

Д. М. Кадилов, Р. А. Сафиуллин, С. Е. Нефедьев,  
М. К. Кадилов, Е. С. Нефедьев

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАЗРУШЕНИЯ СВОЙСТВ САМОРЕГУЛИРУЕМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Ключевые слова:* саморегулируемые электропроводящие полимерные композиционные материалы, АСМ-изображения, спектры ЭПР, результаты ДСК-ТГА.

*Исследованы условия разрушения свойств саморегулируемости электропроводящих полисульфидных композиционных материалов под действием высоких температур и больших напряжений источника тока, изучены изменения морфологической структуры и спектров ЭПР.*

*Keywords:* self-regulating conductive polymer composite materials, AFM images, ESR spectra, results of DSC- TGA.

*The conditions of destruction of the self-regulating properties of polysulfide conductive composite materials under high temperature and high voltage of current source have been investigated, the morphological changes of the structure and the ESR spectra have been studied.*

### Введение

Удобство доставки, регулирования уровня мощности, наличие развитой инфраструктуры выводят на передний план разработку экономичных систем электрообогрева для поддержания необходимых технологических режимов в народном хозяйстве и в быту. Электропроводящие греющие системы на металлической основе являлись первыми материалами, применявшимися в устройствах электрообогрева. Однако в последнее время все более широкое развитие получили исследования и разработки в области электропроводящих полимерных композиционных материалов (ЭПКМ) резистивного назначения [1-4]. Основным преимуществом ЭПКМ перед известными аналогичными материалами на металлической основе является возможность обеспечения поверхностно распределенного выделения тепла, что улучшает равномерность нагрева, уменьшает перепад температур [7-9] между нагревательным элементом и объектом, повышая надежность и снижая энергетические потери. Благодаря более широкому диапазону значений удельного электрического сопротивления по сравнению с резистивными материалами на металлической основе, расширяется возможность конструирования полимерных нагревателей на основе ЭПКМ. ЭПКМ имеют в 4-6 раз меньшую плотность по сравнению с материалами на металлической основе, что позволяет весьма существенно снизить массу изделия. Относительная эластичность ЭПКМ позволяет использовать их для обогрева криволинейных поверхностей [1].

Для удобства и экономии рабочей силы, как правило, применяются автоматические системы электрообогрева, которые через электронные схемы обратной связи и по сигналам специальных датчиков позволяют регулировать выходную мощность нагревателей. Однако наличие терморегуляторов снижает надежность нагревающих устройств в целом, а в некоторых случаях, например, при нагреве протяженных нагревателей в изменяющихся условиях теплообмена и напряжения питания, обеспечение стабилизации температуры нагрева при помощи терморегуляторов невозможно. К тому же автоматические системы электрообогрева требуют разработку специаль-

ных схем, их обслуживания. Они могут выйти из строя, тем самым подвергая опасности сам технологический процесс, где применяется регулирование температуры [5, 6]. В то же время, ограничение температуры нагревателя может быть обеспечено и без применения терморегулирующих устройств, а именно реализацией при эксплуатации особых электрических характеристик ЭПКМ. Одной из таких характеристик является положительный температурный коэффициент сопротивления (ТКС), т.е. способность ЭПКМ резко повышать удельное электрическое сопротивление с повышением температуры и наоборот [1].

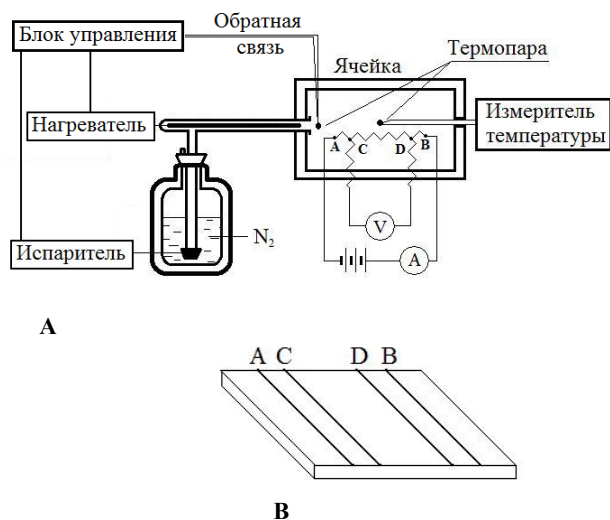
Эти материалы обладают способностью к саморегулированию выделяемой мощности. Принцип саморегулирования сопротивления заключается в следующем: когда окружающая среда холодная, материал греющего элемента сжимается, создавая при этом множество токопроводящих дорожек из углеродного материала, снижая тем самым электрическое сопротивление. При прохождении через греющий элемент электрического тока происходит выделение тепловой энергии. В более теплых участках греющего элемента материал расширяется, сокращая при этом число токопроводящих дорожек. Электрическое сопротивление материала греющего элемента повышается, в результате выделение тепла снижается. В горячих участках расширение материала греющего элемента практически полностью разрывает токопроводящие дорожки. При этом электрическое сопротивление материала становится очень высоким, что приводит к значительному снижению выделения тепловой энергии. Однако саморегулируемые ЭПКМ могут потерять свои полезные свойства при высоких температурах и под большими напряжениями электрического питания. Работа посвящена исследованию изменений морфологической структуры и спектров ЭПР саморегулируемых ЭПКМ на полисульфидной основе.

### Экспериментальная часть

**Композиты** изготовленных на основе тиоколов герметика (100 м.ч.) с добавлением

ускорителя вулканизации – дифенилгуанидина, технического углерода марки П-803 (40 м.ч.) и вулканизирующей пасты (35 м.ч.) на основе диоксида марганца.

**Измерение удельного электрического сопротивления на постоянном токе** проводилось потенциометрическим методом (ГОСТ 20214-74), позволяющим исключить влияние контактного сопротивления. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления на постоянном токе и удельной электрической мощности полимерной композиции получены с помощью установки (рис. 1, А) на основе блока температурной стабилизации В-VT-1000 (фирма Bruker, Германия).



**Рис. 1 - Схемы установки (А) и образца (В) композита для измерения температурной зависимости электрических характеристик проводящих эластомерных композитов потенциометрическим методом**

Температура в ячейке с образцом поддерживается с помощью потока газообразного азота, поступающего по вакуумной трубке из сосуда Дьюара с жидким азотом. Внутри вакуумной трубки, связывающей рабочий объем ячейки с сосудом Дьюара, находится нагревательный элемент, непосредственно регулирующий температуру газообразного азота.

К образцу (рис. 1, В) в виде прямоугольной пластины размером 45х5х1 мм<sup>3</sup> с помощью электропроводящего клея (Dottite или фирмы «Fujikura Kasei») с электропроводностью 10<sup>4</sup> Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> присоединяли четыре медных электрода. Образец устанавливали на изолирующую пластину и помещали в измерительную ячейку. К крайним электродам, называемым токовыми, подключали источник постоянного тока и амперметр. Средние электроды (потенциометрические) включали в цепь вольтметра с высоким входным сопротивлением, который регистрировал напряжение между точками С и D.

Удельное электрическое сопротивление определялось [10, 2] по выражению:

$$\rho = V_p I^{-1} S l^{-1}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление в Ом·м;  $V_p$  – напряжение на потенциальных электродах в В;  $I$  – ток в цепи в А;  $S$  – площадь поперечного сечения образца в м<sup>2</sup> и  $l$  – расстояние между потенциальными электродами в м.

ТКС оценивали по формуле (ГОСТ 15478-70):

$$TKC = (R_2 - R_1) R_1^{-1} (T_2 - T_1)^{-1}, \quad (2)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивления при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно.

**Характеризация морфологии поверхностей срезов образцов ЭПКМ** осуществлялась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) MultiMode V (Veeco instruments Inc., США), с использованием кремниевого кантилевера RTESP (Veeco instruments Inc., США) с коэффициентом упругости 40 Н/м и радиусом закругления иглы 10-13 нм. Изображения были получены при следующих параметрах обратной связи: интегральное усиление – 1, пропорциональное усиление – 5. Частота сканирования составляла 1 Гц. Латеральные расстояния были прокалиброваны, используя специальную калибровочную сетку (STR3-1800P, VLSI Standards Inc.) в температурном диапазоне 20-60°C. Расстояния перпендикулярные поверхности были прокалиброваны по измерениям высоты участков той же сетки. Нелинейности пьезоэлектрического двигателя в данном диапазоне параметров не наблюдалась. Для предотвращения влияния внешних помех была применена противовибрационная система (SG0508).

Для получения **увеличенных изображений срезов** использовался оптический микроскоп этого же атомно-силового микроскопа.

**Спектры ЭПР** регистрировались на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона Elexsys E500 (фирмы Bruker, Германия). При измерениях использовался прямоугольный TE<sub>102</sub> резонатор. Выбор режимов регистрации определялся требованиями неискаженной записи первой производной сигнала ЭПР. Погрешность измерения магнитных параметров зависит, в основном, от погрешностей частотомера и магнитометра, стабильности резонансных условий, ширины линий ЭПР и составляет  $\pm 3 \cdot 10^{-2}$  Гс для констант СТС и  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  – для g-факторов.

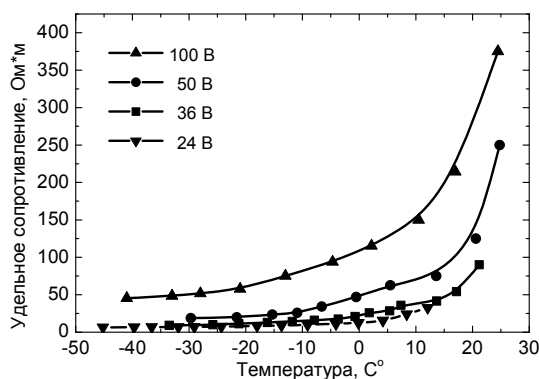
**Температурное поведение композита** изучалось совмещенным методом ДСК-ТГА на термоанализаторе SDT Q600 фирмы ИНТЕРТЕК. Термоанализ производился в воздухе в тигле из корундовой керамики (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Температура сканировалась со скоростью 10 °С/ мин от комнатной до 600 °С.

## Результаты и обсуждение

Возможность саморегулирования – важное достоинство изученных композиций. Принцип саморегулирования сопротивления заключается в следующем: когда окружающая среда холодная, материал композиции сжимается, создавая при этом множество токопроводящих дорожек из углеродного

материала, снижая тем самым электрическое сопротивление; при прохождении электрического тока происходит выделение тепловой энергии (джоулевого тепла) - в более теплых участках материал композиции расширяется, сокращая при этом число токопроводящих дорожек - электрическое сопротивление материала повышается и, в результате, выделение тепла снижается.

На рис. 2 приведены графики зависимости удельного сопротивления композита от температуры при различных напряжениях. Как видно из графика, с ростом подаваемого напряжения, а значит и тока, растет и удельное электрическое сопротивление ЭПКМ что является результатом большего нагрева композита.



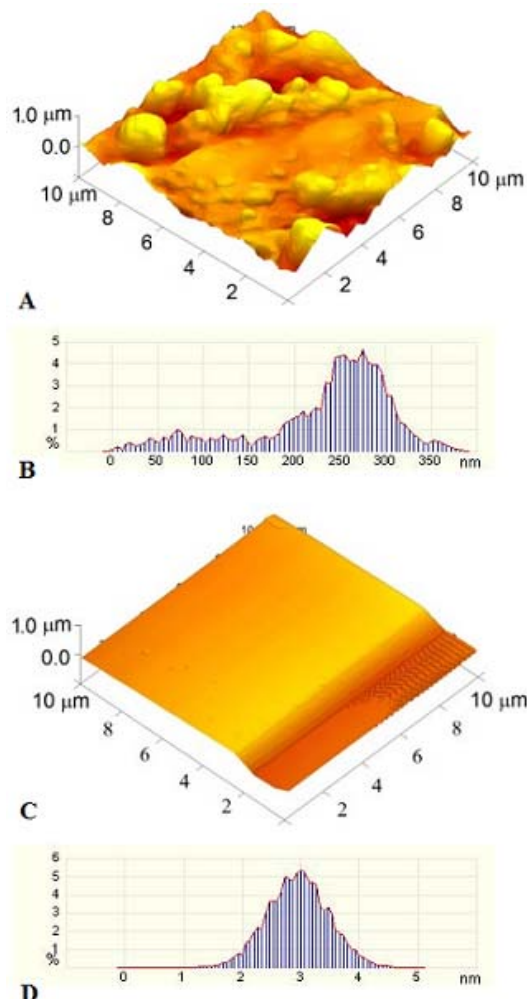
**Рис. 2 - Графики зависимости удельного сопротивления композита от температуры при различных напряжениях**

Пропускание тока при больших напряжениях (220 В) приводит к изменению проводящих свойств композиций и к потере свойств саморегулирования сопротивления в зависимости от внешней температуры. Это, возможно, связано с выделением тепла при пропускании тока и, как следствие, необратимыми процессами, приводящими к изменению структуры композиции. АСМ-изображение (рис. 3) поверхности исходной композиции представляет собой выпуклости размерами сотни нм. После измерения вольтамперных характеристик один раз на продольных срезах по направлению тока видны пласты высотой около 300 нм. После проведения второго измерения характеристик размеры пластов растут, а их высота уменьшается до 50 нм. Размеры шероховатостей уменьшаются на два порядка – от 250-300 нм до 3 нм.

Спектр ЭПР (рис. 4) исходной композиции представляет собой суммарную линию, состоящую минимум из двух составляющих: узкой и широкой. Широкий сигнал представляет собой неоднородно уширенную линию от парамагнитных частиц в конденсированной ароматике, являющихся неспаренными электронами в  $\pi$ -системе кристаллов графита из  $sp^2$ -гибридизованных орбиталей углеродной системы. После пропускания переменного тока с возрастающим напряжением от 0 до 220 В со ступенькой в 10 В и продолжительностью ступенек 1 мин широкий сигнал слегка изменяется и

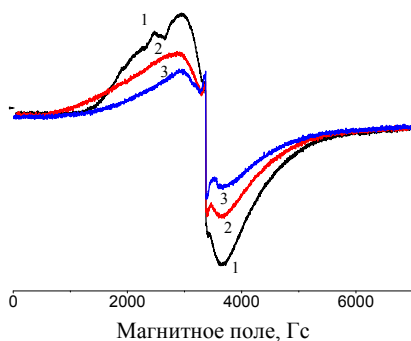
уменьшается. Это может свидетельствовать об связывании неспаренных  $\pi$ -электронов между собой и их рекомбинации или связывании с молекулами тиокола в процессе его дополнительной полимеризации в ходе пропускания тока. Узкий сигнал, представляющий собой по интегральной интенсивности несравнимо малую величину по отношению к широкому сигналу, практически не меняется по величине в ходе пропускания тока.

Исходя из вышеприведенных данных можно предположить, что, в ходе пропускания переменного тока напряжением до 220 В, композиционный материал нагревается и графитовые слои углеродных частиц, вступая во взаимодействие с полимерной основой, образуют слои графита большой протяженности, и эти слои при механическом разрезании по направлению пропускания тока расходятся, образуя атомарно-гладкие поверхностные слои, приведенные на рис. 3. В итоге, количество углеродных частиц уменьшается, тем самым теряется свойство саморегулирования электрического сопротивления материала в зависимости от внешней температуры.



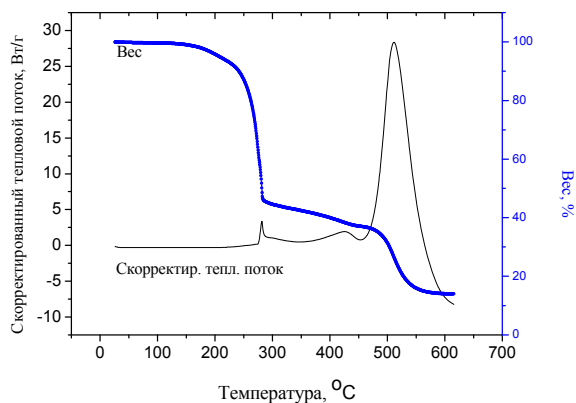
**Рис. 3 - АСМ изображения поверхности среза и соответствующие распределения шероховатости на участке 2x2  $\mu\text{m}$ : (A) и (B) - исходной композиции, (C) и (D) - после пропускания переменного тока с возрастающим напряжением от 0 до 220В со ступенькой в 10В и продолжительностью ступенек 1 мин**

На рис. 5 показаны результаты исследования ЭПКМ совмещенным методом ДСК-ТГА. На кривой ТГА можно выделить 3 участка потери массы, первый в пределах 230-350°C, второй в пределах 320-480°C, третий начиная от 480°C. На кривых ДСК видно три экзотермических пика. Первый пик приходится на интервал температур 250-320°C и хорошо коррелирует с потерей массы и, по всей видимости, связан с поликонденсацией. Температуры максимума пика равна 280 °C. Второй максимум (430 °C) лежит в пределах 400-450°C и больше соответствует



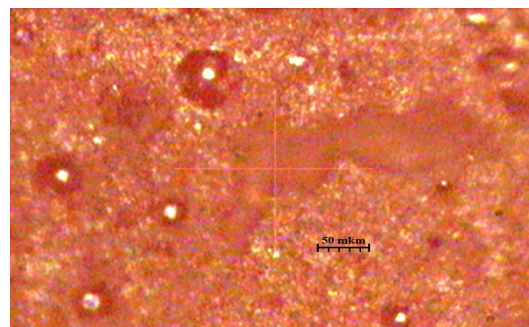
**Рис. 4 - Спектры ЭПР исходного композита (1), после пропускания переменного тока с возрастающим напряжением от 0 до 220 В со ступенькой в 10 В и продолжительностью ступенек 1 мин в первый раз (2), во второй раз (3)**

десорбции. Начиная с 490° С виден пик (515 °C) термоокислительной деструкции.

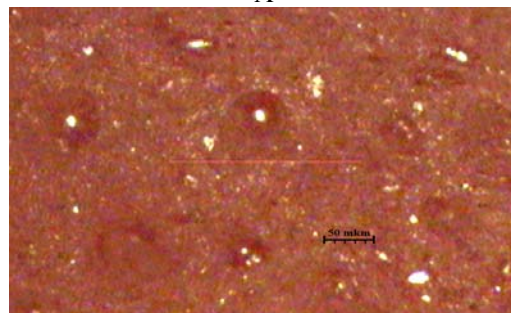


**Рис. 5 - Результаты исследования композита совмещенным методом ДСК-ТГА**

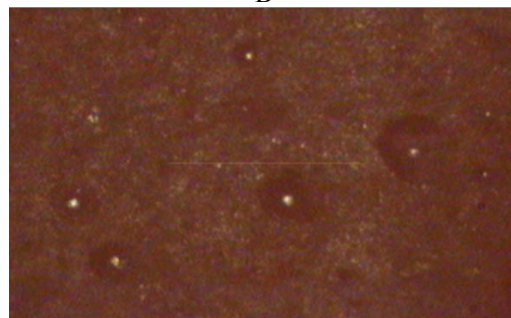
На изображениях оптического микроскопа в исходном образце (А) видны пустые полости размерами от одного до 10 мк. Они могут свидетельствовать о выделении газов в ходе отверждения композиции. После пропускания тока через образец (В) количество этих полостей слегка растет. Этот факт подтверждает поликонденсационный характер дополнительного структурирования в ходе пропускания тока. Повторение экспериментов по снятию вольтамперной характеристики далее (С) приводит к уменьшению числа этих полостей.



**А**



**В**



**С**

**Рис. 6 - Изображения оптического микроскопа (увеличение в 200 раз) в исходном образце (А), после пропускания переменного тока с возрастающим напряжением от 0 до 220 В со ступенькой в 10 В и продолжительностью ступенек 1 мин в первый раз (В), во второй раз (С)**

## Выводы

Исследованы условия разрушения свойств саморегулируемости электропроводящих полисульфидных композиционных материалов под действием высоких температур и больших напряжений источника тока, изучены изменения морфологической структуры и спектров ЭПР. На основе проведенных исследований приведен один из возможных механизмов разрушения свойств саморегулируемости электропроводящих полисульфидных композиционных материалов, заключающийся в образовании в изучаемом композите слоев графита большой протяженности.

*Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-*

### Литература

1. И.К. Сыроватская. Дисс. канд. тех. наук, Ин-т неметаллических материалов СО РАН, Якутск, 2001, 158 с.
2. С.С. Рожков. Дисс. канд. хим. наук, Ин-т хим. Физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, 2008, 118 с.
3. М.Е. Саввинова. Дисс. канд. тех. наук, Ин-т проблем нефти и газа СО РАН, Комсомольск-на-Амуре, 2009, 118 с.
4. А.В. Ишков. Дисс. докт. тех. наук, Алтайский госуниверситет, Барнаул, 2007, 312 с.
5. Р.А. Сафиуллин, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **14**, 12, 67–69 (2011).
6. Р.А. Сафиуллин, Д.М. Кадилов, И.Э. Исмаев, Е.С. Нефедьев, М.К. Кадилов, *Вестник Казанского технол. ун-та*, **15**, 3, 94–95 (2012).
7. В.Е. Гуль, Я.Н. Каплунов, Л.Н. Царский, Н.С. Майзель, *Электропроводящие полимерные материалы, их свойства и применение*. ЦБТИ Мособлсовнархоз, Москва, 1961, С. 53-60.
8. Авт. свид. СССР 180270 (1966).
9. Пат. ФРГ 1808022 (1971).
10. В.Е. Гуль, Л.В. Шенфиль, *Электропроводящие полимерные композиции*. Химия, Москва, 1984, 240 с.

© **Д. М. Кадилов** – асп. каф. физики КНИТУ, daniskdrv@gmail.com; **Р. А. Сафиуллин** – м.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, асс. каф. физики КНИТУ, saffrom@rambler.ru; **С. Е. Нефедьев** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **М. К. Кадилов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, с.н.с. лаб. ЭХС ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, kamaka59@gmail.com; **Е. С. Нефедьев** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики КНИТУ.