УДК 678.046.2:537.311

Влияние характеристик полиэтилена на термоэлектрические свойства полиэтиленовых композитов с техническим углеродом

The influence of the characteristics of polyethylene on thermoelectric properties of their composites with black carbon

А.В. МАРКОВ, В.А. МАРКОВ, А.С. ЧИЖОВ

A.V. MARKOV, V.A. MARKOV, A.S. CHIZHOV

ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

markov@mirea.ru

Работа посвящена изучению влияния характеристик (текучести расплава и плотности) различных марок полиэтиленов на величину электрического сопротивления полиэтиленовых композитов с техническим углеродом при нормальной и повышенных температурах. Подобные полиэтиленовые композиты характеризуются аномально высокими величинами положительного температурного коэффициента электрического сопротивления в температурной области плавления полиэтиленовой матрицы. Это обуславливает появление у вышеупомянутых нагревателей эффекта саморегулирования мощности (саморегулирующиеся полимерные нагреватели). Установлено, что содержание технического углерода, обеспечивающее устойчивый и четкий эффект саморегулирования таких нагревателей, находится в концентрационной области, приближающейся к области второго концентрационно-структурного перколяционного перехода, который для всех исследованных полиэтиленовых композитов составил приблизительно 12,5 об.% технического углерода. На интенсивность роста электрического сопротивления при этих содержаниях технического углерода влияет степень кристалличности полиэтиленовой матрицы композитов.

Ключевые слова: электропроводящий полиэтилен, технический углерод, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, перколяционный переход, саморегулирующиеся полимерные нагреватели

The work is devoted to the study of the effect of characteristics (melt flow and density) of various grades of polyethylene on the electrical resistance of polyethylene composites with carbon black at normal and elevated temperatures. Such polyethylene composites are characterized by abnormally high values of the positive temperature coefficient of electrical resistance in the melting temperature range of the polyethylene matrix. This causes the effect of power self-regulation of such heaters (self-regulating polymer heaters). It has been established that the content of carbon black, which provides a stable and clear effect of self-regulation of such heaters, is located in a concentration region approaching the region of the second concentration-structural percolation transition, which for all investigated polyethylene composites was about 12 vol% of carbon black. The growth rate of electrical resistance at these carbon-black contents is influenced by crystallinity of the polyethylene matrix.

Keywords: conductive polyethylene composites, carbon black, positive temperature coefficient, electrical resistance, percolation transition, self-regulating polymer heaters

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-18-23

Введение

На основе электропроводящих полимерных композитов, содержащих электропроводный технический углерод (ТУ), изготавливаются саморегулирующиеся нагревательные кабели, терморегулирующие нагревательные элементы и термостатирующие устройства, а также самоотключающиеся электрические предохранители [1–3]. Такие полимерные композиты характеризуются аномально высокими положительными термическими коэффициентами (ПТК) электрического сопротивления [2, 4–7] при температурах, близких к температурам начала плавления полимерной матрицы, что обычно связывают с влиянием теплового расширения полимера и увеличением расстояний между частицами ТУ. У аморфных полимеров явление ПТК выражено слабо [13, 14]. Ранее нами было показано, что резкий рост сопротивления (эффект ПТК) на ранних стадиях плавления полимера связан с ростом объема дискретных областей расплава в объеме жесткого полимера, приводящим к микродеформациям внутри материала и, тем самым, разрушению токопроводящих каналов [13–18].

В настоящее время причиной возникновения электрического тока и токопроводящих каналов в электропроводящих полимерных композитах, помимо контактной проводимости, называют бесконтактный переход электронов через диэлектрические слои полимера между частицами технического углерода при расстояниях между ними не более 8–12 нм за счёт туннелирования электронов [19–22]. В этом же диапазоне величин находятся протяженные адсорбционные полимерные слои, разделяющие частицы ТУ [19]. Со снижением содержания ТУ в саморегулирующихся полимерных нагревателях и ростом температуры наблюдается снижение доли контактной и увеличение доли туннельной проводимости [23–25]. У электропроводящих полимерных композитов проявляется перколяционный характер зависимостей электрических характеристик [23–28]. Наиболее высокая чувствительность электрического сопротивления к изменению температуры (положительный температурный коэффициент – ПТК) наблюдается при содержании электропроводящего наполнителя ниже концентрационного порога протекания (перколяции) [12, 13, 29–31]. Это критическое содержание ТУ называется вторым перколяционным переходом или порогом протекания [23]. Именно при таком содержании наполнителя электропроводящий полимерный композиционный материал пригоден для использования в терморегулирующих нагревательных элементах (в отличие от первого перколяционного перехода при низких содержаниях ТУ, при котором у полимерного композита с ТУ возникает электропроводность). При этом в узком концентрационном диапазоне характер проводимости меняется особенно резко, что связано с формированием устойчивой сетки токопроводящих каналов [26, 30]. Теория перколяции используется в качестве

основы для описания электрических свойств композитов с техническим углеродом, однако реальные механизмы перехода протекания до конца не изучены [26]. На снижение порога протекания и повышение электропроводности благоприятно влияет высокая структурность технического углерода, анизометричность формы его агрегатов, высокая микропористость и, конечно, размер его частиц [23, 32–35]. На перколяционный переход влияют вид ТУ и состав его смесей [36], а также природа [23, 37] и кристалличность [19, 23, 38] полимерной матрицы. В процессе смешения (диспергирования ТУ), с одной стороны, достигается всё более равномерное распределение наполнителя, а с другой – разрушаются токопроводящие каналы, что снижает электропроводность. С увеличением вязкости расплава полимера и интенсивности перемешивания процессы разрушения агломератов проходят более глубоко [23, 38, 39]. Показано, что при высокой вязкости расплавов полимеров ниже проводимость и выше порог протекания [23]. Стадия сшивания полиэтилена, фиксирующая структуру нагревателей, также влияет на их термоэлектрические характеристики [40]. Такая многофакторность приводит к необходимости проведения дополнительных исследований при разработке технологических процессов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния выбора полиэтилена на термоэлектрические характеристики саморегулирующихся полиэтиленовых композитов с электропроводным ТУ.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались образцы электропроводящих полиэтиленовых композитов с электропроводным ТУ, изготовленные на основе полиэтиленов высокой плотности (ПЭ) следующих марок: 271-70К, 273-83, 276-73 и 277-73, ГОСТ 16338-85 (ООО «Ставролен»); PE 30T49, ТУ 6-1100206368-25-3 (ООО «Ставролен»); Borstar Mi-6567 (Barealis); BL6200 (ООО «Uz-Kor Gas Chemical»).

В настоящее время основными электропроводными наполнителями, используемыми при изготовлении полимерных нагревательных элементов, являются специальные высокодисперсные марки печных электропроводных ТУ (в России – это ТУ марок УМ) с размерами первичных частиц 20–30 нм. В данном исследовании использовался ТУ УМ-76 (Omcarb C-140), ТУ 38-10001-94 («Омск Карбон Групп»), его содержание в композициях составляло 14, 16, 18, 20, 22 и 25 мас.% (8,0, 9,2, 10,5, 12,0, 13,1 и 15,1 об.%).

Композиции, как и ранее [13], изготовливали на пластографе Brabender с объемом рабочей камеры 50 см^3 при температуре смесительной камеры 200°С в течение 10 мин после гомогенизации расплава. Было показано, что данный режим смешения обеспечивает композитам с ТУ стабильность структур и свойств, в том числе электрических характеристик [13, 41 с. 400].

Размеры образцов для испытаний имели форму пластин 100×10 мм с толщиной δ = (0,8±0,1) мм и расстоянием между контактами 85 мм. Образцы изготавливали прессованием при температуре 200°С и с выдержкой под давлением в течение 5 мин. При этом в них впрессовывались контакты из латунной сетки Л-80 (ГОСТ 6613-86), как в [13]. Затем образцы около 20 мин охлаждались в форме до 70°С для стабилизации кристаллической структуры и электрических характеристик композитов [13, 42].

Показатели текучести расплавов (ПТР) композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73 и пересчитывали в объемные расходы при течении с учетом изменения их плотности (γ, г/см^3) при наполнении ТУ: q = ПТР·γ/60, см^3/мин.

Электрическое сопротивление образцов измеряли омметром DT9208A. При исследовании влияния нагревания на величину электрического сопротивления образцов последние нагревались в термошкафу СНОЛ 3.5 с постоянной скоростью 3 град/мин. Дилатометрические исследования композитов на приборе ИИРТ путём регистрации изменения объёма цилиндрических образцов (с точностью ±0,01 мм), коэффициент теплового расширения α (1/град) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta h}{h \Delta T},$$

где Δh – смещение штока в мм при изменении температуры на ΔT (°С), h – высота таблетки при 20°С (мм).

Таблица 1. Основные характеристики исследованных полиэтиленов.

Марка ПЭВП	Ед.	277-79	276-73	273-83	BL6200	Mo-6567	PE30T49	271-70K
Плотность (25°С)	кг/м^3	960	960	955	958	954	954	953
ПТР (190°С и 5 кгс)	г/10мин	21,9	2,9	0,55	0,35	3,5	2,4	0,6

Результаты и их обуждение

Электропроводящие полимерные композиты с ТУ, применяемые в саморегулирующихся нагревателях, должны обладать стабильным эффектом повышенного ПТК, достаточным для саморегулирования мощности нагревания. Этот эффект обеспечивает резкий рост электрического сопротивления нагревателя до максимального («барьерного» или «отключающего») значения при росте внешней температуры выше температуры саморегулирования нагревателя (на самой начальной стадии плавления частично кристаллического полиэтилена). При постоянном напряжении это приводит к падению его мощности и тепловыделения практически до нуля. Величина этого барьерного сопротивления является одной из важнейших характеристик саморегулирующихся нагревателей. В качестве примера на рис. 1 приведены типичные зависимости термоэлектрических характеристик электропроводящих полиэтиленовых композитов в широком диапазоне содержания частиц УМ-76 [13].

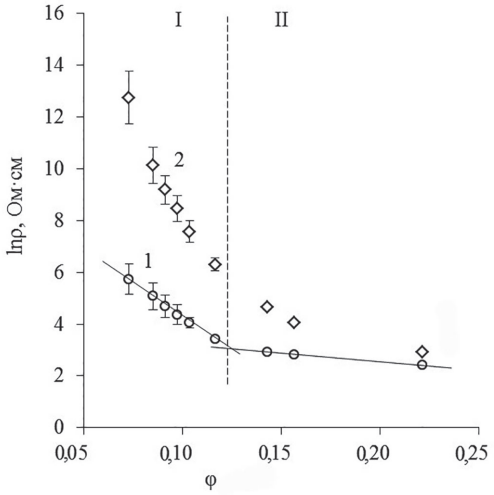


Рис. 1. Зависимости удельных объёмных электрических сопротивлений композитов на основе ПЭ Borstar Mi-6567: ρ_{20} (при 20°С) (*1*) и барьерных (максимальных при повышенных температурах) ρ_{max} (*2*), от содержания частиц УМ-76 φ в об. долях [13].

Характерное быстрое падение ρ_{20} (область I на рис. 1) для содержаний частиц ТУ до достижения концентрационной области протекания – перколяции наблюдается до объемного содержания частиц ТУ до φ_2 ~ 12,5 об.% (~21 мас.%), соответствующего нижней границе этой области перколяции. При более высоких концентрациях частиц ТУ падение ρ_{20} заметно замедляется (область II). Одновременно уменьшаются значения барьерных ρ_{max}, то есть снижается эффективность ПТК. Это означает, что при содержаниях ТУ более ~12,5 об.% падает эффективность саморегулирования нагревателей. С уменьшением содержания частиц ТУ ниже ~12,5 об.% барьерное сопротивление растет на порядки, однако при этом резко снижается мощность и стабильность электрических характеристик подобных нагревателей. Анализ величин удельных объемных электрических сопротивлений реальных саморегулирующихся кабелей основных производителей показал, что расчетное содержание в них частиц ТУ колеблется в пределах значений 10,0±1,0 об.%, то есть производители ориентируются на содержание частиц ТУ несколько ниже полученного нами перколяционного перехода при 12,5 об.%.

Как было показано выше, в технической литературе присутствует информация о влиянии природы полимерной матрицы на термоэлектрические характеристики электропроводящих полимерных композитов с ТУ. Однако данных о влиянии конкретных полимеров, в том числе полиэтилена, который, наряду с поливинилиденфторидом является основным полимерным компонентом саморегулирующихся кабелей, недостаточно для правильного выбора состава исследуемых в данной работе электропроводящих композитов. На рис. 2 приведены зависимости удельного объемного электрического сопротивления различных полиэтиленовых электропроводящих композитов от содержания в них частиц УМ-76.

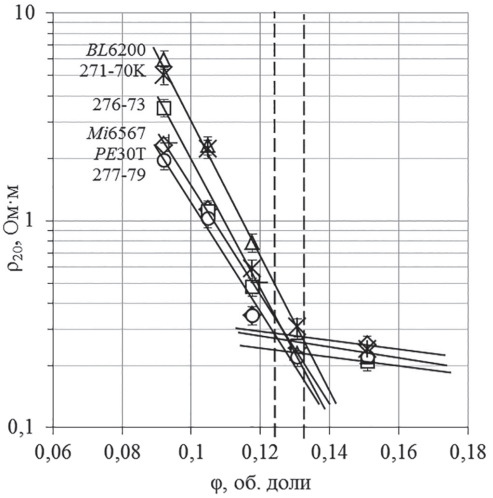


Рис. 2 Зависимость удельного объемного электрического сопротивления при 20°С (ρ_{20}) различных полиэтиленовых композитов от объёмной доли частиц УМ-76.

Полученные нами результаты указывают как на общее в поведении исследованных полиэтиленовых композитов, так и на некоторые количественные различия. Оказалось, что у всех композитов (на основе ПЭВП, различающихся вязкостями и степенями кристалличности) концентрационная общая область исследованного перколяционного перехода локализована около φ_2 ~ 12,5 об.% ТУ. Однако некоторые количественные различия у различных композитов имеют место. Как было указано выше, важную роль при выборе состава саморегулирующегося материала играет определение содержания наполнителя, при котором электрическое сопротивление композита наиболее чувствительно к тепловому воздействию (в концентрационной области второго перколяционного перехода). Существует мнение, что резкий рост электрического сопротивления полимерных композитов с ТУ при повышении температуры (ПТК) обусловлен более высоким, чем у частиц ТУ, тепловым расширением полимера. Вследствие этого при определенной повышенной температуре расстояния между электропроводными частицами, равномерно распределенными в непроводящем полимере, возрастают до критических значений, что приводит к постепенному «разрыву» токопроводящих каналов.

Проанализируем модель композита, состоящего из непроводящей полимерной матрицы, наполненной равномерно распределенными в ней электропроводными сферическими частицами наполнителя. При объемной доле наполнителя, соответствующей предельному наполнению – φ_m, электропроводность формирующегося из электропроводных частиц кластера максимальна и обусловлена предельным количеством контактов между частицами электропроводного наполнителя. В случае кубической упаковки частиц с диаметрами (D), близкой к случайной статистической упаковке, предельно плотная упаковка φ_m электропроводящего кластера достигается при их объемном содержании, равном:

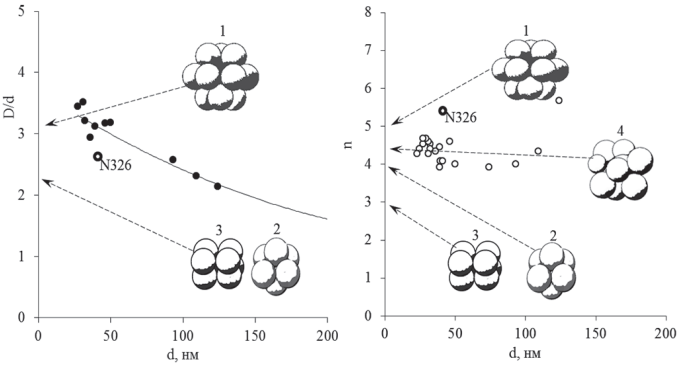
$$\varphi_m = \pi D^3/(6D^3) = \pi/6 \approx 0.524 \qquad (1)$$

При равномерном уменьшении содержания наполнителя в этом кластере расстояния между электропроводными частицами растут, и контактная проводимость должна резко падать сразу же после потери контактов между частицами ТУ. Однако при наличии туннельной проводимости даже между разделенными слоем полимера частицами токопроводящие каналы будут сохраняться до достижения некоторого критического содержания электропроводных частиц, не допускающего туннелирования или эмиссии электронов – $\varphi_т$. С учетом дополнительного слоя полимера, не препятствующего туннельной проводимости $\delta_т \leq 10$ нм [19–22], такому электропроводящему кластеру должна соответствовать меньшая, чем φ_m, объемная доля электропроводных частиц:

$$\varphi_т = \frac{\pi D^3}{6(D+\delta_т)^3} = \frac{\pi/6}{(1+\delta_т/D)^3} = \frac{\varphi_m}{(1+\delta_т/D)^3} < \varphi_m = 0.524, \qquad (2)$$

где D – средний диаметр электропроводных частиц в композите $\delta_т$ – предельная толщина слоя полимера с туннельной проводимостью (~10 нм). В диапазоне содержаний наполнителя в композите: $\varphi_т < \varphi < \varphi_m$ система должна быть устойчива к внешнему воздействию (тепловому и деформационному). Конечно, данное уравнение говорит только об уменьшении или увеличении вероятности формирования токопроводящих каналов в композите. При $\varphi < \varphi_т$ такая система токопроводящих каналов начинает терять устойчивость, и ее проводимость начинает снижаться. В отличие от первого перколяционного концентрационного перехода (φ_1), который связан с полной потерей проводимости системы, при $\varphi < \varphi_т$ проводимость композита может сохраняться на уровне, достаточном для применения его в полимерных нагревателях, но будет резко уменьшаться при нагревании (эффект повышенного ПТК). То есть в предлагаемой модели это содержание электропроводных частиц соответствует второму перколяционному переходу ($\varphi_2 = \varphi_т$).

Из сказанного выше следует, что величина $\varphi_т$ растет с уменьшением диаметров электропроводных частиц в композите. Размеры первичных частиц промышленно выпускаемого печного электропроводного технического углерода высокодисперсных марок УМ находятся в диапазоне 20–30 нм [41–43]. Однако следует учитывать, что отдельные первичные частицы ТУ в реальности объединены в прочные агрегаты, и именно размеры этих агрегатов следует учитывать при расчете величины $\varphi_т$. Однако анализ упрощается в связи с тем, что агрегаты печных марок ТУ имеют близкую к сферической «гроздевидную» форму [41–43]. В отличие от широких диапазонов их размеров, упоминаемых в различных литературных источниках, производители ТУ приводят конкретные размеры (средние диаметры) первичных частиц (d) и агрегатов (D) для широкого круга марок печного технического углерода [42 с. 8–14]. Оказалось, в соотношении размеров первичных частиц и их агрегатов существует количественная связь. Данные, подтверждающие эту связь, объединены нами на рис. 3 в виде графической зависимости отношения D/d от размеров первичных частиц этих ТУ. Стоксовские диаметры агрегатов были определены методом осаждения частиц при седиментационном центрифугировании [42].



а б

Рис. 3. Зависимость отношений диаметров агрегатов к диаметрам первичных частиц *D/d* [42] (а) и среднего числа касаний первичных частиц друг с другом в агрегатах ТУ, *n* [43, 44] (б) различных печных марок ТУ от размера их первичных частиц.
Обозначения: возможные формы агрегатов с различными укладками первичных частиц, вставки: *1* – кубическая гранецентрированная с частицей в центре с *D/d* ≈ 3 и *n* = 5; *2* – простая кубическая с *D/d* ≈ 2 и *n* = 3; *3* – кубическая гранецентрированная с *D/d* ≈ 2 и *n* = 4; *4* – агрегат с частицей в центре с *D/d* ≈ 3 и 4 < *n* < 5.

Оказалось, что высокодисперсные ТУ имеют размеры агрегатов $D = (3{,}2 \pm 0{,}3)d$. Одновременно число касаний первичных частиц в этих агрегатах составляет $4 > n > 5$. Эти параметры характерны для агрегатов с гексагональной или кубической гранецентрированной укладкой с частицей в центре (вставка 1 на рис. 3). В случае различающихся размерами первичных частиц агрегат может выглядеть, как вставка 4 на рис. 3. Из общего ряда выделяется N326 – «низкоструктурный» ТУ с более плотной упаковкой, чем у остальных ТУ, с малым отношением D/d. Для ТУ с крупными первичными частицами (d > 100 нм) число первичных частиц в агрегатах уменьшается, а форма становится аналогичной вставкам 3 и 4 на рис. 3. Сделанные выше заключения позволяют оценить средний размер агрегатов (D) в исследуемых композитах, необходимый для подстановки в уравнение (2).

Расчет с использованием уравнения (2) показал, что выполнение условия образования в композите кластера туннельной проводимости должно достигаться при содержании УМ-76 в композите не

менее 35,5 об.%. Это превышает экспериментально полученное значение φ_2 ~ 12,5 об.% для исследованных полиэтиленовых композитов. Наиболее вероятным объяснением этого несовпадения мы видим неоднородность распределения частиц ТУ в полиэтилене, возникающую в процессе его кристаллизации. Частицы ТУ при росте кристаллитов полиэтилена вытесняются в межкристаллитные области, то есть в композите формируются зоны с повышенным и пониженным содержанием ТУ. За счет этого в зонах с повышенным содержанием электропроводных агрегатов ТУ достигаются расчетные ~35,5 об.% при среднем значении в композите, равном 12,5 об.%. Соответственно, расчетная доля этих зон в общем объеме композита должна составлять 30–35%. Это совпадает с долей «аморфной фазы» в исследованных полиэтиленах высокой плотности со степенью кристалличности 60–70%. Конечно, понятие «аморфной фазы» для структуры частично кристаллического полиэтилена является условным, однако наиболее аморфизированными являются именно межкристаллитные зоны, насыщенные частицами ТУ.

Приняв эту гипотезу для исследованных полиэтиленовых композиций, можно оценить содержание частиц ТУ в концентрационной области, соответствующей второму перколяционному переходу (φ_2), модифицировав уравнение (2):

$$\varphi_2 = \varphi_т = \varphi_m \frac{(1 - \alpha_{кр})}{(1 + \delta_т/D)^3} \quad (3)$$

где $\alpha_{кр}$ – степень кристалличности полиэтилена. Подстановка в это уравнение численных значений $\alpha_{кр}$ = 0,66, φ_m = 0,524, D = 80 нм и $\delta_т$ = 10 нм дает оценочный результат φ_2 = 0,125, близкий к полученному экспериментально.

Это позволяет предположить, что различия в кривых зависимостей удельного объемного электрического сопротивления от содержания ТУ на рис. 2 могут быть связаны с различием степеней кристалличности полиэтиленов в исследованных электропроводящих композитах. Возвращаясь к рис. 2, можно отметить наличие некоторой тенденции смещения в сторону увеличения φ_2 (к перколяционному переходу от более кристаллического ПЭ 277-79 – к менее кристаллическому ПЭ 271-70).

Как указывалось выше, важной эксплуатационной характеристикой эффективности и надежности саморегулирующихся электропроводящих полимерных композитов являются связанные с наличием повышенного ПТК величины барьерного сопротивления. На рис. 4 приведены результаты термоэлектрических испытаний исследованных электропроводящих полиэтиленовых композитов.

Таблица 2. Морфологические характеристики частиц УМ-76 [42, 44].

d, нм	$S_{адс}$, м²/г	$S_{вн}$, м²/г	n	D, нм
24,7	270	134	4,4	~80

d – средний диаметр первичных сферических частиц; $S_{адс}$ – удельная адсорбционная поверхность, $S_{вн}$ – удельная внешняя поверхность первичных частиц; n – среднее число касаний частиц в первичном агрегате; D – средний диаметр первичного агрегата ($D \approx 3{,}2d$).

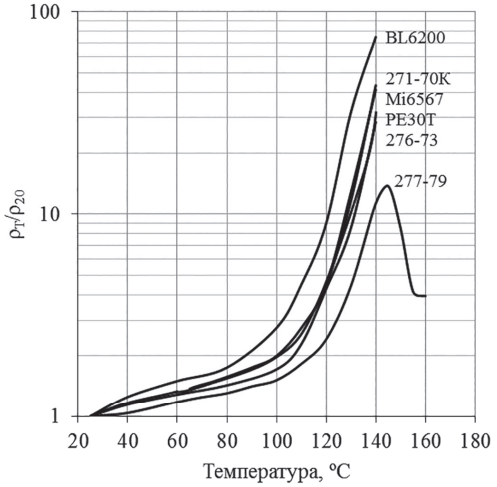


Рис. 4. Зависимость отношения ρ_T/ρ_{20} термоэлектрических испытаний полиэтиленовых композитов с 12 об.% (20 мас %) частиц УМ-76.

У всех образцов барьерные сопротивления более чем на порядок превышают исходные ρ_{20}, что является достаточным для саморегуляции. Отметим, что уравнение (3) нельзя использовать для описания термоэлектрических характеристик исследуемых композитов на основе кристаллизующихся полимеров. Ранее было показано, что резкий рост сопротивления (эффект ПТК), аналогичный показанным на рис. 4, связан с появлением дискретных областей расплава, вызывающих разрушение токопроводящих каналов на ранних стадиях плавления в наиболее аморфизированных межкристаллитных зонах полиэтиленовой матрицы [13–18]. В отличие от постепенного увеличения расстояний между частицами при уменьшении их содержания в композите, эффект ПТК связан с локальным разрушением токопроводящих каналов. Однако результаты, приведенные на рис. 4, указывают на тенденцию снижения барьерного сопротивления у композитов с увеличением кристалличности полиэтиленовых матриц. Вероятно, в полиэтиленах с большей степенью кристалличности частицы ТУ концентрируются в токопроводящих межкристаллитных зонах в большей степени, что может сделать их более устойчивыми к внешнему тепловому воздействию.

Возможность переработки полимерных композиций, наполненных частицами высокодисперсного ТУ, методом экструзии и литья под давлением может быть ограничена высокими вязкостями их расплавов. На рис. 5 приведены зависимости отношений объемных расходов q полиэтиленовых композитов к q_0 исходных ненаполненных полиэтиленов от содержания в них частиц УМ-76.

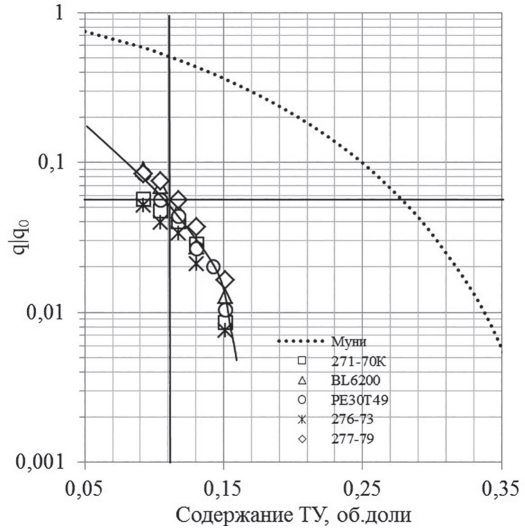


Рис. 5. Зависимость отношения q (см³/мин) полиэтиленовых композитов к q_0 (см³/мин) исходных ненаполненных полиэтиленов от содержания в них частиц УМ-76.

Характер изменения q и, следовательно, вязкостей расплавов одинаков у всех композиций, а их значения при равных значениях φ различаются незначительно. Для оценки влияния ТУ на вязкости наполненных расплавов экспериментально полученные результаты сравнили с результатами расчета с использованием уравнения Муни, успешно используемого для прогнозирования изменения вязкости различных наполненных расплавов полимеров:

$$\ln\frac{\eta}{\eta_0} = \kappa_ф \frac{\varphi}{1 - \varphi/\varphi_m}, \text{ при } \frac{q}{q_0} = \frac{\eta_0}{\eta}$$

где η и η_0 – вязкости наполненных и ненаполненных расплавов при условиях измерения их ПТР (190°С, 5 кг); q и q_0 – объемные расходы при течении наполненных и ненаполненных расплавов при условиях измерения их ПТР; φ и φ_m – объемная доля наполнителя и его объемная доля при предельном наполнении (φ_m = 0,524); $\kappa_ф$ – коэффициент формы частиц наполнителя, который для гроздевидных, близких к сферическим агрегатов УМ-76 приблизительно равен 2,5.

Несовпадение экспериментально полученных значений объемных расходов при течении наполненных расплавов с величинами, рассчитанными по уравнению Муни при одинаковых ρ, можно связать с образованием у поверхности частиц наполнителя адсорбционного слоя расплава полиэтилена, не участвующего в течении [45–46]. Образование этого слоя с усредненной толщиной δ_η приводит к увеличению объема частиц, не участвующих в течении с

$\pi D^3/6$ до $\pi(D + 2\delta_\eta)^3/6$. Сумма всех объемов частиц (φ и $\varphi_м$) изменится также. Это означает, что:

$$\frac{\varphi_м - \varphi}{\varphi} = \frac{(D + 2\delta_\eta)^3 - D^3}{D^3} = (1 + 2\frac{\delta_\eta}{D})^3 - 1 \ ,$$

следовательно,

$$\delta_\eta = \frac{D}{2}\left(\sqrt[3]{\frac{\varphi_м - \varphi}{\varphi} + 1} - 1\right) \quad (4)$$

где δ_η – расчетная толщина неподвижного адсорбционного слоя расплава ПЭ у поверхности частиц ТУ (нм); D – диаметр частиц (агрегатов) ТУ (~80 нм); φ и $\varphi_м$ – объемные доли наполнителя, реальные и рассчитанные по уравнению Муни при одинаковых значениях q/q_0.

Определив графически значения $\varphi_м - \varphi$, мы рассчитали величины толщин неподвижного адсорбционного слоя расплава для исследованных наполненных ТУ полиэтиленовых композиций. Расчетная величина δ_η составила 12–14 нм, что совпадает со значениями, указанными в [19], и превышает толщину слоя туннельной проводимости. В области содержаний, соответствующих второму перколяционному переходу, вязкости расплавов саморегулирующихся композитов возрастают в 15–18 раз. Это также следует учитывать при выборе полиэтилена для изготовления саморегулирующихся нагревателей.

Работа была выполнена в соответствии с рабочим планом инициативной НИР № 150-ИТХТ от 31.03.2020 г. «Разработка технологии получения полимерных композиционных материалов с оптимальной структурой для производства изделий с заданным комплексом свойств».

Литература

1. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3408–3418.
2. Carmona F., Canet R., and Delhaes P. Piezoresistivity of heterogeneous solids // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. P. 2550–2558.
3. Flandin L., Cavaille J., Brechet Y., Dendievel R. Characterization of the damage in nanocomposite materials by a.c. electrical properties: experiment and simulation // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. P. 1753–1759.
4. Vigueras-Santiago E., Hernández-López S., Camacho-López M.A., Lara-Sanjuan O. Electric anisotropy in high density polyethylene + carbon black composites induced by mechanical deformation // J. of Physics: Conference Series. 2009. Vol. 167(012039). P. 1–4.
5. 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 Science Bulletin. 2005. Vol. 50 N. 2. P. 101–107.
6. Chodák I., Podhradská S., Jarcusková J., Jurciová J. Changes in electrical conductivity during mechanical deformation of carbon black filled elastomeric matrix // Open Macromol. J. 2010. Vol. 4. P. 32–36.
7. Krückel J., Starý Z., Schubert D.W. Oscillations of the electrical resistance induced by shear deformation in molten carbon black composites // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 1106–1113.
8. 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. Vol. 41. N. 7. P. 301–309.
9. Aneli J. N., Zaikov G. E., Mukbaniani O. V. Electric conductivity of polymer composites at mechanical relaxation // Chemistry & Chemical Technology. 2011. Vol. 5. №2. P. 187–190.
10. Hatami K., Grady B.P., Ulmer M.C. Sensor-enabled geosynthetics: use of conducting carbon networks as geosynthetic sensors // Geotch. Geoenv. Eng. 2009. Vol. 135. P. 863–874.
11. Starý Z., Krückel J., Schubert D., Münstedt H. Behavior of conductive particle networks in polymer melts under deformation // AIP Conf. Proc. 2011. Vol. 1375. P. 232–239.
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. Vol. 90. Issue 23 (236601). P. 1–4.
13. Марков В.А. Автореферат диссертации. Полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревательных элементов, канд. техн. наук. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2014. 24 с.
14. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Городницкий М.С. Влияние кристаллизации полимера на электрическое сопротивление композиций с техническим углеродом // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 3(131). С. 35–40.
15. Марков В.А., Марков А.В., Полдушов 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.
16. 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.
17. Марков А.В., Гущин В.А., Марков В.А. Термоэлектрические характеристики электропроводящих композитов на основе смесей кристаллизующихся и аморфных полимеров с техническим углеродом // Пластические массы. 2019. №1–2. С. 44–47.
18. Марков А.В., Чижов Д.С. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. №2. С. 60–69.
19. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
20. Sommers D.J. Carbon black for electrically conductive plastics // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1984. Vol. 23(1). P. 83–98.
21. Чмутин И.А., Летягин СВ., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Электропроводящие композиты: структура, контактные явления // Высокомол. соед. А. 1994. Т. 36. N. 4. С. 699–713.
22. Гуль В.Е., Шеметов В.Г., Иванов Э.А. Исследование механизма электропроводности дисперсных проводящих полимерных систем с наполнителем // Колл. ж. 1975. Т. 37. N. 4. С. 763–768.
23. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn. R.S. Carbon based conductive polymer composites // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 3408–3418.
24. Sheng P., Sichel E.K., Gittleman J.I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 40. P. 1197–1200.
25. Sichel E.K., Gittleman J.I., Sheng P. Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride) // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 18(10). P. 5712–5716.
26. Гуль В.Е. Влияние структуры электропроводящих полимерных композиций на их свойства // Высокомол. соед. А. 1978. Т. 20, N.10. С. 2163–2174.
27. Гуль В.Е., Журавлев В.С. Получение, свойства и применение электропроводящих резин // Каучук и резина. 1967. N.12. С. 31–34.
28. Deng H., Lin L., Ji M., Zhang S., Yang M., Fu Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials // Progr. Polym. Sci. 2013.
29. 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.
30. Shin S.G. A Study on the percolation threshold of polyethylene matrix composites filled carbon powder // Electr. Mater. Lett. 2010. Vol. 6(2). P. 65–70.
31. Balberg I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 139–143.
32. Корнев А.Е., Квардашов В.П., Корнюшко В.Ф., Жуков А.П. Исследование влияния способов введения структурных саж на формирование свойств антистатических резин // Производство шин, РТИ и АТИ. 1976. N. 11. С. 20.

33. Narkis M., Vaxman A. Resistivity behavior of filled electrically conductive crosslinked polyethylene // J. Appl. Polym. Sci. 1984. Vol. 29(5). P. 1639–1652.
34. Flandin L., Chang A., Nazarenko D., Hiltner A., Baer E. Effect of strain on the properties of an ethylene–octene elastomer with conductive carbon fillers // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 76(6). P. 894–905.
35. Ren D., Zheng S., Huang S., Liu Z., Yang M. Effect of the carbon black structure on the stability and efficiency of the conductive network in polyethylene composites // J. Appl. Polym. Sci. 2013. Vol. 129(6). P. 3382–3389.
36. Кудинова Г.Д., Буканов А.М., Корнев А.Е. Влияние комбинаций саж на электропроводность резин // Труды Московского института химической технологии. 1975. Т. 5. Вып. 1. С. 109–111.
37. Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., Aida H., Sumita M., Ishikawa K. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content // J. Mater. Sci. 1982. Vol. 17(6). P. 1610–1616.
38. Le H.H., Kolesov I., Ali Z., Uthardt M., Osazuwa O., Ilisch S., Radusch H.J. Effect of filler dispersion degree on the Joule heating stimulated recovery behaviour of nanocomposites // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45(21). P. 5851–5859.
39. 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 // Current Appl. Phys. 2011. Vol. 11(3). P. 428–433.
40. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Сорокина Е.А. Влияние силанольного сшивания на электрические характеристики и теплостойкость полиэтиленовых композитов с техническим углеродом // Пластические массы. 2013. №10. С. 21–24.
41. Орлов В.Ю., Комаров В.А., Липина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Изд. А. Рутман. 2002. 512 с.
42. Ивановский В.И. Технический углерод. – Омск: ОАО «Техуглерод». 2004. 228 с.
43. Эстрин Р.И., Овсянников Н.Я. Объемы и размеры пор в первичных агрегатах технического углерода как факторы, влияющие на электрические характеристики вулканизатов// Вестник МИТХТ, 2008, Т. 3, №3. с. 40–46.
44. Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Корнев А.Е., Карелина В.Н., Эстрин Р.И. Морфологические характеристики технических углеродов новой серии УМ // Каучук и резина. 2013. №3. С. 36–40.
45. Марков А.В Автореферат дис. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок, докт. техн. наук. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2005. 48 с.
46. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Аншин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2012. Т. 7. №4. С. 100–105.