

## Нелинейные свойства резистивных полимерных композиционных материалов с агломерированным наполнителем

*Н.Н. Минакова, А.С. Силютин*

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

## Non-Linear Properties of Resistive Polymer Composites with an Agglomerated Filler

*N.N. Minakova, A.S. Silyutin*

Altai State University (Barnaul, Russia)

Показано, что области применения резистивных композиционных материалов зависят от реакции величины объемного электрического сопротивления на эксплуатационные воздействия. Для ряда применений необходима зависимость объемного электрического сопротивления от величины приложенного напряжения, увеличивающаяся в сильных электрических полях — нелинейная вольтамперная характеристика.

Изучались эластомеры, содержащие агломерированный наполнитель — технический углерод. Величина объемного электрического сопротивления регулировалась за счет изменения концентрации электропроводящего наполнителя, материала связующего компонента, марки технического углерода, способа обработки его поверхности. Приведены результаты измерения параметров вольтамперной характеристики в электрических полях различной напряженности. Поведение вольтамперной характеристики оценивалось коэффициентом нелинейности. Представлены величины коэффициентов нелинейности для материалов различного состава. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что наполненные техническим углеродом эластомеры можно отнести к материалам со слабой нелинейностью вольтамперной характеристики.

Показано, что выявленные закономерности могут быть связаны со специфической структурой агломерированного наполнителя (технического углерода). Представлены результаты, подтверждающие, что слабая нелинейность вольтамперной характеристики имеет место при реализации туннельного механизма электропроводности, характерного для высоконаполненных эластомеров.

**Ключевые слова:** резистивные полимерные композиционные материалы, технический углерод, объемное электрическое сопротивление, коэффициент нелинейности, вольтамперная характеристика, туннельный механизм электропроводности.

In this paper, it is shown that application of resistive composite materials depends on its volume electrical resistivity under various conditions. Several conditions require the dependence of volume electrical resistivity on applied voltage to be nonlinear and increasing in strong electric fields. Elastomers with black carbon agglomerated filler are investigated. The value of volume electrical resistivity is controlled by the amount of conductive filler concentration, binder material, type of carbon, and carbon surface processing method. Behavior of voltage-current characteristics in electric fields of various intensity is estimated with a nonlinearity ratio parameter. Several nonlinearity ratio parameters for different composites are obtained, and, in accordance with the results, it is concluded that carbon filled elastomers can be classified as composites with small nonlinearity of voltage-current characteristics.

It is demonstrated that obtained results can be dependant to specific structure of the agglomerated filler (black carbon). Presented results confirm that small nonlinearity of voltage-current characteristics are caused by the tunnel conductivity of highly-filled elastomers.

**Key words:** resistive polymer composites, black carbon, volume electrical resistivity, nonlinearity ratio, current-voltage characteristics, tunnel conductivity.

В современных условиях необходимость в материалах с разнообразными свойствами очень велика. Поэтому широко применяются искусственно созданные композиционные материалы.

Резистивные полимерные композиционные материалы позволяют решать широкий спектр задач в электроэнергетике, электрофизике и т. д. Их выгодно отличает стойкость к агрессивным средам, способность перерабатываться в изделия сложной формы и т. д. [1, 2].

Работа композиционных материалов в электротехнических устройствах требует обычно стабильности объемного электрического сопротивления при воздействии эксплуатационных факторов. Однако для ряда областей применения эффективность работы определяется не только необходимой величиной объемного электрического сопротивления композиционного материала, но и специфическими свойствами, например, регулируемым изменением объемного электрического сопротивления при определенных воздействиях — повышенной температуре, сильном электрическом поле и т. д.

Изменение величины объемного электрического сопротивления в сильных электрических полях позволяет эффективно решать задачи ограничения атмосферных и коммутационных перенапряжений. С этой целью применяются, например, нелинейные ограничители перенапряжений из оксидно-цинковой керамики, имеющей высокий коэффициент нелинейности [3]. Однако проблемы их применения связаны с ограничением размера из-за сложности обеспечения механической прочности для крупногабаритных изделий. Поэтому актуален поиск композиционных материалов с нелинейной вольтамперной характеристикой, свободных от указанных недостатков.

Цель работы состоит в изучении нелинейных свойств резистивных полимерных композиционных материалов в электрических полях различной напряженности при регулировании объемного электрического сопротивления за счет изменения количественного и качественного состава.

Объектами исследования выбраны композиционные материалы на основе каучуков различных марок с использованием агломерированного наполнителя — технического углерода. Нелинейность вольтамперной характеристики изучалась на широком спектре материалов. Применялся технический углерод различных серийно изготавливаемых марок (П-514, П-234, П-366Э). Изучались материалы с модифицированной поверхностью технического углерода [4].

В качестве связующего компонента выбран бутилкаучук БК-2055, как представитель кристаллизующихся каучуков, и бутадиен-метилстирольный каучук, как представитель аморфных каучуков. Количество аморфной фазы в каучуке влияет на объем, предоставляемый для распределения техническому углероду,

что влияет на реализуемый механизм электропроводности [1]. Такой широкий выбор объектов исследования позволяет изучить закономерности, отражающие вклад основных компонентов композиционного материала в формирование нелинейности вольтамперной характеристики.

Технология изготовления композиционного материала включала следующие этапы: смешение, профилирование изделия, вулканизацию. Дополнительно выполнялось разделение заготовки на изделия заданного размера, нанесение электродов на торцевые поверхности [5]. Исследования проводились на разных по размерам изделиях цилиндрической формы. Основной вид образцов — цилиндры диаметром 0,03 и высотой 0,05 м. Вольтамперные характеристики снимались с помощью установки, позволяющей плавно регулировать напряжение [1]. Вольтамперная характеристика порошка технического углерода измерялась с помощью методики [6].

Форма вольтамперной характеристики оценивалась в различных диапазонах напряжений показателем нелинейности  $\alpha$

$$\alpha = \frac{\lg U_2 - \lg U_1}{\lg I_2 - \lg I_1},$$

где  $U$  — величина приложенного напряжения,  $I$  — величина тока при соответствующих значениях напряжения;  $U_2 = 0,1 \cdot U_1$ .

Результаты экспериментов представлены на рисунках 1–5. Полученные результаты показали, что вольтамперная характеристика рассматриваемых объектов исследования практически линейна (рис. 1).

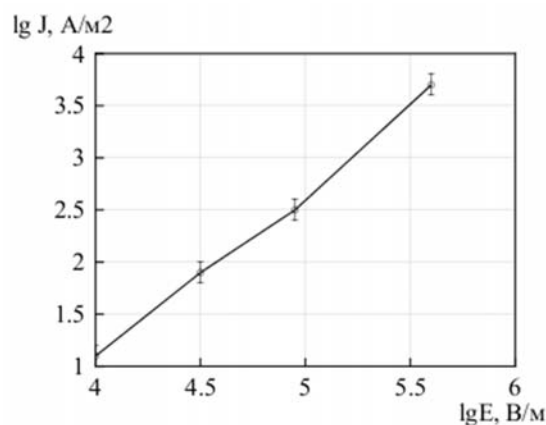


Рис. 1. Зависимость плотности тока от напряженности электрического поля для композиционного материала на основе БК-2055, 65 весовых частей П-514

Расчеты значений коэффициента нелинейности показали, что при увеличении напряженности электрического поля слабая нелинейность сохраняется. Закономерность практически не зависит от вида электропроводящего компонента и модификации его по-

верхности, например, нанесением полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (рис. 2).

Нелинейность незначительно возрастает при уменьшении концентрации электропроводящего наполнителя (рис. 3). Такая же закономерность наблюдается, если материал связующего композиционного материала относится к аморфным каучукам (рис. 3).

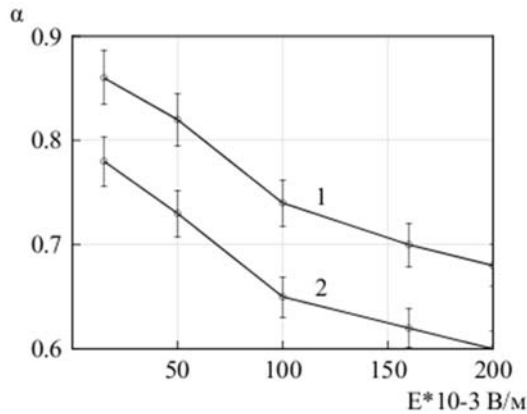
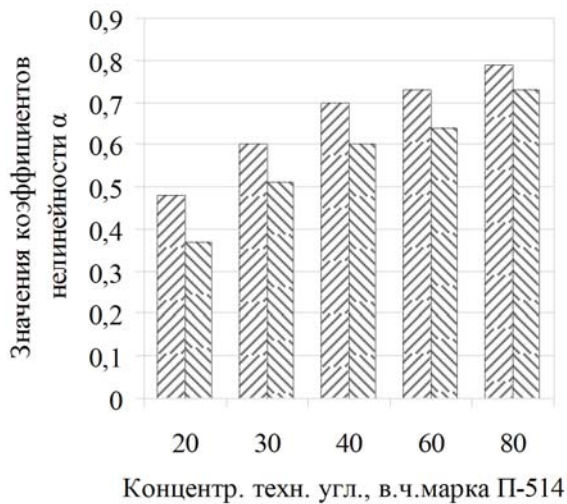


Рис. 2. Зависимость показателя нелинейности от напряженности электрического поля для композиционного материала на основе БК-2055, 65 весовых частей П-514. 1 — модификация П-514, 4% ПАУ при обработке в инертной среде, режим 9000С, 30 минут; 2 — П-514



■ — связующий компонент БК-2055;  
 ■ — связующий компонент СКМС-30АРК

Рис. 3. Значения коэффициентов нелинейности в зависимости от материала связующего компонента

Регулирование величины объемного электрического сопротивления композиционного материала за счет использования технического углерода различных ма-

рок (П-514, П-234, П-366Э) незначительно влияет на величину коэффициента нелинейности (рис. 4).

Коэффициент нелинейности слабо изменяется при модификации поверхности технического углерода (рис. 5).

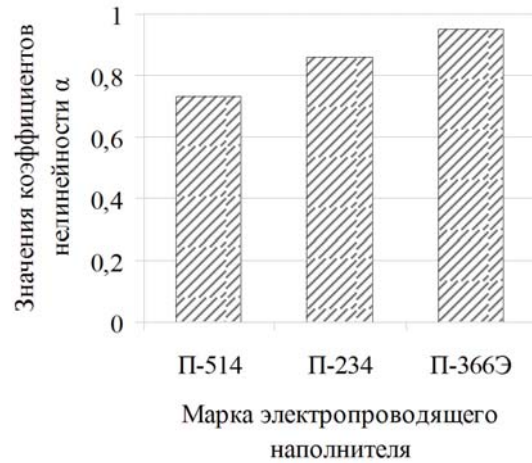


Рис. 4. Значения коэффициентов нелинейности в зависимости от материала электропроводящего наполнителя

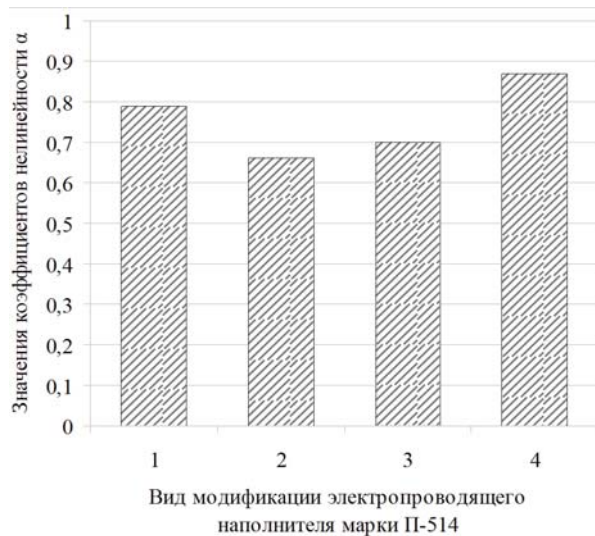


Рис. 5. Значения коэффициентов нелинейности в зависимости от вида модификации поверхности технического углерода марки П-514. Исходный — 1; обработка ацетоном — 2; термообработка в окислительной среде, 4000С, 5 мин. — 3; нанесение ПАУ с последующей термообработкой в инертной среде — 4

Полученные результаты изучения вольтамперных характеристик показали, что наполненные техническим углеродом каучуки можно отнести к слабо нелинейным материалам. Изменение количественного и качественного состава не изменяет определяющим образом коэффициент нелинейности.

Представляло интерес проанализировать причины выявленных закономерностей. Была высказана гипотеза о том, что слабая нелинейность вольтамперной характеристики связана с особенностями структуры электропроводящего наполнителя — склонного к агломерированию технического углерода.

Можно полагать, что слабая нелинейность связана с особенностями поверхностного слоя технического углерода. Его поверхность имеет значительную энергетическую неоднородность. Установлено наличие на поверхности частиц технического углерода слоя углеводородов вследствие сорбции поверхностью промежуточных продуктов неполного пиролиза сырья, обладающего диэлектрическими свойствами. Согласно исследованиям, нельзя провести четкой границы между техническим углеродом и молекулами поликонденсированной ароматики [7].

Высокая нелинейность, например оксидно-цинковой керамики, согласно проведенным исследованиям обеспечивается высокоомностью межкристаллитного слоя, сопротивление которого должно превышать сопротивление объема кристаллитов. Определяющим фактором нелинейности вольтамперной характеристики является существование обедненных слоев толщиной ~ 1000 ангстрем и потенциальных барьеров на границе зерен [8].

Структура технического углерода не согласуется с указанными особенностями. Измерение вольтамперной характеристики порошков технического углерода показало, что коэффициент нелинейности для рассматриваемых марок технического углерода и модификаций поверхности находится в пределах 0,85–0,95.

Можно также предположить, что слабая зависимость объемного электрического сопротивления от величины приложенного напряжения связана с механизмами электропроводности, которые имеют место в изучаемых материалах. В работе [1] показано, что для применений в электроэнергетике и электрофизике перспективны высоконаполненные эластомеры. В них реализуются туннельный и омический механизмы электропроводности, то есть из-за особенностей агломерированного наполнителя имеют место либо непосредственное контактирование частиц между собой, либо контактирование с прослойкой наполнителя до 100 ангстрем. Вольтамперные характеристики единичного контакта, полученные по уравнениям туннельного механизма электропроводности [1], имеют вид, представленный на рисунке 6. Практически

линейная вольтамперная характеристика сохраняется при изменениях толщин прослойки между электропроводящими частицами, возможных согласно расчетным моделям при учете особенностей агломерированного наполнителя.

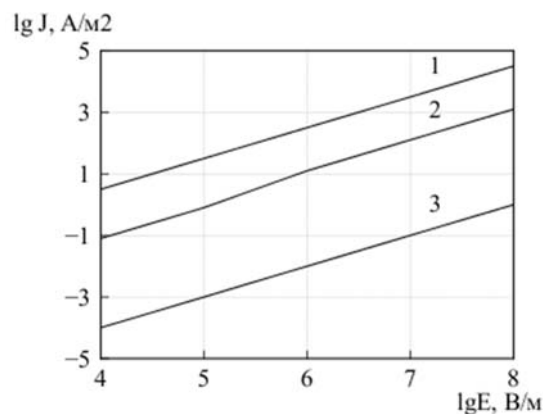


Рис. 6. Зависимость плотности тока в единичном контакте от величины напряженности электрического поля при различных работах выхода электронов электропроводящего наполнителя:  $\epsilon = 1$ ,  $\delta = 20$  ангстрем,  $T = 3000\text{K}$ . 1 –  $A = 0,8$  эВ, 2 –  $A = 1,2$  эВ, 3 –  $A = 2,0$  эВ

Согласно исследованиям [1] для композиций, в которых работает туннельный механизм электропроводности, характерна слабая нелинейность вольтамперной характеристики (0,6–0,9) в диапазоне напряженностей электрического поля ( $\lg E$ , кВ/м от 4 до 8).

В [9–11] установлено, что при непосредственном контактировании электропроводящих частиц вольтамперная характеристика наполненных полимерных композиций линейна.

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод: резистивные полимерные композиционные материалы с агломерированным наполнителем имеют слабую зависимость величины объемного электрического сопротивления от величины приложенного напряжения. Поэтому полимерные материалы целесообразно применять для назначений, не требующих высокой нелинейности вольтамперных характеристик в сильных электрических полях. Слабая нелинейность может быть связана с особенностями структуры агломерированного наполнителя, а также с действующим механизмом электропроводности.

### Библиографический список

1. Минакова Н.Н., Ушаков В.Я. Физико-технические основы создания высоконаполненных эластомеров и управления их резистивными свойствами. — М., 2003.
2. Криков В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. — М., 1984.

3. Бутенко В.Ф., Важов В.А., Кузнецов Ю.И. и др. Техника высоких напряжений. — Томск, 2008.
4. Голицын В.П., Артамонова Г.В. Экспериментальное изучение свойств поверхности технического углерода: кислотно-основные свойства фильтратов. Деп. ВНИИТЭ-ХИМ, 08.02.1992. № 162 ХП.
5. Голицын В.П., Минакова Н.Н. Промышленная технология изготовления электротехнических изделий из высоконаполненных эластомеров // Композиты — в народное хозяйство России (Композит-97) : сб. тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. / Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. — Барнаул, 1997.
6. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. — М., 1979.
7. Зуев В.П., Михайлов В.С. Производство сажи. — М., 1970.
8. Пугачев С.И., Рытов Е.Ю. Ультразвуковое формообразование электрофизической керамики // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. — 2011. — № 12.
9. Батаев А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. — Новосибирск, 2002.
10. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. — М., 1984.
11. Сичкарь В.Р., Брискман Б.А., Буканов И.Г. Электропроводность полимерных композиций на основе полиэтилена и технического углерода // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1997. — Т. 39, № 6.