

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ УГЛЕРОДА К ПОЛИЭТИЛЕНУ В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНО-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА

О. М. Денисова¹, К. М. Боронин², Т. В. Ларин³

^{1,3} Пензенский государственный университет, Пенза, Россия
^{1,2} Научно-исследовательский институт электронно-механических приборов, Пенза, Россия
¹ denisovaolga555@gmail.com, ^{2,3} timofeilarin@mail.ru

Аннотация. *Актуальность и цели.* Цель исследования заключается в обнаружении зависимости процентного соотношения полиэтилена к углероду, технического углерода двух марок друг к другу и влияние этого соотношения на результаты сопротивления и стабильность образцов. Тема является актуальной, так как в последнее время происходит быстрое развитие энергетики, микроэлектроники, науки, а разработка самовосстанавливающихся предохранителей возможна на основе систематических исследований электрофизических свойств композитных материалов. *Материалы и методы.* Резистивный элемент композиционных резисторов представляет собой гетерогенную систему, состоящую из нескольких фаз: технический углерод, полиэтилен и добавки. *Результаты.* Представлены результаты исследования полимерно-углеродных композитов на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода двух марок. Установлена зависимость процентного содержания полиэтилена к техническому углероду на изменения сопротивления композитного материала. Результаты исследований подтверждаются экспериментальными данными. *Выводы.* В результате исследования выявлено влияние увеличения концентрации полиэтилена на повышение сопротивления, а также влияние увеличения концентрации низкоомного технического углерода марки УТВО25 к высокоомному техническому углероду УТВО31 на стабильность показателей образцов без большого разброса сопротивлений.

Ключевые слова: полимерно-углеродный композит, полиэтилен, углерод технический, электропроводность, сопротивление

Для цитирования: Денисова О. М., Боронин К. М., Ларин Т. В. Исследование зависимости процентного содержания различных типов углерода к полиэтилену в составе полимерно-углеродного композита // Надежность и качество сложных систем. 2021. № 2. С. 92–98. doi:10.21685/2307-4205-2021-2-9

STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE PERCENTAGE OF DIFFERENT TYPES OF CARBON TO POLYETHYLENE IN THE COMPOSITION OF A POLYMER-CARBON COMPOSITE

O.M. Denisova¹, K.M. Boronin², T.V. Larin³

^{1,3} Penza State University, Penza, Russia
^{1,2} Scientific and Research Institute of Electronic Mechanic Instruments, Penza, Russia
¹ denisovaolga555@gmail.com, ^{2,3} timofeilarin@mail.ru

Abstract. *Background.* The aim of the study is to discover the dependence of the percentage ratio of polyethylene to carbon, carbon black of two grades to each other and the effect of this ratio on the results of resistance and stability of samples. The topic is relevant, since recently there has been a rapid development of power engineering, microelectronics, science, and the development of self-healing fuses is possible on the basis of systematic studies of the electrophysical properties of composite materials. *Materials and methods.* The resistor element of composite resistors is a heterogeneous system consisting of several phases: carbon black, polyethylene, and additives. *Results and conclusions.* The results of the study of polymer-carbon composites based on high density polyethylene and two grades of carbon black are presented. The dependence of the percentage of polyethylene to carbon black on changes in the resistance of the composite material has been established. The research results are confirmed by experimental data. *Conclusions.* As a result of the study, the influence of an increase in the concentration of polyethylene on an increase in resistance was revealed, as well as the effect of an increase in the concentration of low-resistance carbon black of the UTVO25 grade to high-resistance carbon black UTVO31 on the stability of the characteristics of samples without a large spread of resistances.

Keywords: polymer-carbon composite, polyethylene, technical carbon, electrical conductivity, resistance

For citation: Denisova O.M., Boronin K.M., Larin T.V. Study of the dependence of the percentage of different types of carbon to polyethylene in the composition of a polymer-carbon composite. *Nadezhnost' i kachestvo slozhnykh sistem = Reliability and quality of complex systems*. 2021;2:92–98. (In Russ.). doi:10.21685/2307-4205-2021-2-9

Введение

В связи с быстрым развитием современной радиоэлектроники номенклатура резисторов непрерывно расширяется, и поэтому возникла потребность в разработке принципиально новых видов резисторов, в том числе предохранителей.

Резисторы – наиболее широко используемый в электронике пассивный элемент. Функция резистора – регулирование и распределение электрической энергии между элементами схем и электрическими цепями. В зависимости от материала, применяемого в резистивном элементе, резисторы разделяются на следующие группы (рис. 1):

- проволочные с резистивным элементом, выполненным из волоченой или литой проволоки с высоким удельным сопротивлением;
- непроволочные;
- металлофольговые с резистивным элементом, выполненным из фольги определенной конфигурации, нанесенной на изоляционное основание.



Рис. 1. Классификация резисторов по материалу резистивного элемента

Предохранитель – коммутационный электрический компонент, предназначенный для отключения защищаемой цепи размыканием или разрушением специально предусмотренных для этого токоведущих частей под действием тока, превышающего определенное значение. В предохранителях с плавким слоем при превышении тока свыше номинального происходит разрушение токопроводящего элемента предохранителя (расплавление, испарение), традиционно этот процесс называют «перегоранием» или «сгоранием» предохранителя. В слаботочных низковольтных цепях применяются самовосстанавливающиеся предохранители.

Самовосстанавливающиеся предохранители (СВП) относятся к композиционным резисторам. Композиционные резисторы представлены нескольких видов: пленочные и объемные. Их резистивный элемент представляет собой гетерогенную систему из нескольких фаз, получаемую путем механического смешивания проводящего компонента, например технического углерода, с органическими или неорганическими связующими (фенольными и эфирными смолами), наполнителя и добавками.

Полимерные СВП, на основе полимера с включенными углеродными наночастицами, являются резисторами из полимерно-углеродного композитного материала, обладающего гетероструктурой.

Проводимость композитных материалов определяется двумя механизмами: туннелированием между проводящими частицами в изолирующей фазе и протеканием (перколяцией) в непрерывной

сети проводящих частиц. При обычной температуре электрическая проводимость протекает через пористую структуру композита и зависит от свойств проводящего углеродного кластера и проводящих цепочек. При увеличении тока выше порогового в результате внутренней теплогенерации температура материала возрастает более 100 °С, что приводит к разрыву проводящих цепочек внутри полимерного композита. Перед разрушением композитов при высокой температуре энергетические барьеры между отдельными кристаллитами могут вносить заметные изменения в макроскопическую проводимость образца [1].

В результате плавления кристаллических частиц полимера для материалов с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) объем частиц полимерного материала увеличивается, что приводит к разрушению перколяционного кластера и резкому увеличению сопротивления элемента (примерно на 5–6 порядков выше номинального сопротивления), что равносильно размыканию цепи. В момент снятия приложенного напряжения элемент автоматически переключается в исходное низкоомное состояние («самовосстанавливается»). Значение сопротивления предохранителя в проводящем состоянии составляет доли Ом, время срабатывания зависит от тока нагрузки и составляет 0,1–15 с, причем, чем больше ток, тем быстрее «срабатывает» предохранитель [2].

Одними из главных преимуществ полимерных СВП являются: малые массогабаритные размеры, устойчивость к механическим и ударным нагрузкам и вибрациям. Такие предохранители, имеющие положительный ТКС, могут выдерживать до 100 переключений без замены.

Разработка СВП может проводиться только при постоянных исследованиях и изучении электрофизических свойств композитных материалов, определении оптимальной структуры как полимерных цепей, так и углеродных частиц для обеспечения эффекта «переключения» материала при повышении температуры или значения тока выше порогового.

Важная характеристика СВП – величина позисторного эффекта, т.е. при превышении определенного порога воздействия происходит резкое возрастание электросопротивления.

Для формирования структуры (морфологии) полимер-углеродных материалов существует и применяется подход получения материалов на основе полимер-углеродов с требуемыми параметрами за счет подбора известных или получения новых типов исходных материалов, подбора комбинации их процентного соотношения [3, 4].

В работе исследуется зависимость сопротивления полимерно-углеродного композита (КПУ) от различного процентного соотношения технического углерода высокого сопротивления и низкого сопротивления к полиэтилену.

Такая задача является актуальной как для развития энергетики, микроэлектроники, науки, так и для улучшения технологий получения полимер-углеродных материалов для создания эффективных СВП, что в результате способствует повышению надежности изделий приборостроения.

Одним из важных элементов предохранителя является проводящий КПУ, который отформован в тонкий лист с нанесенными электродами на обеих плоскостях (рис. 2) [5].

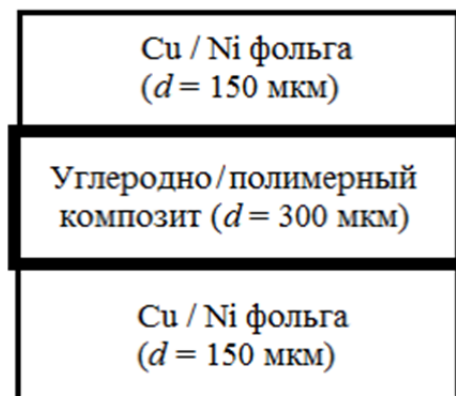


Рис. 2. Структура СВП в поперечном сечении

Полимерно-углеродный композит состоит из кристаллических гранул полимера, непроводящих электрический ток, и распределенных в нем наноразмерных частиц углерода, проводящих электрический ток, организующих кластер. Равномерное распределение потенциала по всей площади поверхности КПУ гарантируют электроды.

Одной из главных технологических проблем при создании СВП является процесс растворения и смешивания наночастиц углерода и полимера при создании КПУ в концентрации, необходимой для реализации перколяционной проводимости [6–8]. Для получения материала с высоким нелинейным ТКС находится оптимальное соотношение полимер/углерод, отталкиваясь от исходной марки полимера. Для электрофизических свойств СВП особенным свойством является наличие пороговой температуры, при достижении которой наблюдается логарифмический вид зависимости сопротивления от температуры и изменения сопротивления практически скачкообразного вида из проводящего в непроводящее состояние. Сопротивление СВП практически не изменяется при нагревании до пороговой температуры.

Существует три основных технологии изготовления полимеров:

- расплавная;
- порошковая;
- растворная.

Экспериментальная часть

В работе КПУ изготавливались по порошковой технологии. Такая технология обеспечивает дозирование углерода и перемешивание его с полимером до получения гомогенной смеси в сухом виде.

Основные стадии:

- измельчение кристаллического полимера до ультрадисперсного состояния;
- добавление ультрадисперсного углерода;
- перемешивание в сухом виде, гомогенизирование сухой смеси;
- добавление других полимеров и мономеров, антиоксидантов;
- горячее прессование при 160–180 °С (10–20 мин) в пластину 0,30 мм между контактов;
- сшивка, старение полимера, облучение пластины пучком электронов (энергия ~ 2–3 МэВ, при токе 180–250 мА) или рентгеновским излучением; возможна также химическая сшивка с использованием пероксосульфата калия;
- электрические измерения необходимо отжигать 30–60 ч при температуре 40–70 °С и при напряжении 1–3 В.

Исходные материалы:

- полиэтилен низкого давления, высокой плотности 930–970 кг/м³; показатель текучести расплава при 190 °С и нагрузке 2,16 кг/10 мин; устойчив к термоокислительному разложению (деструкции) во время термической переработки; стойкость к растрескиванию – не менее 30 ч;
- углерод УТВО31 – полуактивный, получаемый при термоокислительном разложении природного газа в чистом виде или с добавками жидкого углеводородного сырья, с низким показателем дисперсности и низким показателем структурности;
- углерод УТНО25 – печной, полуактивный, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, с низким показателем дисперсности и высоким показателем структурности;
- примеси: акриловая кислота, метил акрилат, этилен-бутил акрилат, фтор-этилен и др.; антиоксидант, чтобы предотвратить окисление в области контактов;
- материалы контактов: фольга медная, покрытая никелем и т.д.

Для исследования зависимости процентного содержания различных типов углерода к полиэтилену в составе полимерно-углеродного композита были взяты полимер марок (ПЭВП21 и ПЭНП704) и углерод марок УТВО31 (высокоомный) и УТНО25 (низкоомный) и изготовлены несколько партий КПУ в различном соотношении исходных компонентов.

Результаты и их обсуждение

Для исследования параметров сопротивления от процентного соотношения полиэтилена к техническому углероду были написаны разные составы. Для КПУ1 было взято 49 % полиэтилена к 51 % углерода, для следующих композитов соотношение менялось, становилось больше полиэтилена и меньше углерода, и уже в составе КПУ4 доля полиэтилена составила 54 % к 46 % углерода. Стоит отметить, что во всех четырех партиях было разное соотношение технического углерода двух

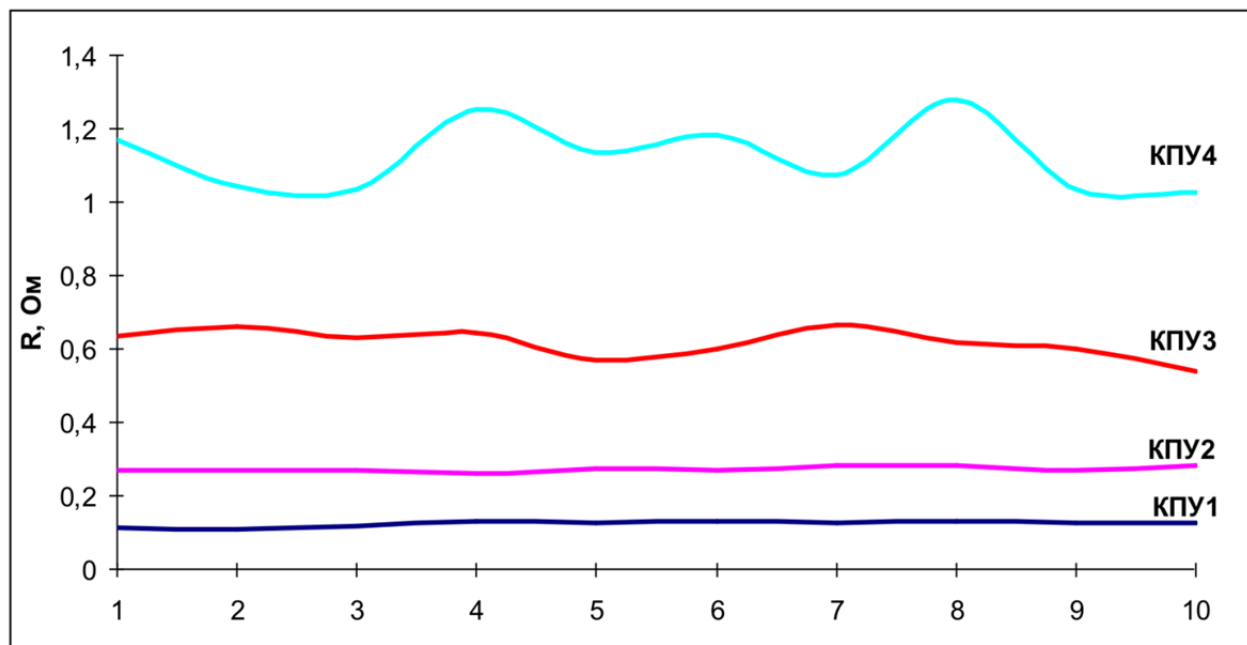
марок УТНО25 и УТВО31 друг к другу. В КПУ1 углерода марки УТНО25 приблизительно в два раза больше, чем марки УТВО31, а соотношение углеродов в КПУ4 обратное, углерода марки УТВО31 в два раза больше, чем УТНО25.

В результате написания составов с разным процентным соотношением углерода и полиэтилена и изготовления партий КПУ были получены результаты сопротивлений для каждой партии (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1

Результаты сопротивлений для партий КПУ с разным процентным соотношением углерода и полиэтилена

Наименование	Сопротивление, Ом									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КПУ1	0,112	0,109	0,116	0,130	0,125	0,130	0,127	0,129	0,125	0,124
КПУ2	0,268	0,268	0,271	0,263	0,272	0,269	0,283	0,284	0,270	0,284
КПУ3	0,633	0,662	0,630	0,642	0,568	0,600	0,665	0,617	0,602	0,539
КПУ4	1,169	1,044	1,035	1,253	1,135	1,182	1,074	1,277	1,035	1,028



Наименование	КПУ1, %	КПУ2, %	КПУ3, %	КПУ4, %
Углерод	51	48,5	47	46
Полиэтилен	49	51,5	53	54

Рис. 3. График зависимости сопротивления КПУ от процентного соотношения углерода и полиэтилена

Из представленных результатов в табл. 1 видно, что сопротивление КПУ1 значительно ниже сопротивлений КПУ4. Такое различие сопротивлений обусловлено тем, что в составе КПУ1 содержится меньше полиэтилена, чем в КПУ4, соответственно, больше технического углерода. Соотношение двух марок технического углерода также может варьироваться для изменения сопротивления в большую или меньшую сторону. Так, в КПУ1 содержится больше низкоомного углерода (УТНО25) и меньше высокоомного (УТВО31), в КПУ4 процентное содержание технического углерода рассчитано так, что берется больше высокоомного и меньше низкоомного углерода практически в таких же пропорциях.

Из рис. 1 видно, что при большем добавлении технического углерода марки УТВО31 значения сопротивления полимерно-углеродного композита становятся более стабильными, наблюдается меньший разброс (нет скачков) между образцами.

Заключение

В работе были изготовлены КПУ разные по составу и получены значения сопротивлений электропроводности. Установлено, что изменение процентного соотношения полиэтилена к техническому углероду в составе КПУ приводит к изменению его номинального сопротивления, а изменение соотношения низкоомного и высокоомного технического углерода друг к другу к стабильности значений сопротивления.

Рассмотрение полученных результатов позволило сделать вывод, что для изготовления (производства) высокоточных прецизионных резисторов необходимо контролировать процентное содержание технического углерода низкого сопротивления марки УТНО25 к техническому углероду высокого сопротивления марки УТВО31, а также содержание полиэтилена к углероду в пропорциональном соотношении друг к другу.

Список литературы

1. Каминская Т. П., Подшибякин С. В. Сшивка полимерно-углеродных композитов для самовосстанавливающихся предохранителей // Труды Международного симпозиума Надежность и качество. 2008. Т. 2. С. 143–144.
2. Недорезов В. Г., Подшибякин С. В., Каминская Т. П. [и др.]. Исследование и разработка самовосстанавливающихся предохранителей на фазовом переходе // Материалы, изделия и технологии пассивной электроники : труды Междунар. конф. Пенза, 2007. С. 83–90.
3. Баженов С. Л., Берлин А. А., Кульков А. А., Ошмян В. Г. Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный : Интеллект, 2010. С. 352.
4. Шевченко В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. М. : Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. С. 99.
5. Домкин К. И. Технология производства самовосстанавливающихся предохранителей с высоким позисторным эффектом на основе полимерных материалов : дис. ... канд. техн. наук. Пенза, 2016. С. 119.
6. Патент 2127742 Российская Федерация. Способ обработки полиэтилена / Коршунов А. Б., Зезин Ю. П., Кустиков О. Т., Гаськов А. М., Голубцов И. В., Шестериков С. А. № 96106966/04 ; заявл. 08.04.1996 ; опубл. 20.03.1999.
7. Патент 2128194 Российская Федерация. Способ обработки полимерных материалов / Коршунов А. Б., Зезин Ю. П., Кустиков О. Т., Гаськов А. М., Голубцов И. В., Шестериков С. А. № 96106965/04; заявл. 08.04.1996 ; опубл. 27.03.1999.
8. US Patent Application 20120038079. Method for preparing an electrically conducting article / Perrier O., Rocle D., Delacourt G., Galiano H., Mazabraud P., Descarsin D. Declared 29.01.2010 ; Published 16.02.2012.

References

1. Kaminskaya T.P., Podshibyakin S.V. Crosslinking of polymer-carbon composites for self-healing fuses. *Trudy Mezhdunarodnogo simpoziuma Nadezhnost' i kachestvo = Proceedings of the International Symposium Reliability and Quality*. 2008;2:143–144. (In Russ.)
2. Nedorezov V.G., Podshibyakin S.V., Kaminskaya T.P. [et al.]. Research and development of self-repairing fuses at the phase transition. *Materials, izdeliya i tekhnologii passivnoy elektroniki: trudy Mezhdunar. konf. = Materials, products and technologies of passive electronics : proceedings of the International conf.* Penza, 2007:83–90. (In Russ.)
3. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmyan V.G. *Polimernye kompozitsionnye materialy = Polymer composite materials*. Dolgoprudnyy: Intellekt, 2010:352. (In Russ.)
4. Shevchenko V.G. *Osnovy fiziki polimernykh kompozitsionnykh materialov = Fundamentals of physics of polymer composite materials*. Moscow: Izd-vo MGU im. M.V. Lomonosova, 2010 99. (In Russ.)
5. Domkin K.I. Technology of production of self-healing fuses with a high posistor effect based on polymer materials. PhD dissertation. Penza, 2016:119. (In Russ.)
6. Patent 2127742 Russian Federation. *Sposob obrabotki polietilena = Patent 2127742. russian federation. Method of processing polyethylene*. Korshunov A.B., Zezin Yu.P., Kustikov O.T., Gas'kov A.M., Golubtsov I.V., Shesterikov S.A. No. 96106966/04; appl. 08.04.1996; publ. 20.03.1999. (In Russ.)
7. Patent 2128194 Russian Federation. *Sposob obrabotki polimernykh materialov = Patent 2128194. russian federation. Method of processing polymer materials*. Korshunov A.B., Zezin Yu.P., Kustikov O.T., Gas'kov A.M., Golubtsov I.V., Shesterikov S.A. No. 96106965/04; appl. 08.04.1996; publ. 27.03.1999. (In Russ.)
8. US Patent Application 20120038079. *Method for preparing an electrically conducting article*. Perrier O., Rocle D., Delacourt G., Galiano H., Mazabraud P., Descarsin D. Declared 29.01.2010; Published 16.02.2012.

Информация об авторах / Information about the authors

Ольга Михайловна Денисова

магистрант,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40);
инженер-технолог,
Научно-исследовательский институт
электронно-механических приборов
(Россия, г. Пенза, ул. Каракозова, 44)
E-mail: denisovaolga555@gmail.com

Olga M. Denisova

Master degree student,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia);
Process engineer,
Scientific and Research Institute
of Electronic Mechanic Instruments
(44 Karakozova street, Penza, Russia)

Кирилл Михайлович Боронин

начальник экспериментально-производственного
отдела,
Научно-исследовательский институт
электронно-механических приборов
(Россия, г. Пенза, ул. Каракозова, 44)
E-mail: timofeilarin@mail.ru

Kirill M. Boronin

Head of Experimental Production Department,
Scientific and Research Institute
of Electronic Mechanic Instruments
(44 Karakozova street, Penza, Russia)

Тимофей Владимирович Ларин

магистрант,
Пензенский государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)
E-mail: timofeilarin@mail.ru

Timofey V. Larin

Master degree student,
Penza State University
(40 Krasnaya street, Penza, Russia)

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

Поступила в редакцию/Received 17.05.2021

Поступила после рецензирования/Revised 28.05.2021

Принята к публикации/Accepted 01.06.2021