

06 Влияние температуры на электрофизические характеристики углеродосодержащих полимерных композитов

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

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430000 Саранск, Россия
e-mail: zuzin.am@rambler.ru

Поступило в Редакцию 30 декабря 2021 г.
В окончательной редакции 4 марта 2022 г.
Принято к публикации 5 марта 2022 г.

Исследовано влияние температуры на электрофизические характеристики полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата, наполненных техническим углеродом для нескольких циклов нагревания–охлаждения. Установлено, что наиболее заметная трансформация температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ после первого цикла нагревания–охлаждения происходит в образцах композита, насыщенных пероксидом. Насыщение композита пероксидом и происходящая сшивка макромолекул приводит к N-образному характеру зависимости $\rho(T)$. Возникновение гистерезиса $\rho(T)$ и его характер свидетельствуют о том, что в исследованных композитах процесс кристаллизации полимерной матрицы оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию проводящей сетки, сформированной в результате агломерации частиц технического углерода, по сравнению с процессами, сопровождающими плавление.

Ключевые слова: полимерные композиты, технический углерод, электропроводность, температурная зависимость.

DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52512.335-21

Введение

Электропроводящие композиционные материалы на основе полимерных матриц находят все более широкое применение в производстве саморегулирующихся нагревательных элементов, экранных оболочек высоковольтных кабелей, различного типа электродов, оболочек электромагнитного экранирования и целом ряде других [1–4]. Применение технического углерода (carbon black, СВ) в качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, несмотря на сравнительно высокий порог перколяции ($C \approx 15\%$) не усложняет процедуру смешивания для достижения необходимой гомогенности композитов и обеспечивает требуемые физико-механические и технологические характеристики при производстве, например, экранных оболочек силовых кабелей высокого напряжения. Использование углеродных нанотрубок из-за специфики их геометрии и пониженного содержания ($\sim 1.5\text{--}2\%$) не исключает вероятности возникновения локальных центров разряда и пробоя в местах выхода нанотрубок за поверхность проводящего слоя композита. Поэтому полимерные композиционные материалы, наполненные техническим углеродом, продолжают привлекать большое внимание исследователей и разработчиков новых материалов [5,6].

Исследованиям температурных зависимостей электропроводности таких материалов посвящено большое количество работ [7–10]. При этом одной из важных задач является исследование факторов, влияющих на температурную зависимость удельного объемного сопротивления $\rho(T)$ и ее стабильность при многократном

повышении и понижении температуры (термоциклировании), что имеет особое значение для разнообразных применений таких композитов, в частности, в качестве саморегулирующихся нагревательных элементов и их функционирования. Полимерные электропроводящие композиты чаще всего обладают ярко выраженной температурной зависимостью удельного объемного сопротивления, демонстрируя при этом как его уменьшение с ростом температуры (отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ОТКС)), так и возрастание значений этого параметра (положительный температурный коэффициент сопротивления (ПТКС)). ТКС при этом определяется как $\frac{1}{\rho_{20}} \frac{d\rho}{dT}$, где ρ_{20} — удельное сопротивление при $T = 20^\circ\text{C}$. В зависимости от фазового состава полимерной матрицы характер температурных зависимостей сопротивления может принципиально различаться. Так, некристаллические полимерные композиты имеют или ПТКС или ОТКС в зависимости от природы полимера и наполнителя, тогда как композит с полимерной кристаллической фазой может иметь на разных участках температурной зависимости $\rho(T)$ как ПТКС, так и ОТКС [11,12]. Также наблюдается неоднозначное поведение значений удельного сопротивления при комнатной температуре ρ_{20} после термообработки, т.е. его снижение или возрастание в результате циклов нагрева и охлаждения.

Часто траектория зависимости $\rho(T)$ при охлаждении не следует траектории при нагреве и наблюдается гистерезис [13,14]. Гистерезис электрических свойств обнаружен в композитах на основе полиэтилена с СВ [15], фто-

ропластового лака с углеродными многостенными нанотрубками [16], полиэтилена с диоксидом ванадия [17]. В то же время гистерезис зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ не наблюдался (практически отсутствовал) в композитах на основе эпоксидной матрицы с СВ [18].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры и термоциклирования, а также содержания СВ и пероксидной шивки на электрофизические характеристики углеродсодержащих полимерных композитов и, в частности, на значения и температурные зависимости удельного объемного сопротивления в образцах с широким диапазоном значений последнего.

1. Образцы и методика эксперимента

В настоящей работе были исследованы образцы композитного материала на основе матрицы из этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался технический углерод (СВ) С40 производства „OMCARB“, содержание (С) которого варьировалось от 15 до 35 массовых долей (%) и обеспечивало прохождение через область перколяции. Образцы композита получали путем смешивания в расплаве полимерной матрицы на лабораторном экструдере ЕХ30. Затем часть изготовленного материала выдерживалась в течение 30 min в расплаве дикумилпероксида при температуре 55°C. Толщина образцов, которые изготавливались путем прессования, составляла 2 mm. Измерения удельного сопротивления ρ в интервале 0–10⁵ Ω·cm проводились четырехзондовым методом, в области более высоких значений с помощью прибора Megger MIT 1025. Для регистрации температурных зависимостей $\rho(T)$ измерительная ячейка с образцом помещалась в электропечь, шаг изменения температуры составлял, в зависимости от участка, 2–5°C, точность ее установки и поддержания — ±1°C. При каждой температуре измерения образец предварительно выдерживался в течение 3 min. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) регистрировались на установке METTLER TOLEDO DSC823e в диапазоне температур 20–150°C. Скорость изменения температуры составляла 5° C/min. Поскольку при изменении температуры эндоили экзотермические процессы в исследуемых образцах композита в определяющей степени связаны с изменениями состояния матрицы (этиленвинилацетата), кривые ДСК на рисунках приведены в пересчете на единицу ее массы, для чего скорректированы (умножены) по ординате на соответствующий коэффициент $k = 1/(1-C)$, где C — содержание СВ.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены зависимости $\rho(T)$ для трех циклов нагревание–охлаждение исходных (без пероксида) образцов композита, содержащих 15, 25, 30 и 35%

технического углерода. Как следует из полученных данных, при увеличении температуры от 20°C удельное сопротивление во всех образцах возрастает, при этом возрастает и температурный коэффициент сопротивления. В первом цикле нагревания образца с $C = 15\%$ СВ (рис. 1, *a*) резкий рост удельного сопротивления начинается при температуре ~ 72°C и достигает максимума при $T = 86°C$. Возрастание относительного значения $\rho(T)/\rho_{20}$ при этом составляет ~ 1.6 · 10⁵. Затем происходит резкое уменьшение ρ с температурой ОТКС при этом имеет значение, большее чем ПТКС на участке возрастания $\rho(T)$. Обратная (при уменьшении температуры) зависимость $\rho(T)$ имеет вид, похожий на кривую при нагревании, но максимум $\rho(T)_{\max}$ при этом имеет меньшее значение и наблюдается уже при $T = 74°C$, т.е. происходит его смещение в область меньших температур примерно на 10°C. Как видно из рисунка, во втором цикле нагревание–охлаждение данного образца существенной качественной трансформации зависимости $\rho(T)$ не наблюдается, но происходит сильное, до ~ 8 · 10⁵, возрастание максимума на зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$. Из рис. 1, *a* видно наличие некоторой нерегулярности на участке снижения $\rho(T)$, особенно проявляющейся в процессе второго и последующих циклов нагревания. Как следует из соответствующей кривой ДСК, положение этой нерегулярности соответствует точке плавления основной полимерной кристаллической фазы. Из полученных данных следует, что второй и последующие циклы нагревания–охлаждения приводят к существенно меньшей трансформации температурной зависимости $\rho(T)$.

С увеличением содержания СВ в составе композита происходит значительное уменьшение величины максимальных относительных значений $\rho(T)_{\max}/\rho_{20}$ (рис. 1, *b–d*). Для образцов с $C = 30$ и 35% СВ нерегулярность, наблюдающаяся на участке снижения прямой зависимости $\rho(T)$, обусловлена действием уже другого фактора, а именно происходящим при несколько более высокой температуре плавлением не основной (доминирующей), а дополнительной полимерной кристаллической фазы, возникновение которой инициировано частицами технического углерода [19].

На рис. 2 представлены температурные зависимости относительных значений удельного сопротивления $\rho(T)_{\max}/\rho_{20}$ для трех циклов нагревания–охлаждения композитов, содержащих 25, 30 и 35% СВ, которые были насыщены пероксидом. Необходимо отметить, что резкое увеличение удельного сопротивления в результате насыщения образцов с $C = 15\%$ СВ не позволило произвести с достаточной точностью регистрацию температурной зависимости $\rho(T)$. Из представленных результатов видно, что характер температурной зависимости $\rho(T)_{\max}/\rho_{20}$ таких композитов существенно отличается от исходных, не насыщенных пероксидом. В первом и последующих циклах нагревания, начиная с ~ 64°C, наблюдается резкое возрастание ρ . Как следует из кривых ДСК, при данной температуре начинается

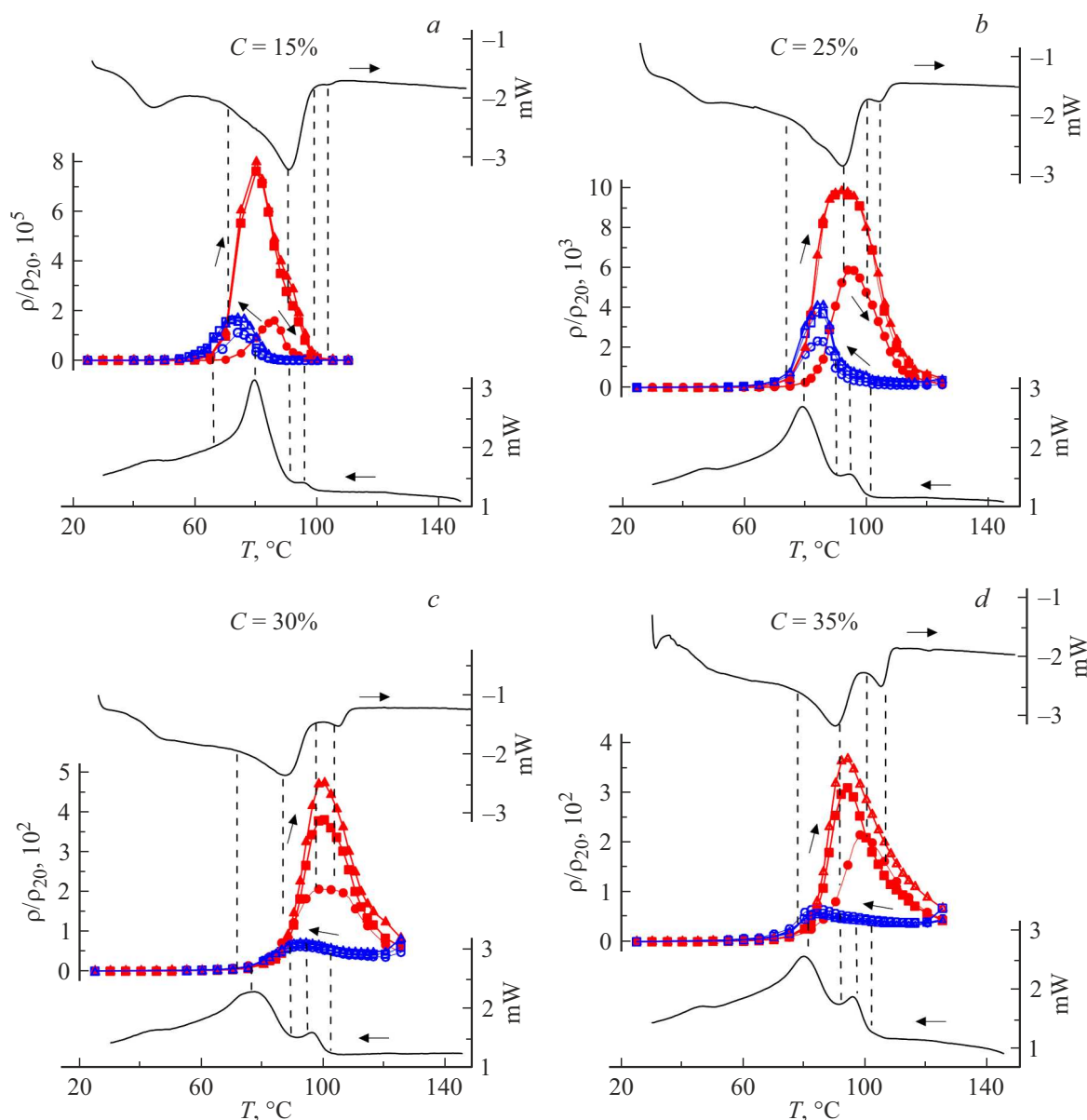


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ исходного композита при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки — первый цикл, квадраты — второй, треугольники — третий. Вверху и внизу — кривые ДСК.

процесс плавления полимерной кристаллической фазы. Окончание процесса плавления ($T \approx 95^\circ\text{C}$) соответствует точке излома на первоначальной зависимости $\rho(T)$, температурный коэффициент сопротивления при этом остается положительным, но несколько меньшим по значению. Дальнейшее возрастание ρ происходит вплоть до 150°C , его относительное значение $\rho(T)/\rho_{20}$ для образца с $C = 35\%$ увеличивается при этом примерно в 88 раз.

Обратная зависимость $\rho(T)$, регистрируемая при снижении температуры, имеет существенно иной характер. Вначале происходит уменьшение удельного сопротивления, а затем с температуры $\sim 102^\circ\text{C}$ его возрастание.

При некоторой температуре (в интервале $74\text{--}85^\circ\text{C}$), значение которой зависит от C , наблюдается локальный максимум, а затем происходит резкий спад $\rho(T)$. Видно, что температура, соответствующая этому максимуму, совпадает с температурой начала процесса кристаллизации на обратной кривой ДСК.

Во втором цикле нагревания прямая зависимость $\rho(T)$ для всех образцов принципиально отличается от зависимости $\rho(T)$ для первого цикла и имеет уже N-образный вид, похожий на зависимость $\rho(T)$, регистрируемую в процессе охлаждения в первом цикле. При этом также наблюдается локальный максимум и ТКС дважды меняет знак. Видно, что величина этого

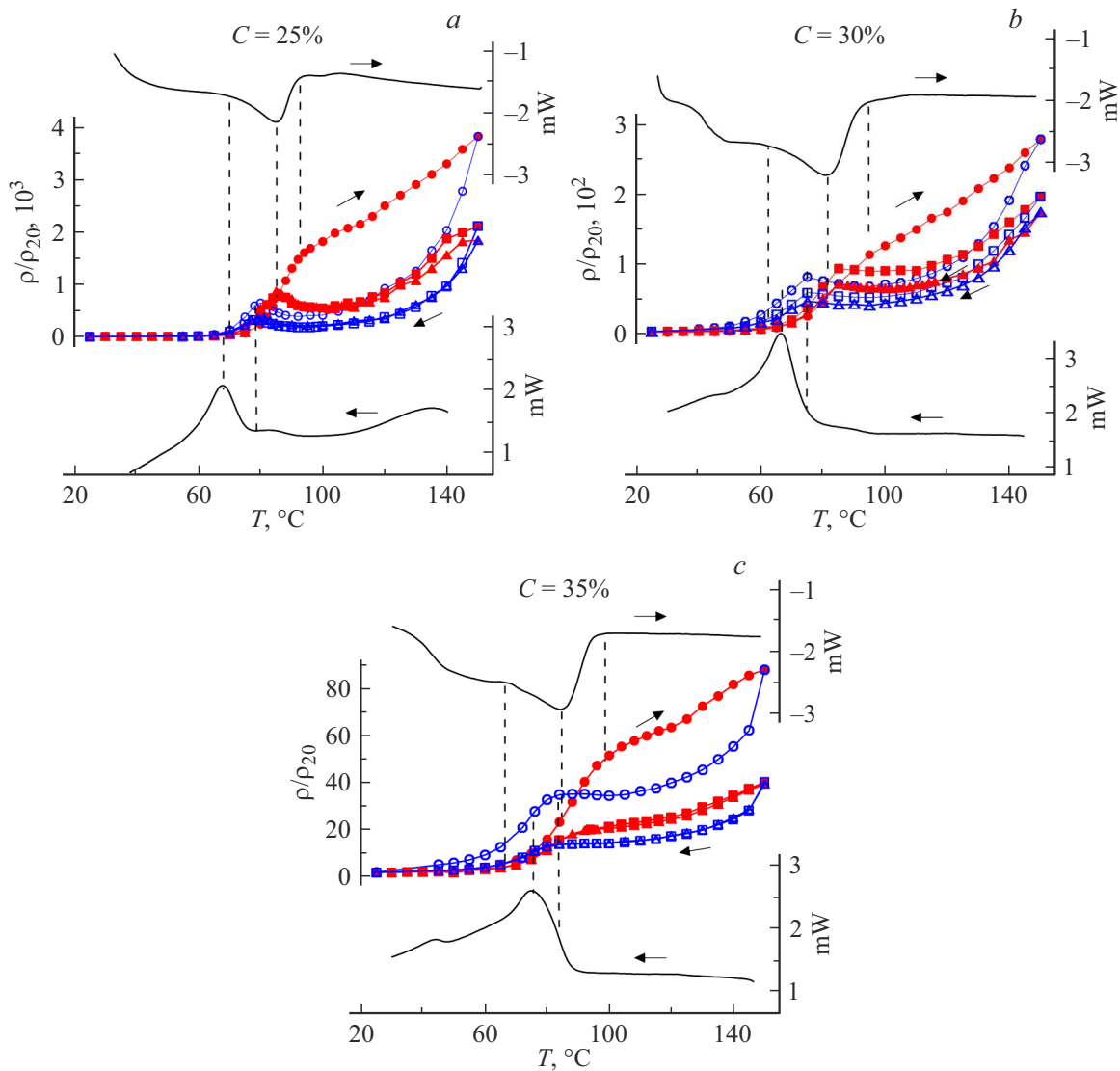


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ композита, насыщенного пероксидом, при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки — первый цикл, квадраты — второй, треугольники — третий. Вверху и внизу — кривые ДСК.

максимума уменьшается с увеличением содержания СВ, в образце с $C = 35\%$ СВ экстремум исчезает, и на обратных зависимостях $\rho(T)$ возникает участок с близким к нулю значением ТКС. В третьем и последующих циклах нагревания–охлаждения изменение характера прямых и обратных зависимостей $\rho(T)$ было существенно меньшим. Как видно из рис. 2, для всех концентраций и во всех циклах температура, соответствующая локальному максимуму, при охлаждении примерно на 10°C меньше, чем при нагревании. Также видно, что имеет место гистерезис зависимостей $\rho(T)$, но величина его, особенно для второго и третьего циклов, значительно меньше, чем для исходных композитов, ненасыщенных пероксидом.

В таблице приведены начальные значения ρ_{20} , а также значения этой величины после первого и второго циклов нагревания–охлаждения. Видно, что после первого

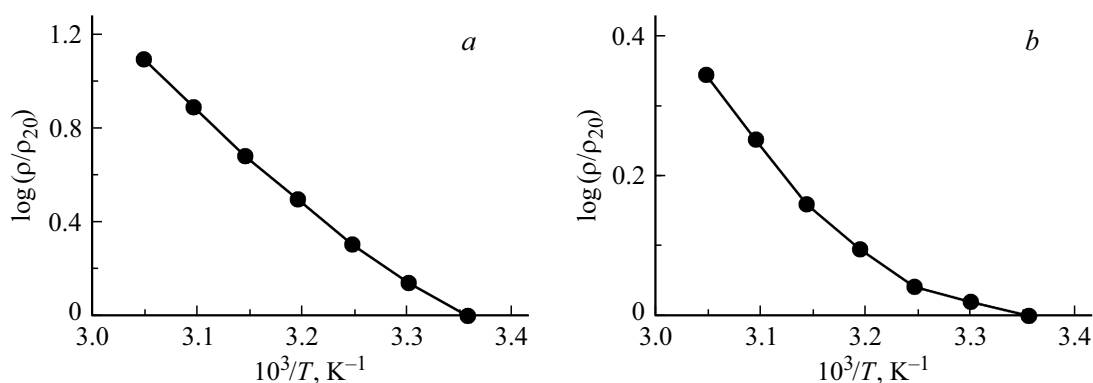
цикла как для исходных, так и насыщенных пероксидом образцов происходит значительное возрастание значений ρ_{20} . После второго цикла изменения ρ_{20} не столь заметны, кроме того, характер изменений различен для исходных и насыщенных пероксидом образцов. Если в первых продолжается возрастание ρ_{20} , то во вторых происходит некоторое снижение этого параметра.

3. Обсуждение результатов

Сильное возрастание ρ_{20} можно, на наш взгляд, объяснить тем, что, кроме перестройки надмолекулярной структуры полимерной матрицы композита дополнительное существенное влияние оказывают изменения размеров токопроводящих фрагментов частиц СВ, происходящие в результате их агломерации при температу-

Параметры образцов композитов

Параметры	Исходные образцы			Образцы, насыщенные пероксидом		
	Начальное значение	После 1 цикла	После 2 цикла	Начальное значение	После 1 цикла	После 2 цикла
C, %	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$
15	$1.59 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$	—	—	—
25	68.5	408	506	$5 \cdot 10^4$	$8.5 \cdot 10^4$	$8.3 \cdot 10^4$
30	4.9	6.2	6.6	159	616	566
35	2	3.3	3.5	7.5	15.4	14

Рис. 3. Зависимости $\log(\rho/\rho_{20})$ от $1000/T$ для разных концентраций ТУ (\log — десятичный логарифм).

рах выше точки плавления полимерной кристаллической фазы.

Возрастание $\rho(T)$ с температурой на начальном участке (с 20°C) как для исходных, так и насыщенных пероксидом образцов, объясняется существенно большим значением температурного коэффициента расширения полимерной матрицы по сравнению с СВ [1]. В результате при увеличении температуры происходит разрыв токопроводящих цепочек, что и приводит к росту удельного сопротивления. Участок резкого возрастания $\rho(T)$, начиная с температуры, примерно равной 60°C , связан с плавлением кристаллической фазы матрицы и более интенсивным разрушением токопроводящей сетки, образованной частицами СВ. По окончании процесса плавления при дальнейшем увеличении T , в исходных образцах, не насыщенных пероксидом, вязкость полимерной матрицы уменьшается. В результате возрастает подвижность частиц СВ, происходит их агломерация, формирование новых проводящих траекторий и, как следствие, резкое уменьшение ρ . Одним из характерных отличий температурной зависимости удельного сопротивления для композита с концентрацией СВ, равной 15%, является то, что по сравнению с другими образцами максимум $\rho(T)_{\text{max}}$ на прямой зависимости $\rho(T)$ наблюдается при температуре, существенно меньшей точки плавления основной полимерной кристаллической фазы (температуры $T \approx 91^\circ\text{C}$, соответствующей пику на кривой ДСК). Положение $\rho(T)_{\text{max}}$ ($T \approx 86^\circ\text{C}$) примерно соответствует

началу плавления этой фазы. В точке плавления наблюдается резкий спад $\rho(T)/\rho_{20}$. Указанное отличие можно объяснить спецификой механизма проводимости при такой концентрации СВ. Исходя из значений ρ_{20} , можно заключить, что в образцах с $C = 15\%$ проводящая сетка из частиц СВ еще не сформирована, и основными механизмами проводимости являются прыжковый механизм, обусловленный перескоками электронов, обладающих энергией около уровня Ферми, и механизм, связанный с туннелированием электронов через потенциальные барьеры между близко (менее 5 nm) расположенными проводящими частицами СВ [20]. Об этом свидетельствует температурная зависимость удельного сопротивления в координатах $\log(\rho/\rho_{20})$ от $1000/T$, которая для образцов с такой концентрацией являлась линейной (рис. 3, a). При больших концентрациях подобная зависимость имела существенно нелинейный характер (рис. 3, b). Наличие в образцах с $C = 15\%$ СВ именно такого механизма проводимости подтверждается также тем, что для них зависимость плотности тока j от напряженности поля E (вольт-амперная характеристика) с хорошей точностью описывалась соотношением Фаулера–Нордгейма [21,22]:

$$j = AE^2 e^{-\frac{B}{E}},$$

где A и B — постоянные. В образцах с $C = 25, 30$ и 35% зависимость $j(E)$ была линейной. Из этого следует, что на прыжковый механизм проводимости и туннелирова-

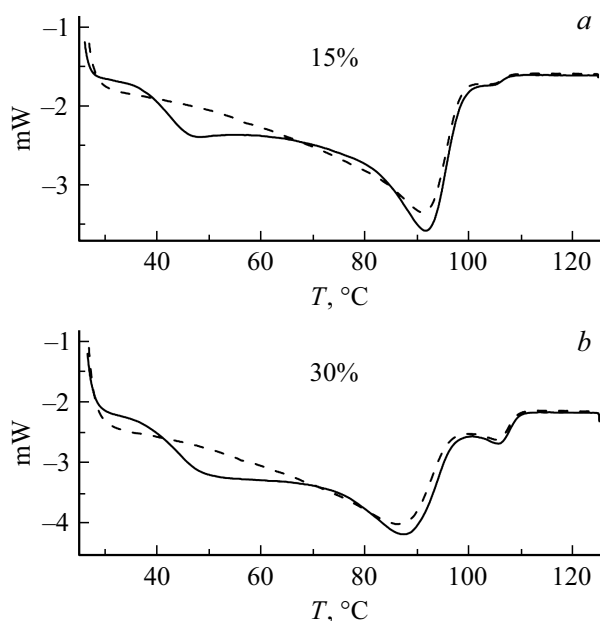


Рис. 4. Кривые ДСК исходных образцов, сплошная линия — первый цикл, штриховая — второй.

ние носителей тока доминирующее влияние оказывают термостимулированные процессы, происходящие в области температур, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы композита.

Как видно из рис. 1, максимум $\rho(T)/\rho_{20}$ как на прямой, так и на обратной зависимостях после первого цикла смещается примерно на 6° в область низких температур, причем для всех образцов. После второго и последующих циклов подобных смещений не происходило. Это коррелирует с данными ДСК, максимум на соответствующей кривой после первого цикла также смещался в область низких температур, но на меньшую величину, примерно на $2\text{--}3^\circ\text{C}$ (рис. 4). Наблюдаемые смещения можно объяснить некоторой перестройкой надмолекулярной структуры матрицы, а также структуры проводящей компоненты (агломератов СВ) композита, происходящей в результате первоначального теплового воздействия. Более чувствительной к этой перестройке оказывается проводимость и ее температурная зависимость. Также из рис. 1 видно, что как в первом, так и в последующих циклах имеет место ярко выраженный гистерезис зависимости $\rho(T)$, причем величина гистерезиса, которую можно определить, как площадь, ограниченную прямой и обратной зависимостями $\rho(T)$, после первого цикла заметно возрастает.

В образцах, насыщенных пероксидом, некоторое снижение ρ , наблюдаемое выше 84°C (рис. 2), т.е. после завершения процесса плавления полимерной кристаллической фазы, также можно объяснить агломерацией становящихся более подвижными частиц технического углерода. Но отсутствие такого же резкого, как в исходных композитах, уменьшения $\rho(T)$ и гораздо

меньшие значения $\rho(T)_{\max}/\rho_{20}$, по-видимому, связаны с влиянием фрагментов из сшитых поперечными связями макромолекул матрицы. При дальнейшем повышении температуры начинает преобладать действие тепловых колебаний, частично разрушающих омические контакты в токопроводящих цепочках СВ, что и приводит к возрастанию $\rho(T)$. Резкую трансформацию $\rho(T)$, наблюдаемую после первого цикла нагревания, можно объяснить произошедшим процессом сшивки макромолекул полимерной матрицы, обусловленной молекулами пероксида.

Как уже отмечено выше, зависимости $\rho(T)$ обладают гистерезисом, особенно ярко проявляющимся в образцах, не насыщенных пероксидом. То, что это гистерезис, а не результат „отставания“ действительной температуры образца от заданной или результат некоторой необратимой перестройки структуры, подтверждается тем, что прямая и обратная зависимости не просто смещены по шкале температур, а существенно различаются по значениям, и их поведение повторяется во втором и последующих циклах нагревания—охлаждения. Из рис. 1 видно, что величина возрастания $\rho(T)/\rho_{20}$ на обратной зависимости много меньше, чем на прямой, т.е. при охлаждении проводимость оказывается значительно более высокой, чем при нагревании. При втором и третьем циклах увеличения температуры образцов величина $\rho(T)_{\max}$ не только достигает, но даже превышает это значение в первом. Такое поведение можно объяснить тем, что значение $\rho(T)$ зависит от предыстории состояния, как результат специфики процессов разрушения и формирования токопроводящей структуры, происходящих при нагревании и охлаждении образцов. Возникновение гистерезиса на температурных зависимостях $\rho(T)$ исследованных в настоящей работе композитов, проявляющегося в том, что в обратном процессе снижения температуры удельное сопротивление композита оказывается существенно более низким, чем при нагревании, можно, на наш взгляд, объяснить следующим. На рис. 5 схематично представлены изменения структуры композита, происходящие при возрастании и уменьшении температуры. Как было отмечено выше, возрастание $\rho(T)$ на начальном участке связано со значительно большим значением температурного коэффициента расширения (ТКР) полимерной матрицы и, в частности, полимерных кристаллических фрагментов, по сравнению с частицами технического углерода и их агломератами, связанными с этими фрагментами, что приводит к разъединению частиц СВ и тем самым к частичному разрушению проводящих цепочек. В результате плавления полимерной кристаллической фазы (ПКФ) процесс разрушения становится весьма интенсивным, что и приводит к резкому возрастанию $\rho(T)/\rho_{20}$. По окончании процесса плавления при дальнейшем увеличении T вязкость полимерной матрицы уменьшается. В результате возрастает подвижность частиц СВ, происходит их агломерация и формирование новых проводящих траекторий, что сопровождается резким снижением $\rho(T)/\rho_{20}$. В обратном процессе при понижении

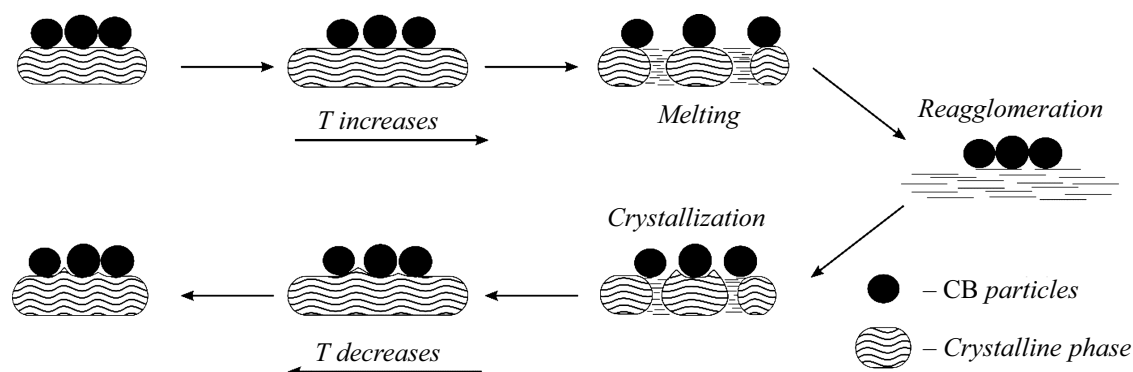


Рис. 5. Трансформация структуры композита при возрастании и уменьшении температуры.

температуры в результате взаимодействия агломератов СВ с формирующимися кристаллическими фрагментами матрицы и тепловых флуктуаций происходит частичное разрушение исходных проводящих цепочек и возрастание $\rho(T)$, но до значений гораздо меньших, чем при плавлении. Дальнейшее снижение температуры приводит к уменьшению $\rho(T)$ из-за вышеотмеченного различия ТКР полимерной матрицы и частиц СВ. При этом происходит существенно большее сокращение размеров полимерных кристаллических фрагментов по сравнению с расстоянием между связанными с этими фрагментами частицами СВ, часть из которых соприкасаются друг с другом и, следовательно, расстояние между ними измениться уже не может. В результате происходит „проскальзывание“ полимерного кристаллического фрагмента относительно связанных с ним частиц СВ и их агломератов. Новый процесс (второй цикл) нагревания приводит к тому, что в результате происходящего при этом увеличения размеров кристаллических фрагментов из-за вышеуказанного различия ТКР происходит разделение частиц СВ, нарушение омических контактов, и, как следствие, разрушение проводимости цепочек. Это объясняет и гораздо большее значение $\rho(T)_{\max}$ во втором цикле нагревания по сравнению с первым, которое наблюдается для всех исходных образцов, не насыщенных пероксидом. Третий и последующие циклы нагревания–охлаждения сопровождаются уже гораздо меньшими изменениями зависимости $\rho(T)$.

Таким образом, процесс образования полимерной кристаллической структуры композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц СВ по сравнению с процессами, сопровождающими плавление. Насыщение пероксидом и сшивка макромолекул матрицы и, как следствие, образование более жесткого полимерного каркаса приводит к значительно меньшей величине гистерезиса зависимости $\rho(T)$ (рис. 2).

Особенности вышеописанных процессов трансформации внутренней структуры композита объясняют и отсутствие эквивалентности равновесных состояний, в

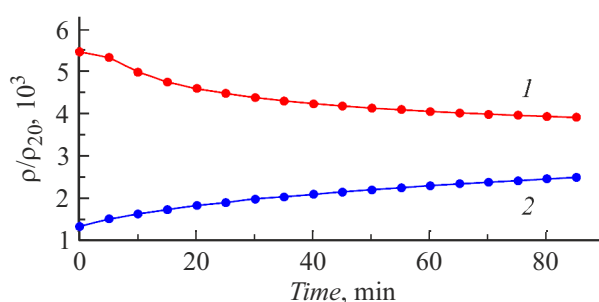


Рис. 6. Зависимости ρ/ρ_{20} для образца с $C = 25\%$ от времени выдержки при температуре 95°C при нагреве (линия 1) и охлаждении (линия 2).

частности значений $\rho(T)$, соответствующих одинаковым значениям температуры, но которые в одном случае достигались при переходе от более низких температур, в другом — от более высоких. Это иллюстрирует рис. 6, где представлены зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ для образца с $C = 25\%$ СВ от времени выдержки при фиксированной температуре, соответствующей максимуму ρ на прямой зависимости $\rho(T)$, т.е. при температуре 95°C . Данная температура в одном случае достигалась в результате нагрева, начиная от комнатной, во втором после охлаждения от $T = 125^\circ\text{C}$. Видно, что, несмотря на достаточно длительную выдержку, достижения одинаковых значений ρ в этих двух случаях не происходит. Подобный характер зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ имели и образцы с другим содержанием СВ.

На рис. 7 приведены зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ от времени выдержки t для образцов с $C = 15$ и 35% при некоторых характерных температурах, а именно температуре, соответствующей точке плавления доминирующей полимерной фазы (88°C) и температуре окончания процесса плавления этой фазы (96°C). Видно, что указанные зависимости носят релаксационный характер и с хорошей точностью описываются выражением $\rho = \rho_0 \exp(-t/\tau)$, где τ — время релаксации. С увеличением температуры T время τ установления равновесного состояния проводящей структуры резко уменьшается, а с увели-

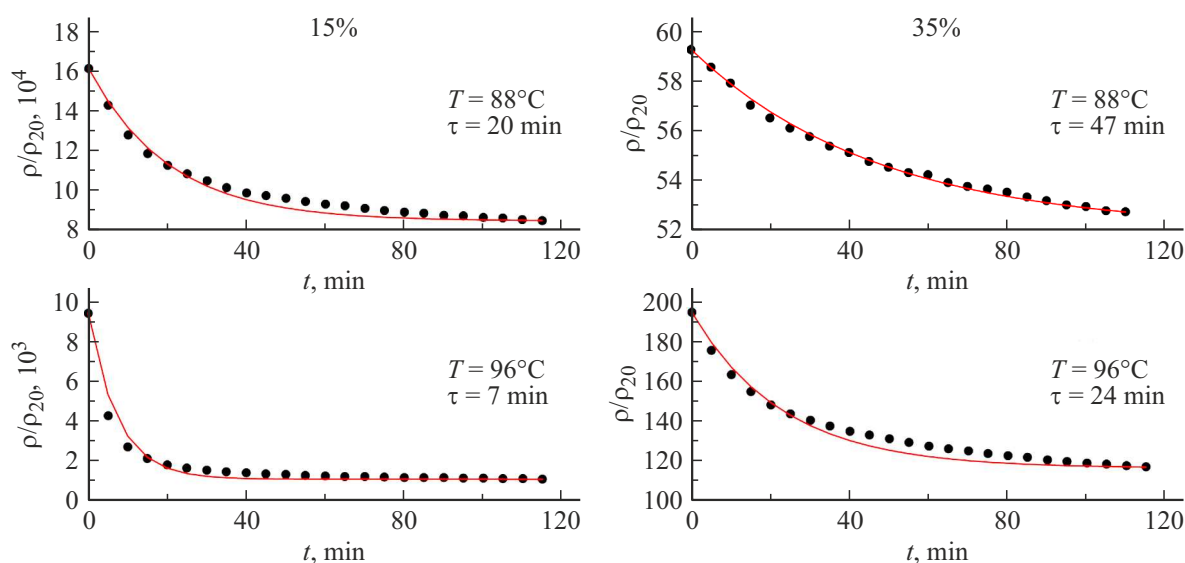


Рис. 7. Зависимости ρ/ρ_{20} от времени выдержки t для образцов с $C = 15$ и 35% . Кружки — эксперимент, линия — расчет.

чением содержания СВ это время возрастает. Один из характерных моментов состоит в том, что в образцах с различным содержанием СВ, но при температурах, соответствующих $\rho(T)_{\max}$ (88 и 96°C для $C = 15$ и 35% соответственно), время τ оказывается практически одинаковым.

Заключение

Таким образом, на основании результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы.

Установлено, что во всех исследованных образцах после первого цикла нагревания—охлаждения происходит возрастание ρ_{20} . В образцах, не насыщенных пероксидом, также происходит значительное увеличение $\rho(T)_{\max}$ на прямых зависимостях $\rho(T)$. Значение $\rho(T)_{\max}$ на обратных зависимостях в результате термоциклирования изменяется в значительно меньшей степени.

Наиболее заметная трансформация зависимостей $\rho(T)$ происходит в образцах композита, насыщенных пероксидом после первого цикла нагревания—охлаждения. В последующих циклах нагревания—охлаждения такие образцы демонстрируют более высокую термостабильность. Это объясняется сшивкой макромолекул полимера, происходящей при воздействии высокой температуры.

Установлено, что насыщение композита пероксидом и происходящая сшивка макромолекул этиленвинилацетата приводит к N-образному характеру температурной зависимости $\rho(T)$ как в процессе нагревания, так и охлаждения.

Возникновение гистерезиса $\rho(T)$ обусловлено тем, что процесс кристаллизации полимерной матрицы композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации

проводящей сетки из частиц СВ по сравнению с процессами, сопровождающими плавление. Пероксидная сшивка макромолекул матрицы сильно уменьшает величину гистерезиса зависимости $\rho(T)$.

Показано, что процессы установления равновесных состояний проводящей структуры углеродсодержащего композита носят релаксационный характер. Время релаксации резко уменьшается с температурой и существенно возрастает с увеличением содержания СВ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Э.Р. Блайт, Д. Блур. *Электрические свойства полимеров* (Физматлит, М., 2008)
- [2] Т.А. Борукаев, Д.С. Гаев. *Прикладная физика*, **5**, 76 (2017). <https://applphys.orion-ir.ru/appl-17/17-5/PF-17-5-76.pdf>
- [3] В.А. Марков, В.А. Гушин, А.В. Марков. *Пластические массы*, **1–2**, 44 (2019). <https://www.plastics-news.ru/jour/article/view/341/341>
- [4] А.С. Степашкина, Е.С. Цобкалло, О.А. Москалюк, А.Н. Алешин. *Письма в ЖТФ*, **41**(2), 7 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41432>
- [5] А.Е. Заикин, Е.А. Жаринова, Р.С. Бикмуллин. *Высокомолекулярные соединения*, **49**(3), 499 (2007). http://polymsci.ru/static/Archive/2007/VMS_2007_T49_3/VMS_2007_T49_3_499-509.pdf
- [6] К.В. Гусев, А.И. Ванин, В.Г. Соловьев, V. Gerbreeders, A. Ogurcovs. *Письма в ЖТФ*, **46**(11), 8 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49489.18217
- [7] J. Aneli, G. Zaikov, O. Mukbaniani. *Chem. Chem. Technol.*, **5**(1), 75 (2011). DOI: 10.23939/chcht05.01.075
- [8] R.M.R. Wellen, E.L. Canedo, M.S. Rabello. *J. Mater. Res.*, **21**(13), 3211 (2015). DOI: 10.1557/jmr.2015.287

- [9] В.А. Марков, Л.Б. Кандырин, А.В. Марков. Вестник МИТХТ, **8** (6), 103 (2013). https://elibrary.ru/download/elibrary_21178990_95492532.pdf
- [10] Б.И. Заднепровский, И.Ю. Клюев, В.Е. Турков. Письма в ЖТФ, **42** (16), 87 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43587>
- [11] M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir. J. Mater. Sci., **48** (21), 7466 (2013). DOI: 10.1007/s10853-013-7561-9
- [12] Q. Zheng, L. Shen, W. Li, Y. Song, X. Yi. Chinese Sci. Bull., **50** (5), 385 (2005). DOI: 10.1007/BF02897450
- [13] N.C. Das, T.K. Chaki, D. Khastgir. J. Appl. Polym. Sci., **90** (8), 2073 (2003). DOI: 10.1002/app.12811
- [14] N.C. Das, T.K. Chaki, D. Khastgir. Plast. Rubb. Compos., **30** (4), 1 (2001). DOI: 10.1179/146580101101541589
- [15] А.В. Марков, А.С. Чижев. Тонкие химические технологии, **14** (2), 60 (2019). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69
- [16] А.А. Бабаев, П.П. Хохлачев, Е.И. Теруков, Ю.А. Николаев, А.Б. Фрейдин, Р.А. Филиппов, А.К. Филиппов. ФТТ, **57** (2), 404 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/41364>
- [17] Е.В. Антонова, В.Р. Колбунов, А.С. Тонкошкур, А.Ю. Ляшков. Технология и конструирование в электронной аппаратуре, **4**, 44 (2013).
- [18] F. El-Tantawy, K. Kamada, H. Ohnabe. Mater. Lett., **56**, 112 (2002). DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00401-9
- [19] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен, В.В. Наумкин. Письма в ЖТФ, **46** (24), 27 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50424.18486 [А.М. Zyuzin, А.А. Karpeev, N.V. Yanzen, V.V. Naumkin. Tech. Phys. Lett., **46** (24), 27 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020120299]
- [20] Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий, А.А. Книжник. ЖТФ, **86** (10), 64 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43673>
- [21] А.В. Елецкий. УФН, **180** (9), 897 (2010). DOI: 10.3367/UFNr.0180.201009a.0897
- [22] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен. Письма в ЖТФ, **48** (1), 31 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.01.51876.18965