэффициенты снижения $\alpha_{кр}$ (рис. 3b), аналогичные термическим коэффициентам α и β .

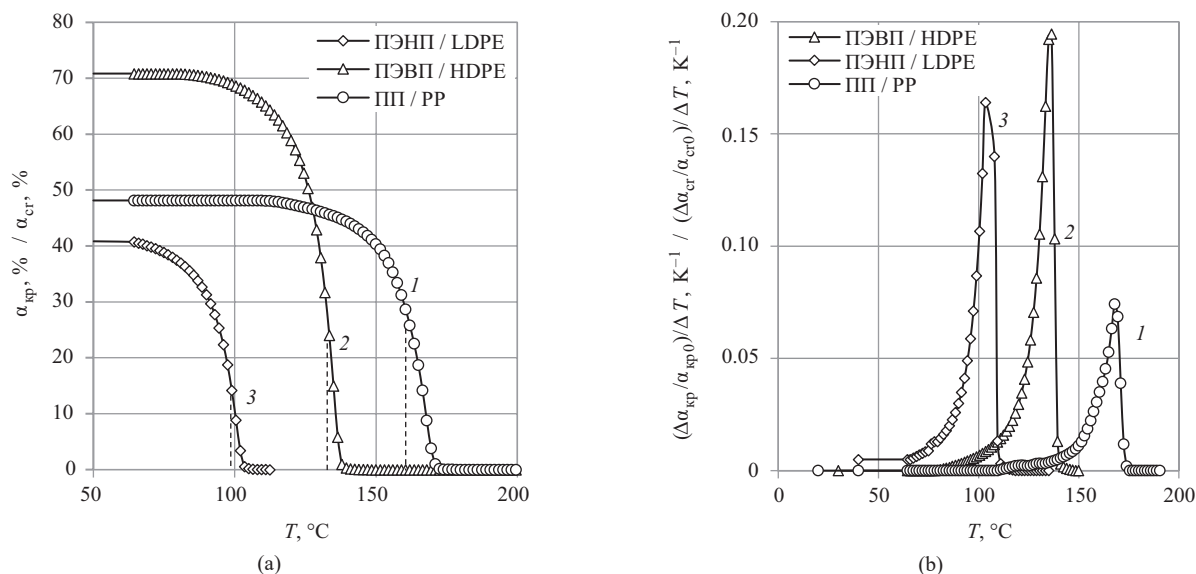


Рис. 3. Влияние температуры T (°C) на величины степеней кристалличности α_{cr} , % (a) и термических коэффициентов изменения α_{cr} , K⁻¹ (b) полиолефиновых композиций с ЭТУ: (1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 3. Effect of temperature T (°C) on (a) the degree of crystallinity α_{cr} (%) and (b) the thermal coefficients of change in α_{cr} (K⁻¹) of polyolefin composites with ECB: (1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

Эти коэффициенты в отличие от электрических коэффициентов α положительны при всех исследованных температурах. Оказалось, что температуры максимальных значений ρ/ρ_0 и температуры максимумов термических коэффициентов изменения α_{cr} на рис. 3b практически совпадают. На рис. 3a их положение отмечено вертикальными штриховыми отрезками.

У кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ инверсия изменения термических коэффициентов электрического сопротивления (переход от ПТК к ОТК) происходит при достижении степени кристалличности 20–25%. Следовательно, при степенях кристалличности менее 20% барьерное сопротивление может не появиться, как и в случае аморфных полимеров. Кроме того, это позволяет предположить, что переход от ПТК к ОТК связан с резким изменением агрегатного состояния ЭПКМ и началом его перехода в вязкотекучее состояние в результате фрагментации кристаллической фазы, сформированной на ранней стадии процесса кристаллизации при высоких температурах. Расплав становится непрерывной фазой. С другой стороны, в температурной зоне ПТК в ЭПКМ сохраняется непрерывная кристаллическая фаза с дискретными включениями расплава, образовавшегося из низкоплавких элементов кристаллической фазы, сформированной при низких температурах на поздней стадии процесса кристаллизации на границах

сферолитов. Даже небольшое снижение степени кристалличности в начальной температурной зоне ПТК (при температурах регулирования мощности саморегулирующегося нагревателя) приводит к значимому разрушению токопроводящих ЭТУ-каналов и многократному росту сопротивления ЭПКМ. Это связано с тем, что саморегулирующиеся ЭПКМ реагируют повышением электрического сопротивления не только на термическое, но и на деформационное воздействие [8, 9, 26, 27]. Поэтому причиной значимого роста сопротивления при этих температурах также может являться появление и увеличение объема микровключений расплава в кристаллическом полимере. При этом сдвиговое деформационное воздействие множества таких расширяющихся микрообъемов передается на кристаллическую фазу. Это вызывает дополнительное сдвиговое разрушение токопроводящих каналов ЭТУ в кристаллической фазе и ускоренный рост электрического сопротивления ЭПКМ в температурной зоне ПТК даже при минимальном изменении степени кристалличности.

В температурной зоне ОТК (в непрерывной фазе расплава), несмотря на продолжение теплового объемного расширения ЭПКМ, этот фактор перестает действовать. Такой ПТК механизм подтверждает слабое проявление эффекта ПТК в ЭПКМ на основе аморфных полимеров [25] и его появление в смесях аморфных и кристаллизующихся полимеров [10, 22].

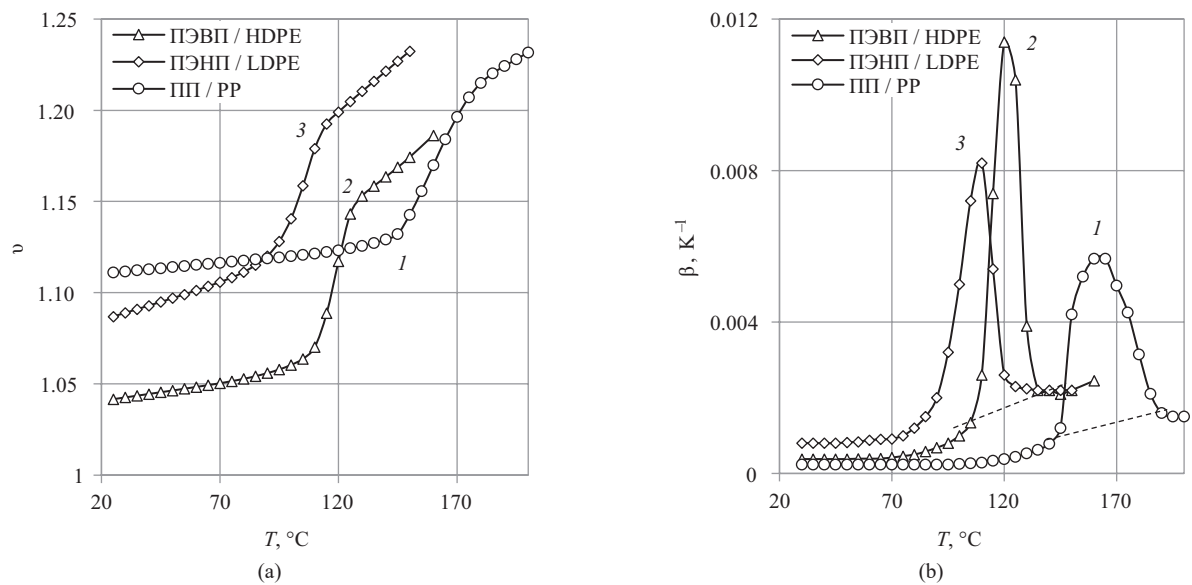


Рис. 4. Влияние температуры T (°C) на изменение удельного объема ν при тепловом расширении (a) и коэффициента объемного термического расширения β , K⁻¹ (b) полиолефиновых композиций с ЭТУ: (1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 4. Effect of temperature T (°C) on the specific volume ν during thermal expansion and (b) the coefficient of volumetric thermal expansion β (K⁻¹) of polyolefin-based composites with ECB: (1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

Именно этим можно также объяснить стабилизацию эффекта ПТК и отсутствие эффекта ОТК у саморегулирующихся ЭПКМ, подвергнутых радиационному [28–32] или химическому сшиванию [8–11, 33] и лишенных возможности перехода в вязкотекучее состояние.

Для подтверждения предполагаемого механизма были проведены dilatометрические испытания исследуемых ЭПКМ. На рис. 4а приведены зависимости изменения их удельного объема ν от температуры при тепловом расширении ЭПКМ $\nu = V/V_0$, где V_0 и V_T — начальное и текущее значения объемов образца при температуре T .

Естественно, что объем всех ЭПКМ увеличивается во всех описанных выше температурных зонах. На кривых рис. 4а температурные зоны, соответствующие ПТК и ОТК, образуют общую зону плавления с ускоренным плавным ростом объема образцов, разделенную двумя зонами с замедленным ростом ТКС. При этом расчетный коэффициент объемного термического расширения на рис. 4б положителен во всей исследованной температурной области, а температурные зоны ТКС расплава являются продолжением зон ТКС твердых ЭПКМ (штриховая линии на рис. 4б). Температуры максимумов значений ρ/ρ_0 на рис. 1 и температуры максимумов на рис. 4б очень близки по величинам. Однако величины коэффициентов объемного термического расширения β более, чем на порядок

ниже величин термических коэффициентов электрического сопротивления α . Это также указывает на то, что объемное расширение не является единственным механизмом аномально высокого ПТК у ЭПКМ (табл. 1).

Таблица 1. Начальные термические коэффициенты электрического сопротивления α и коэффициенты объемного термического расширения β полиолефиновых ЭПКМ

Table 1. Initial thermal coefficients of electrical resistance α and the coefficients of volumetric thermal expansion β of polyolefin-based electrically conductive polymer composite materials (EPCMs)

Полиолефин Polyolefin	ПЭНП LDPE	ПЭВП HDPE	ПП PP
α_0 , K ⁻¹	0.0033	0.0014	0.0024
β_0 , K ⁻¹	0.000195	0.00038	0.00011

Для уточнения особенностей и механизма изменения электрического сопротивления исследуемых ЭПКМ при нагревании полезно определить энергии активации процесса разрушения токопроводящих каналов, образованных частицами ЭТУ, с использованием уравнения Аррениуса [34]. Для этого следует выбрать электрическую характеристику, изменение которой симбатно связано с этим

разрушением. Изменение электрического сопротивления для этого не подходит, так как с уменьшением «числа» токопроводящих каналов оно растет. Однако если заменить электрическое сопротивление на электропроводность ($\sigma/\sigma_0 = \rho_0/\rho$), эту задачу можно решить, т.к. электропроводность должна уменьшаться пропорционально уменьшению этих каналов. На рис. 5 (кривая 1) представлен график зависимости логарифма удельной электропроводности ЭПКМ на основе ПЭВП от обратной температуры (в аррениусовских координатах: $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(1/T, K^{-1})$).

Энергии активации процессов рассчитываются пропорционально тангенсам углов наклона касательных прямых к экспериментально полученным кривым $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(1/T, K^{-1})$. Энергия активации может изменяться на различных участках кривых при изменении механизма процесса разрушения токопроводящих каналов в ЭПКМ.

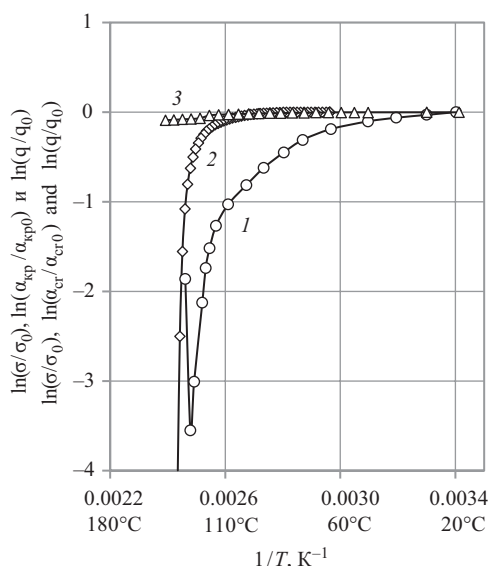


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей приведенных значений электрической проводимости σ/σ_0 , степени кристалличности $\alpha_{кр}/\alpha_{кр0}$ и плотности q/q_0 композиций ПЭВП с ЭТУ:
(1) $\ln(\sigma/\sigma_0)$, (2) $\ln(\alpha_{кр}/\alpha_{кр0})$, (3) $\ln(q/q_0)$

Fig. 5. Comparison of the temperature dependencies of the normalized values of electrical conductivity σ/σ_0 , degree of crystallinity α_{cr}/α_{cr0} , and density q/q_0 of HDPE-based composites with ECB:
(1) $\ln(\sigma/\sigma_0)$, (2) $\ln(\alpha_{cr}/\alpha_{cr0})$, and (3) $\ln(q/q_0)$

На рис. 5 на кривой зависимости электропроводности от температуры (кривая 1) можно выделить несколько участков с различным наклоном, т.е. температурных зон различными энергиями активации: низкотемпературная зона ТКС твердых ЭПКМ с наименьшим углом наклона участка кривой и зона ПТК с увеличивающимся углом наклона. Не используемая

в расчетах температурная зона ОТК представлена одной точкой.

Малый наклон кривой 1 (низкие значения энергии активации изменения электропроводности $E_{эл}$) в зоне ТКС указывает на то, что механизмом снижения проводимости при этих температурах является тепловое движение молекул, вызывающее термическое объемное расширение материала. Увеличение наклона при температуре выше 60°C (рост $E_{эл}$) подтверждает предположение об изменении механизма разрушения токопроводящих каналов в ЭПКМ в начале температурной зоны ПТК. В зоне ОТК электропроводность начинает расти.

Для сравнения на рис. 5 также приведены обработанные аналогичным образом результаты ДСК (кривая 2) и dilatometрии (кривая 3). Снижение степени кристалличности (кривая 2), связанное с разрушением сферолитов при нагревании, должно приводить к разрушению токопроводящих каналов в ЭПКМ. Однако характер кривой 2 заметно отличается от характера проанализированной ранее кривой 1. Степень кристалличности мало изменяется до достижения 110°C. На ней практически отсутствует температурная зона, соответствующая зоне ПТК на кривой 1, и расчет его энергии активации не представляется возможным.

Результаты dilatометрических испытаний представлены на рис. 5 кривой 3. По аналогии с зависимостью σ/σ_0 от $1/T, K^{-1}$, в качестве dilatометрической характеристики, симбатно изменяющейся с величиной σ/σ_0 , была выбрана обратная удельному объему v величина удельной плотности $q/q_0 = 1/v$. Низкие значения энергии активации (малый наклон линии) указывает на то, что объемное тепловое расширение материала не является основной причиной появления аномально высокого ПТК исследуемых ЭПКМ.

На рис. 6 приведены графики температурных зависимостей σ/σ_0 от $1/T, K^{-1}$, всех исследованных полиолефиновых ЭПКМ. На этом рисунке изображены штриховые линии касательных к экспериментально полученным кривым на интересующих нас участках в начале температурных зон ПТК, ответственных за регулирование мощности нагревателей из ЭПКМ при повышении температуры.

Результаты расчета энергий активации $E_{эл}$ этих процессов, протекающих в этих температурных зонах изменения электрической проводимости, представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены определенные в результате реологических исследований значения энергий активации вязкого течения расплавов ($E_{вт}$).

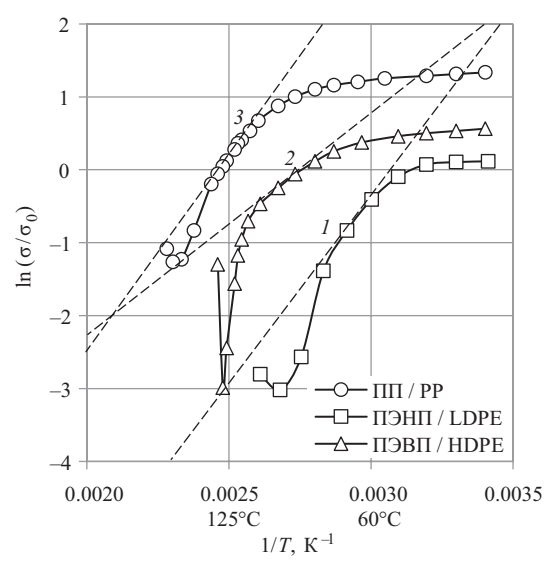


Рис. 6. Влияние температуры ($1/T, K^{-1}$) на величины логарифмов приведенных значений электропроводностей σ/σ_0 полиолефиновых композиций с ЭТУ:
(1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 6. Effect of temperature ($1/T, K^{-1}$) on the logarithms of the normalized values of electrical conductivity σ/σ_0 of polyolefin-based composites with ECB:
(1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

Таблица 2. Расчетные энергии активации процесса разрушения токопроводящих каналов в зоне ПТК $E_{эл}$ и вязкого течения расплавов $E_{вт}$ полиолефиновых ЭПКМ

Table 2. Calculated activation energies E_{el} and E_{vf} of destruction of conductive channels in the PTC zone and viscous flow of melts of polyolefin-based EPCMs

Полиолефин Polyolefin	ПЭНП LDPE	ПЭВП HDPE	ПП PP
$E_{эл}, \text{кДж/моль}$ $E_{el}, \text{kJ/mol}$	41.6	29.3	45.1
$E_{вт}, \text{кДж/моль}$ $E_{vf}, \text{kJ/mol}$	45.5	30.5	45.4

Близость значений $E_{эл}$ и $E_{вт}$ можно считать подтверждением предполагаемого влияния сдвигового воздействия на кристаллическую фазу множества расширяющихся микровключений расплава, появляющихся на ранних стадиях плавления полиолефиновых ЭПКМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование структуры и свойств кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ с ЭТУ. Установлено, что появление у саморегулирующихся нагревателей, изготовленных из кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, способности саморегулирования (появления anomalно высокого ПТК) нельзя объяснить только термическим расширением ЭПКМ. Показано, что в кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ инверсия термических коэффициентов электрического сопротивления (переход от ПТК к ОТК) связана с изменением агрегатного состояния ЭПКМ и началом его перехода в вязкотекучее состояние.

Предложен и обоснован механизм резкого роста электрического сопротивления саморегулирующихся кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, учитывающий дополнительное сдвиговое деформационное воздействие на кристаллическую фазу ЭПКМ множества расширяющихся микрообъемов расплава, возникающих на ранних стадиях процесса плавления при минимальном изменении степени кристалличности.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с программой инициативной научно-исследовательской работы 195-ИТХТ.

Acknowledgments

This work was carried out in accordance with the 195-ITKhT Initiative Research Program.

Вклад авторов

- А.В. Марков** — создание концепции исследования, обработка экспериментальных данных.
- А.Е. Зверев** — проведение экспериментальных исследований, обработка экспериментальных данных.
- В.А. Марков** — корректировка концепции исследования.

Authors' contributions

- A.V. Markov** — creation of the concept of the study, processing the experimental data.
- A.E. Zverev** — conducting the experimental studies, processing the experimental data.
- V.A. Markov** — adjustment of the concept of the study.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рагушина М.Д., Евсеева К.А., Калугина Е.В., Ушакова О.Б. Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами. *Пластические массы*. 2021;(3–4):6–9. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9>
2. Bregman A., Taub A., Michielssen E. Computational design of composite EMI shields through the control of pore morphology. *MRS Communications*. 2018;8(3):1153–1157. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.171>
3. Chen J., Zhu Y., Huang J., Zhang J., Pan D., Zhou J., Ryu J., Umar A., Guo Z. Advances in Responsively Conductive Polymer Composites and Sensing Applications. *Polym. Rev.* 2021;61(1):157–193. <https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1734818>
4. Chen L., Zhang J. Designs of conductive polymer composites with exceptional reproducibility of positive temperature coefficient effect: A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49677. <https://doi.org/10.1002/app.49677>
5. Zhang P., Wang B. Positive temperature coefficient effect and mechanism of compatible LLDPE/HDPE composites doping conductive graphite powders. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018;135(27):46453. <https://doi.org/10.1002/app.46453>
6. Zhang C., Ma C.A., Wang P., Sumita M. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction. *Carbon*. 2005;43(12):2544–2553. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.006>
7. Shen L., Wang F.Q., Yang H., Meng Q.R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. *Polym. Test.* 2011;30(4):442–448. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.007>
8. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние деформирования на электрическое сопротивление композитов на основе полиэтилена и технического углерода. *Конструкции из композиционных материалов*. 2013;4:40–44.
9. Марков А.В., Тарасова К.С., Марков В.А. Влияние релаксационных процессов при деформировании на электрическое сопротивление полипропиленовых композитов с техническим углеродом. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(4):345–351. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-345-351>
10. Марков А.В., Гушин В.А., Марков В.А. Термоэлектрические характеристики электропроводящих композитов на основе смесей кристаллизующихся и аморфных полимеров с техническим углеродом. *Пластические массы*. 2019;(1–2):44–47.
11. Марков А.В., Марков В.А., Чижов А.С. Влияние характеристик полиэтилена на термоэлектрические свойства полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. *Пластические массы*. 2021;(5–6):18–23. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-18-23>
12. Zeng Y., Lu G., Wang H., Du J., Ying Z., Liu C. Positive temperature coefficient thermistors based on carbon nanotube/polymer composites. *Sci. Rep.* 2014;4(1):6684. <https://doi.org/10.1038/srep06684>
13. Luo S., Wong C.P. Study on effect of carbon black on behavior of conductive polymer composites with positive temperature coefficient. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* 2000;23(1):151–156. <https://doi.org/10.1109/6144.833054>
14. Viguera-Santiago E., Hernández-López S., Camacho-López M., Lara-Sanjuan O. Electric anisotropy in high density polyethylene + carbon black composites induced by mechanical deformation. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009;167(1):012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/167/1/012039>

REFERENCES

1. Ragushina M.D., Evseeva K.A., Kalugina E.V., Ushakova O.B. Polymer composite materials with electrically conductive antistatic properties. *Plasticheskie Massy*. 2021;(3–4):6–9 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9>
2. Bregman A., Taub A., Michielssen E. Computational design of composite EMI shields through the control of pore morphology. *MRS Communications*. 2018;8(3):1153–1157. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.171>
3. Chen J., Zhu Y., Huang J., Zhang J., Pan D., Zhou J., Ryu J., Umar A., Guo Z. Advances in Responsively Conductive Polymer Composites and Sensing Applications. *Polym. Rev.* 2021;61(1):157–193. <https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1734818>
4. Chen L., Zhang J. Designs of conductive polymer composites with exceptional reproducibility of positive temperature coefficient effect: A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49677. <https://doi.org/10.1002/app.49677>
5. Zhang P., Wang B. Positive temperature coefficient effect and mechanism of compatible LLDPE/HDPE composites doping conductive graphite powders. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018;135(27):46453. <https://doi.org/10.1002/app.46453>
6. Zhang C., Ma C.A., Wang P., Sumita M. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction. *Carbon*. 2005;43(12):2544–2553. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.006>
7. Shen L., Wang F.Q., Yang H., Meng Q.R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. *Polym. Test.* 2011;30(4):442–448. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.007>
8. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. The effect of deformation on the electrical resistance of composites based on polyethylene and carbon black. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite Materials Constructions*. 2013;4:40–44 (in Russ.).
9. Markov A.V., Tarasova K.S., Markov V.A. Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of carbon black polypropylene composites. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(4):345–351. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-345-351>
10. Markov A.V., Gushchin V.A., Markov V.A. Thermoelectric characteristics of electrically conductive composites based on mixtures of crystallizing and amorphous polymers with technical carbon. *Plasticheskie Massy*. 2019;(1–2):44–47 (in Russ.).
11. Markov A.V., Markov V.A., Chizhov A.S. The influence of the characteristics of polyethylene on thermoelectric properties of their composites with black carbon. *Plasticheskie Massy*. 2021;(5–6):18–23 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-18-23>
12. Zeng Y., Lu G., Wang H., Du J., Ying Z., Liu C. Positive temperature coefficient thermistors based on carbon nanotube/polymer composites. *Sci. Rep.* 2014;4(1):6684. <https://doi.org/10.1038/srep06684>
13. Luo S., Wong C.P. Study on effect of carbon black on behavior of conductive polymer composites with positive temperature coefficient. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* 2000;23(1):151–156. <https://doi.org/10.1109/6144.833054>
14. Viguera-Santiago E., Hernández-López S., Camacho-López M., Lara-Sanjuan O. Electric anisotropy in high density polyethylene + carbon black composites induced by mechanical deformation. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009;167(1):012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/167/1/012039>

15. Chen Y., Song Y., Zhou J., Zheng Q. Effect of uniaxial pressure on conduction behavior of carbon black filled poly(methyl vinyl siloxane) composites. *Chinese Sci. Bull.* 2005;50: 101–107. <https://doi.org/10.1007/BF02897510>
16. De Focatiis D.S.A., Hull D., Sánchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications. *Plastics, Rubber and Composites.* 2012;41(7):301–309. <https://doi.org/10.1179/1743289812Y.0000000022>
17. Lee G.J., Suh K.D., Im S.S. Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite. *Polym. Eng. Sci.* 1998;38(3):471–477. <https://doi.org/10.1002/pen.10209>
18. Choi H.J., Kim M.S., Ahn D., Yeo S.Y., Lee S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Sci. Rep.* 2019;9(1):6338. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1>
19. Tang H., Chen X., Luo Y. Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites. *Eur. Polym. J.* 1997;33(8):1383–1386. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00221-2)
20. Brigandi P.J., Cogen J.M., Pearson R.A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. *Polym. Eng. Sci.* 2014;54(1):1–16. <https://doi.org/10.1002/PEN.23530>
21. Заикин А.Е., Жаринова Е.А., Бикмуллин Р.С. Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2007;49(3):499–509.
22. Марков А.В., Чижов Д.С. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(2):60–69. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69>
23. Zhou P., Yu W., Zhou C., Liu F., Hou L., Wang J. Morphology and electrical properties of carbon black filled LLDPE/EMA composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007;103(1):487–492. <https://doi.org/10.1002/app.25020>
24. Bao Y., Xu L., Pang H., Yan D.X., Chen C., Zhang W.Q., Tang J.H., Li Z.M. Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures. *J. Mater. Sci.* 2013;48:4892–4898. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7269-x>
25. Юркин А.А., Харламова К.И., Абрамушкина О.И., Суриков П.В. *Технология переработки пластических масс: учебно-методическое пособие.* М.: РТУ МИРЭА; 2023. 95 с. ISBN 978-5-7339-1995-9
26. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние кристаллизации полимеров на электрическое сопротивление их композиций с техническим углеродом. *Конструкции из композиционных материалов.* 2013;3:35–40.
27. Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sens. Actuators A: Phys.* 2004;110(1–3): 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2003.08.006>
28. Starý Z., Krüchel J., Schubert D., Münstedt H. Behavior of Conductive Particle Networks in Polymer Melts under Deformation. *AIP Conf. Proc.* 2011;1375:232–239. <https://doi.org/10.1063/1.3604483>
29. Xie H., Dong L., Sun J. Influence of radiation structures on positive-temperature-coefficient and negative-temperature-coefficient effects of irradiated low-density polyethylene/carbon black composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005;95(3): 700–704. <https://doi.org/10.1002/app.21220>
30. Yi X.S., Zhang J.F., Zheng Q., Pan Y. Influence of irradiation conditions on the electrical behavior of polyethylene carbon black conductive composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000;77(3):494–499. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000718\)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K)
15. Chen Y., Song Y., Zhou J., Zheng Q. Effect of uniaxial pressure on conduction behavior of carbon black filled poly(methyl vinyl siloxane) composites. *Chinese Sci. Bull.* 2005;50: 101–107. <https://doi.org/10.1007/BF02897510>
16. De Focatiis D.S.A., Hull D., Sánchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications. *Plastics, Rubber and Composites.* 2012;41(7):301–309. <https://doi.org/10.1179/1743289812Y.0000000022>
17. Lee G.J., Suh K.D., Im S.S. Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite. *Polym. Eng. Sci.* 1998;38(3):471–477. <https://doi.org/10.1002/pen.10209>
18. Choi H.J., Kim M.S., Ahn D., Yeo S.Y., Lee S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Sci. Rep.* 2019;9(1):6338. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1>
19. Tang H., Chen X., Luo Y. Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites. *Eur. Polym. J.* 1997;33(8):1383–1386. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00221-2)
20. Brigandi P.J., Cogen J.M., Pearson R.A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. *Polym. Eng. Sci.* 2014;54(1):1–16. <https://doi.org/10.1002/PEN.23530>
21. Zaikin A.E., Bikhmullin R.S., Zharinova E.A. Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases. *Polym. Sci. Ser. A.* 2007;49(3):328–336. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07030145>
22. [Original Russian Text: Zaikin A.E., Zharinova E.A., Bikhmullin R.S. Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A.* 2007;49(3):499–509 (in Russ.).]
22. Markov A.V., Chizhov A.S. Self-regulating electrically conductive materials based on polyethylene compositions with UHMWPE and carbon black. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(2):60–69. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69>
23. Zhou P., Yu W., Zhou C., Liu F., Hou L., Wang J. Morphology and electrical properties of carbon black filled LLDPE/EMA composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007;103(1):487–492. <https://doi.org/10.1002/app.25020>
24. Bao Y., Xu L., Pang H., Yan D.X., Chen C., Zhang W.Q., Tang J.H., Li Z.M. Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures. *J. Mater. Sci.* 2013;48:4892–4898. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7269-x>
25. Yurkin A.A., Kharlamova K.I., Abramushkina O.I., Surikov P.V. *Tekhnologiya pererabotki plasticheskikh mass (Plastic Processing Technology: educational manual).* Moscow: RTU MIREA; 2023. 95 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7339-1995-9
26. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. The effect of polymer crystallization on the electrical resistance of their compositions with carbon black. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite Materials Constructions.* 2013;3:35–40 (in Russ.).
27. Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sens. Actuators A: Phys.* 2004;110(1–3): 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2003.08.006>
28. Starý Z., Krüchel J., Schubert D., Münstedt H. Behavior of Conductive Particle Networks in Polymer Melts under Deformation. *AIP Conf. Proc.* 2011;1375:232–239. <https://doi.org/10.1063/1.3604483>
29. Xie H., Dong L., Sun J. Influence of radiation structures on positive-temperature-coefficient and negative-temperature-coefficient effects of irradiated low-density polyethylene/carbon black composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005;95(3): 700–704. <https://doi.org/10.1002/app.21220>

31. Lee G.J., Han M.G., Chung S.Ch., Suh K.D., Im S.S. Effect of crosslinking on the positive temperature coefficient stability of carbon black-filled HDPE/ethylene-ethylacrylate copolymer blend system. *Polym. Eng. Sci.* 2002;42(8):1740–1747. <https://doi.org/10.1002/PEN.11067>
32. Xie H., Deng P., Dong L., Sun J. LDPE/Carbon black conductive composites: Influence of radiation crosslinking on PTC and NTC properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002;85(13):2742–2749. <https://doi.org/10.1002/app.10720>
33. Seo M.K., Rhee K.Y., Park S.J. Influence of electro-beam irradiation on PTC/NTC behaviors of carbon blacks/HDPE conducting polymer composites. *Curr. Appl. Phys.* 2011;11(3):428–433. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.013>
34. 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):21–24.
30. Yi X.S., Zhang J.F., Zheng Q., Pan Y. Influence of irradiation conditions on the electrical behavior of polyethylene carbon black conductive composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000;77(3):494–499. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000718\)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K)
31. Lee G.J., Han M.G., Chung S.Ch., Suh K.D., Im S.S. Effect of crosslinking on the positive temperature coefficient stability of carbon black-filled HDPE/ethylene-ethylacrylate copolymer blend system. *Polym. Eng. Sci.* 2002;42(8):1740–1747. <https://doi.org/10.1002/PEN.11067>
32. Xie H., Deng P., Dong L., Sun J. LDPE/Carbon black conductive composites: Influence of radiation crosslinking on PTC and NTC properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002;85(13):2742–2749. <https://doi.org/10.1002/app.10720>
33. Seo M.K., Rhee K.Y., Park S.J. Influence of electro-beam irradiation on PTC/NTC behaviors of carbon blacks/HDPE conducting polymer composites. *Curr. Appl. Phys.* 2011;11(3):428–433. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.013>
34. 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*. 2013;(10):21–24 (in Russ.).

Об авторах

Марков Анатолий Викторович, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: markovan@bk.ru. Scopus Author ID 57222377754, SPIN-код РИНЦ 1127-9590, <https://orcid.org/0000-0001-7952-7419>

Зверев Александр Евгеньевич, аспирант кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: azmonst@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 3609-8535, <https://orcid.org/0009-0004-4418-5825>

Марков Василий Анатольевич, к.т.н., ведущий инженер-программист, ООО «Белл Интегратор Инноваций» (119192, Россия, Москва, Раменский бульвар, д. 1, ИНТЦ МГУ «Воробьевы горы», кластер «Ломоносов»). E-mail: markov.vasily@mail.ru. Scopus Author ID 57189505018, <https://orcid.org/0000-0002-5768-9107>

About the authors

Anatoly V. Markov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: markovan@bk.ru. Scopus Author ID 57222377754, RSCI SPIN-code 1127-9590, <https://orcid.org/0000-0001-7952-7419>

Alexander E. Zverev, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: azmonst@gmail.com. RSCI SPIN-code 3609-8535, <https://orcid.org/0009-0004-4418-5825>

Vasily A. Markov, Cand. Sci. (Eng.), Lead Software Engineer, Bell Integrator Innovations (1, Ramenskii bul., INTTs MGU Vorob'evy Gory, Lomonosov klaster, Moscow, 119192, Russia). E-mail: markov.vasily@mail.ru. Scopus Author ID 57189505018, <https://orcid.org/0000-0002-5768-9107>