

06

## Влияние пероксида на температурные зависимости электропроводности углеродсодержащего полимерного композита

© А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия  
E-mail: zuzin.am@rambler.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2020 г.

В окончательной редакции 10 марта 2020 г.

Принято к публикации 11 марта 2020 г.

Обнаружено существенное различие температурных зависимостей удельного сопротивления углеродсодержащего полимерного композита на основе этиленвинилацетата и такого же композита, насыщенного пероксидом. Установлено наличие достаточно четкой корреляции между характерными точками на температурных зависимостях удельного сопротивления и на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, электропроводность, технический углерод.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.12.49517.18283

Электропроводящие полимерные композиты вызывают повышенный интерес исследователей и разработчиков новых материалов. Важное значение имеют углеродсодержащие композиты на основе пероксидно-сшиваемых полимеров из-за их широкого практического применения при изготовлении экранных оболочек силовых кабелей высокого напряжения, саморегулирующихся нагревательных кабелей, оболочек электромагнитного экранирования и целого ряда других [1–3]. Исследованиям физических свойств таких материалов посвящено большое число работ как у нас в стране, так и за рубежом [2–8].

Целью настоящей работы является исследование влияния насыщения пероксидом на температурные зависимости электропроводности углеродсодержащего композита на основе этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (ТУ) С40 серии „OMCARB“, содержание которого в полимерной матрице составляло 30 wt.%. Получение композитного материала производилось путем смешивания в расплаве полимерной матрицы на лабораторном экструдере EX30. Затем часть композита выдерживалась в расплаве пероксида при температуре 55°C в течение 30 min. Образцы толщиной 2 mm изготавливались путем прессования. Измерения удельного сопротивления  $\rho$  проводились четырехзондовым методом. Для регистрации температурных зависимостей  $\rho(T)$  образцы помещались в печь, которая позволяла устанавливать температуру в диапазоне от 25 до 150°C с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Проводилось несколько циклов нагрева и охлаждения. Для измерения удельного сопротивления чистого ТУ использовалась специальная ячейка, состоящая из кварцевой трубки с внутренним диаметром 8 mm, длиной 120 mm и толщиной стенки 1.5 mm. Электрический контакт обеспечивался с помощью двух цилиндрических упругих электродов. Технический углерод засыпался в трубку малыми порциями и уплотнялся

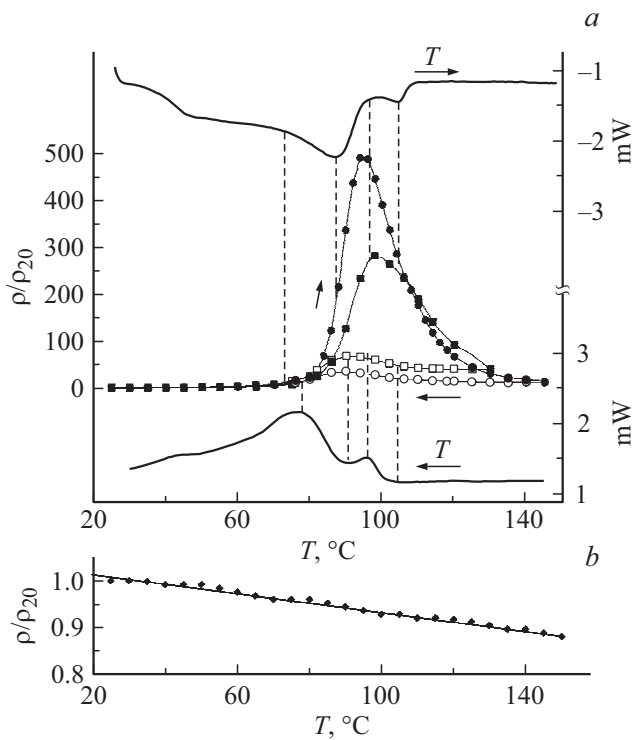
под давлением 50 N/cm<sup>2</sup>, длина  $l$  столбика ТУ в трубке составляла 80 mm. Измеренное значение  $\rho = RS/l$  было равным 0.33  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Образцы композита были также исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора METTLER TOLEDO DSC823e в диапазоне температур от 20 до 150°C.

Отметим прежде всего, что насыщение композита пероксидом приводило к возрастанию удельного сопротивления более чем в 4 раза (с 28 до 134  $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Такое возрастание  $\rho$  можно объяснить экранирующим влиянием пероксида на прыжковый механизм проводимости между частицами ТУ, их препятствием флуктуационному туннелированию и исключением тем самым соответствующего вклада в электропроводность.

На рис. 1, а приведены температурные зависимости относительных значений  $\rho(T)/\rho_{20}$  (где  $\rho_{20}$  — удельное сопротивление при  $T = 20^\circ\text{C}$ ) для исходного композита, не насыщенного пероксидом, зарегистрированные в процессе нагревания и последующего охлаждения. Видно, что имеет место ярко выраженный температурный гистерезис зависимости  $\rho(T)/\rho_{20}$ . Если при возрастании температуры максимальная величина относительного изменения  $\rho(T)/\rho_{20}$  составляла  $\sim 490$ , то при обратном процессе (охлаждении), т.е. на обратной зависимости, она была равна лишь  $\sim 35$ . Во втором цикле нагревания максимальное значение  $\rho(T)/\rho_{20}$  составляло 280.

На этом же рисунке приведены прямая и обратная кривые ДСК при скорости нагревания и охлаждения  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Видно, что характер этих кривых свидетельствует о наличии обратимых фазовых превращений. Два ярко выраженных пика на кривых ДСК свидетельствуют о наличии как минимум двух кристаллических фаз матрицы композита. Начиная с температуры  $\sim 45^\circ\text{C}$  наблюдается эндотермический процесс расстеклования, и с этой же температуры происходит достаточно заметное возрастание  $\rho$ . При температуре  $\sim 73^\circ\text{C}$  начи-



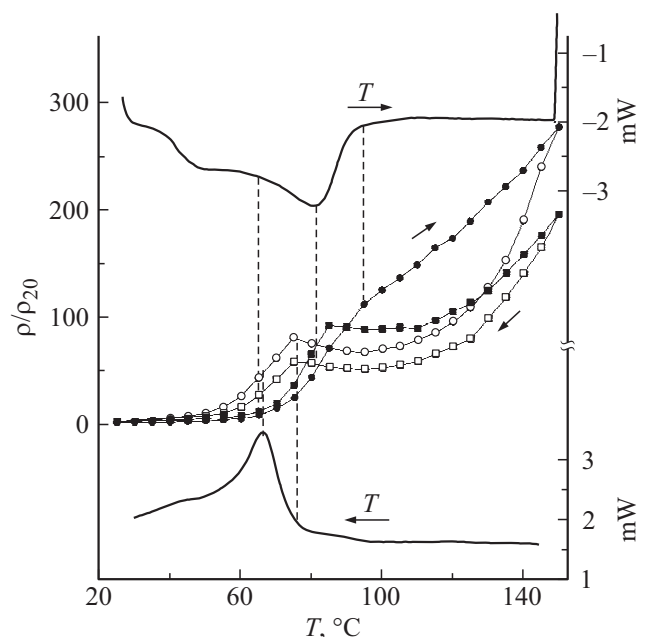
**Рис. 1.** *a* — температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)/\rho_{20}$  исходного композита при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки — первый цикл, квадраты — второй. Вверху и внизу — кривые ДСК. *b* — зависимость  $\rho(T)/\rho_{20}$  технического углерода.

нается участок резкого возрастания  $\rho(T)$ , и, как следует из соответствующей (верхней) кривой ДСК, при этой же температуре начинается процесс плавления первой (низкотемпературной) кристаллической фазы, которая является доминирующей. Первый пик поглощения тепловой энергии ( $T \sim 86^\circ\text{C}$ ) соответствует точке перегиба на участке наиболее быстрого возрастания  $\rho(T)$ . Плавление первой фазы завершается при  $T \sim 96^\circ\text{C}$ , и при этой же температуре удельное сопротивление достигает максимального значения. Плавление второй кристаллической фазы в интервале  $103\text{--}110^\circ\text{C}$ , чему соответствует второй, примерно в 3 раза меньший по интенсивности пик, обуславливает действие дополнительного механизма, влияющего на электропроводность, что проявляется на зависимости  $\rho(T)$ . Таким образом, имеет место довольно четкая корреляция между  $\rho(T)$  и кривыми ДСК. Подобная корреляция имеется также между обратными зависимостями  $\rho(T)$  и соответствующей кривой ДСК. В этом случае максимум на зависимости  $\rho(T)$  отвечает не окончанию плавления первой кристаллической фазы, а началу процесса ее кристаллизации.

На рис. 1, *b* приведена температурная зависимость  $\rho(T)/\rho_{20}$  для чистого ТУ, которая кардинально отличается от аналогичной зависимости для композита (линейно уменьшается с температурой). При этом температурного гистерезиса зависимости  $\rho(T)$  не наблюдалось. Из

этого следует, что все особенности, присущие температурным зависимостям  $\rho(T)$  композита, обусловлены спецификой его состояния.

Температурные зависимости относительного значения  $\rho(T)/\rho_{20}$  и кривые ДСК для композита с таким же (30%) содержанием ТУ, насыщенного пероксидом, приведены на рис. 2. Видно, что зависимость  $\rho(T)$  для такого композита имеет существенно иной характер. В процессе первого цикла нагревания заметное возрастание  $\rho(T)$  начинается при температуре  $\sim 40^\circ\text{C}$ , а участок быстрого возрастания — при температуре  $\sim 65^\circ\text{C}$ , т.е. примерно на  $8^\circ\text{C}$  более низкой, чем для композита без пероксида. При температуре  $\sim 95^\circ\text{C}$  наблюдается некоторый характерный излом и возрастание  $\rho(T)$  с температурой (температурный коэффициент  $\partial\rho/\partial T$ ) становится несколько меньшим. При охлаждении зависимость  $\rho(T)$  носит иной характер и имеет *N*-образный вид. Зависимость  $\rho(T)$  во втором цикле нагревания также является *N*-образной с локальным экстремумом при температуре  $\sim 85^\circ\text{C}$  при нагревании и при температуре  $\sim 75^\circ\text{C}$  при охлаждении. Третий и последующие циклы нагревание-охлаждение ( $25\text{--}150^\circ\text{C}$ ) приводят к менее существенной, хотя и заметной трансформации зависимости  $\rho(T)$ . Сильное отличие зависимости  $\rho(T)$  для насыщенного пероксидом композита от наблюдаемой для исходного и происходящую резкую трансформацию зависимости  $\rho(T)$  после первого цикла нагревания можно объяснить процессом пероксидной сшивки макромолекул этиленвинилацетата. Кроме того, сшитое состояние матрицы этиленвинилацетата препятствует процессу возникнове-



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)/\rho_{20}$  композита, насыщенного пероксидом, при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки — первый цикл, квадраты — второй. Вверху и внизу — кривые ДСК.

ния второй кристаллической фазы, которая формируется в исходном композите без пероксида.

Из рис. 2 следует, что и для композита, насыщенного пероксидом, имеет место довольно четкая корреляция между зависимостями  $\rho(T)$  и кривыми ДСК. В частности, на первоначальной зависимости  $\rho(T)$  при нагревании процесс плавления кристаллической фазы начинается с температуры  $\sim 65^\circ\text{C}$ , и с этой же температуры начинается участок резкого возрастания  $\rho(T)$ . Экстремумы на кривой ДСК соответствуют точкам перегиба на участках максимально быстрого возрастания  $\rho(T)$ . Окончание эндотермического процесса при температуре  $\sim 96^\circ\text{C}$  соответствует точке излома на первоначальной зависимости  $\rho(T)$ , которая, и это необходимо отметить, совпадает с максимумом на зависимости  $\rho(T)$  для композита, не насыщенного пероксидом. Видно, что обратная кривая ДСК с понижением температуры, характерные точки которой смещены в область более низких температур, также хорошо коррелирует с соответствующей зависимостью  $\rho(T)$ .

Необходимо отметить, что локальный экстремум  $\rho(T)$  для насыщенного композита ( $85^\circ\text{C}$ ) смещен относительно наблюдаемого для ненасыщенного ( $\sim 95^\circ\text{C}$ ) примерно на  $10^\circ\text{C}$  в область более низких температур. Примерно на такую же величину смещены относительно друг друга и пики на соответствующих как прямых, так и обратных кривых ДСК.

Таким образом, насыщение пероксидом углеродсодержащего композита на основе матрицы из этиленвинилацетата приводит к заметному возрастанию удельного сопротивления и существенному изменению температурной зависимости  $\rho(T)$ .

Выявлены достаточно четкие корреляции между температурными зависимостями удельного сопротивления и кривыми ДСК, что может быть использовано для анализа фазовых превращений в электропроводящих углеродсодержащих композитах по зависимостям  $\rho(T)$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Мордовия в рамках научного проекта № 18-48-130015 p\_a.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
- [2] *Mather P.J., Thomas K.M.* // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. N 2. P. 401–407.
- [3] *Aneli J., Zaikov G., Mukbaniani O.* // Chem. Chem. Technol. 2011. V. 5. N 1. P. 75–87.

- [4] *Rahaman M., Chaki T.K., Khastgir D.* // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. N 21. P. 7466–7475.
- [5] *Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В.* // Вестн. МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
- [6] *Степашкина А.С., Цобкалло Е.С., Москалюк О.А., Аleshin A.H.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 2. С. 7–14.
- [7] *Борукаев Т.А., Гаев Д.С.* // Прикладная физика. 2017. № 5. С. 76–81.
- [8] *Заднепровский Б.И., Клоев И.Ю., Турков В.Е.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 16. С. 87–94.