

УДК 678.679.32

СВИСТІЛЬНИК Р. Ф., ПАТЛУН Д. В.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПЗИТНИХ ПОКРИТТІВ

Мета дослідження. Встановлення впливу температури на значення питомого електричного опору композитних покриттів різного складу.

Методи дослідження: Вимірювання поверхневого електричного опору проводилось за методом Кельвіна з використання чотирьохелектродної комірки. Вимірювання температури нагрівальної поверхні здійснювалось за допомогою резистивного датчика температури. Товщина шару композитного покриття визначалась за допомогою мікрометра.

Результати. Встановлено зміна значення питомого електричного опору композитних покриттів в температурному діапазоні 30–120°C. Композитні покриття з полімерними матрицями нітроцелюлоза та бакелітова смола демонструють негативний температурний коефіцієнт опору. Композитне покриття на основі полівінілбутиралу володіє позитивним коефіцієнтом опору, що свідчить про придатність такої системи для застосування у нагрівальних елементах.

Виявлено вплив залишкової вологи на властивості композитних покриттів на основі полівінілбутиралу та бакелітової смоли. Спостерігається значне зростання опору та вивільнення низькомолекулярних сполук, що зумовлює необхідність попередньої термічної обробки покриттів перед його застосуванням.

Вплив полімерної матриці на значення питомого електричного опору є суттєвим. Найнижче значення питомого опору спостерігається у композиції на основі нітроцелюлози. Найвищі значення виявлені у композиціях на основі бакелітової смоли та суміші бакелітової смоли та полівінілбутиралу.

Наукова новизна. Встановлено вплив температури на електричні характеристики електропровідних покриттів та значення температурних коефіцієнтів опору.

Практична значимість. Встановлено вплив циклічного нагрівання та необхідності попередньої термічної обробки зразків перед застосуванням.

Ключові слова: температурний коефіцієнт опору; електропровідний наповнювач; електропровідні полімерні покриття; сажа; графіт.

Вступ. В епоху стрімкого розвитку науки та техніки, електропровідні полімерні композитні покриття займають особливе місце серед інноваційних матеріалів, які відкривають нові можливості в електроніці, автомобільній промисловості, аерокосмічній галузі та багатьох інших сферах [1, 2]. Однак, їх функціональні властивості, зокрема електропровідність, можуть змінюватися під впливом різних зовнішніх чинників, серед яких температура відіграє ключову роль. Розуміння взаємозв'язку між температурою та електропровідністю цих матеріалів є важливим для їх ефективного використання та дальшого вдосконалення [3–5]. У [6, 7] роботі розглянуто основні механізми, які визначають вплив температурних змін на електропровідність полімерних композитних покриттів та розкрито практичне значення цих експериментів.

Електрична провідність полімерних композитів, що складаються з діелектричної матриці та електропровідного наповнювача, може бути пояснена за допомогою перколяційної теорії. Згідно котрої електричні заряди переміщуються через контактні ланцюжки частинок електропровідного наповнювача. Кількість контактних ланцюгів на одиницю об'єму або площі визначає значення електричного опору композитного матеріалу. Температура може суттєво впливати на перколяційні ланцюжки через різноманітні механізми. Найбільш вагомим фактором є теплове розширення як матриці та і композитного наповнювача.

Температура може впливати на електропровідність полімерних композитних покриттів різними способами [8–10]. З підвищенням температури мобільність полімерних ланцюгів

зростає, що може впливати на електропровідність. Температурні зміни можуть впливати на взаємодію між провідними наповнювачами, зокрема контакт між частками, що може змінювати особливості формування перколяційних шляхів провідності. На певних температурах може відбутися активація носіїв заряду, що підвищує електропровідність.

Деякі полімери мають фазові переходи (наприклад, склування) при певних температурах, що може раптово змінити їхню електропровідність. Ці процеси можуть викликати зміни у властивостях матеріалу, зокрема при підвищеній температурі, коли активізуються молекулярні рухи та реакції між компонентами. З підвищенням температури полімери та їх композити розширюються, що може вплинути на об'ємну фракцію провідних наповнювачів та, відповідно, на електропровідність.

Значення температурного коефіцієнту опору необхідне для розрахунку потужності електричних нагрівачів, а також для точного вимірювання електричного опору при певному значенні температури.

Постановка завдання. Встановити вплив температури на значення питомого електричного опору композитних покриттів різного складу.

Вихідні матеріали та методи. Для досліджень було використано електропровідні полімерні покриття, що містили суміш наповнювачів – колоїдний графітовий препарат марки С-0 (ТОВ «Завалівський графіт») та електропровідна сажа марки ХС 72 Cabot Corporation.

Дані системи досліджено у попередніх роботах [11]. Дослідження впливу температури на електричні властивості є необхідним кроком при застосуванні композитних покриттів у нагрівальних елементах, а також для здійснення корегування результатів вимірювання опору при різних температурах.

Як полімерні матриці використовували полівінілбутираль (ПВБ) марки SDW-3А, бакелітову смолу (БС) (фенол формальдегідна смола резольного типу) марки СФ-0112, нітроцелюлозу (НЦ) марки А-400.

Виходячи з попередніх проведених досліджень було обрано успішну композицію з 30% мас. вмістом полімерної матриці та електропровідних наповнювачів – графіту – 60% мас. та сажі 10% мас. [11]. З даної композиція була виготовлена серія композитних покриттів з різними полімерними матрицями та однаковим вмістом та складом композитного наповнювача. Рецептний склад досліджуваних композицій наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Рецептурний склад досліджуваних полімерних композицій

№ композиції	Вміст компонентів, % мас.				
	Полімерна матриця			Наповнювач	
	ПВБ	БС	НЦ	Графіт	Сажа
1	30	-	-	60	10
2	25	5	-	60	10
3	20	10	-	60	10
4	-	30	-	60	10
5	-	-	30	60	10

Технологія отримання розчинів електропровідних полімерних композитів (фарб) та формування з них покриттів на поверхні субстратів детально описані в статті [11]. У якості субстрату на якому формувалося покриття використовували полімерну плівку з поліетилентерефталату, з товщиною 200 мікрон. Покриття наносили за допомогою регульованого ракельного аплікатора, котрий переміщували на поверхні субстрату зі стабільною швидкістю 50 мм/хв. Покриття висушували протягом 24 год при температурі 25°C та відносній вологості 75%.

Дослідження впливу температури на електричні властивості покриттів здійснювали у комірці для вимірювання опору, що оснащувалася нагрівальним столиком та блоком регулювання температури на основі регулятора температури Yamatake sdc15. Нагрів здійснювали від кімнатної температури до 120°C з кроком 5°C. Зразок нагрівали у комірці до заданої температури та витримували на протязі 10 хв для стабілізації значення температури, після чого вимірювальну частину опускали на зразок та фіксували значення опору.

Значення температурного коефіцієнта розраховували за формулою [12]:

$$\alpha = \frac{1}{R_1} \frac{\Delta R}{\Delta T}, \quad (1)$$

де α – температурний коефіцієнт опору; R – опір провідника при початковій температурі; ΔR – зміна опору; ΔT – зміна температури.

Вимірювання електричного опору здійснювали за 4-х електродною схемою з використанням омметра RS PRO RM-804.

На рис. 1 зображено вимірювальний стенд для визначення залежності питомого електричного опору дослідних зразків від температури.



Рис. 1. Зовнішній вигляд вимірювального стенду для визначення залежності питомого електричного опору від температури

Результати досліджень. Дослідження температурної залежності питомого електричного опору наведені на (рис. 2–7). Вимірювання здійснювались як в процесі нагрівання так і в процесі охолодження. В процесі пошукових досліджень було встановлено, що питомий електричний опір дослідних зразків змінюється в процесі здійснення циклів нагріву охолодження.

Для композиції №1 (рис. 2) під час першого нагрівання спостерігається збільшення питомого електричного опору, а при охолодженні опір зменшується в незначній мірі. При наступних нагріваннях і охолодженнях спостерігається незначне зростання та падіння опору. Різке зростання опору при першому нагріванні ймовірно пов'язано з випаровуванням летких сполук можливо вологи або складових розчинника. Іншою ймовірною причиною явища, що спостерігається є протікання хімічних процесів у полімерній матриці (структурування або деструкції).

Під час першого та другого нагрівання зразка №1 (рис. 2) спостерігається зростання питомого електричного опору з ростом температури, що свідчить про позитивний температурний коефіцієнт. Під час наступного циклічного прогрівання зразка №1, спостерігається незначне падіння опору на 5%. Подібна зміна впливу температури можливо

пов'язана з протіканням процесів структурування полімерної матриці. Вимірювання маси зразків під час здійснення циклів нагріву охолодження виявило зменшення маси зразка під час першого циклу нагрівання, що свідчить про випаровування летких компонентів з композитного покриття.

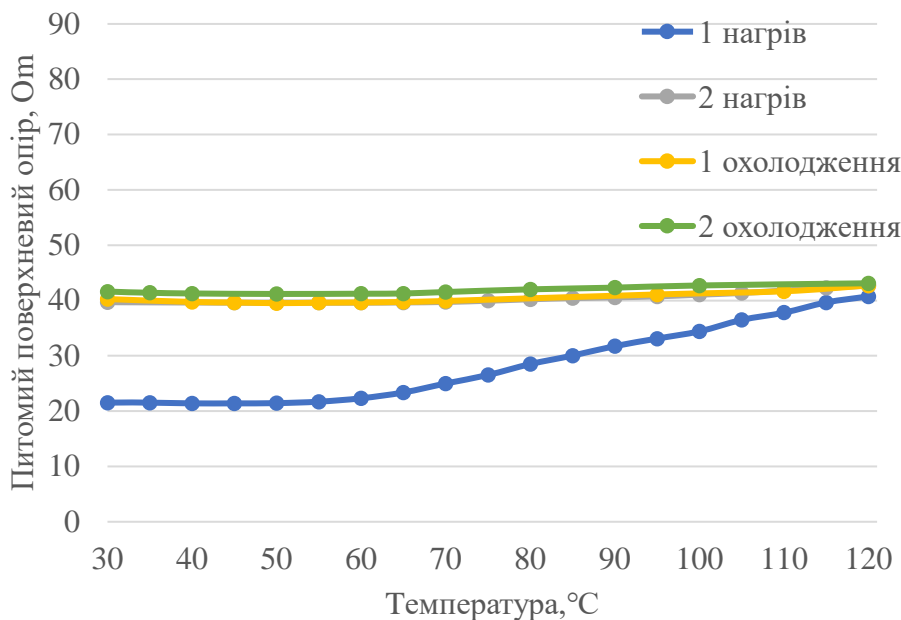


Рис. 2. Залежність питомого поверхневого електричного опору від температури для композиції №1

Леткі компоненти можливо потрапили в композитне покриття з розчинника (ізопропіловий спирт) або з атмосфери (волога). Поглинання або наявність летких компонентів у складі композитного покриття призводить до його набухання, а нагрівання покриття призводить до випаровування летких компонентів та подальшої усадки зразка. Чергування набухання та усадки може мати вплив на перколяцію електропровідного наповнювача у складі композитного покриття. Здійснення циклічного нагріву-охолодження з тривалою витримкою зразків у кімнатних умовах (відносна вологість 75% і температура 25°C) не призвело до повторення характеру зміни опору, котрий спостерігався під час першого прогріву зразка №1. Поглинання вологи з атмосфери можна вважати малоімовірним.

Було визначено ваговим методом, що ізопропіловий спирт який був використаний у якості розчинника для приготування композитних покриттів, містить вологу у кількості 2,5%. З літературних даних відома здатність ПВБ розчинятись в спиртово-водних сумішах [13].

Найбільш ймовірною причиною дослідженої поведінки є присутність та вплив вологи у ПВБ матриці. Вода, що міститься в розчиннику проникнула в композитне покриття і утримувалась там у зв'язаному вигляді.

При застосуванні ПВБ матриці у композитних покриттях для нагрівальних елементів слід враховувати взаємодію матриці з вологою та здійснювати термічну обробку покриття перед застосуванням.

Для композиції №2 (рис. 3) спостерігаються схожі властивості, як і для композиції №1 (рис. 2), але відмінність полягає в тому, що спостерігається незначне падіння питомого поверхневого електричного опору при другому та третьому циклі нагрівання та охолодження в межах 5–10%, що ймовірно пов'язано з впливом БС. Більш повільне збільшення питомого поверхневого електричного опору при першому циклі нагрівання та охолодження, хоча в кінцевій точці питомий поверхневий електричний опір збільшується значно та досягає 130%.

Для композиції №3 (рис. 4) спостерігаються схожі властивості як і для композиції №1 (рис. 2), але відмінність полягає в тому, що питомий поверхневий електричний опір більш повільно збільшується при першому циклі нагрівання та охолодження починаючи з 80°C ймовірно завдяки додаванню 10% БС, що заважає зростанню опору при вищих температурах. Хоча кінцева точка нагріву збільшує показник питомого поверхневого опору в 2 рази для композицій №1–3. Різниця тільки в більш значному падінні питомого поверхневого електричного опору при другому та третьому циклах нагріву-охолодженню в межах 10–15%.

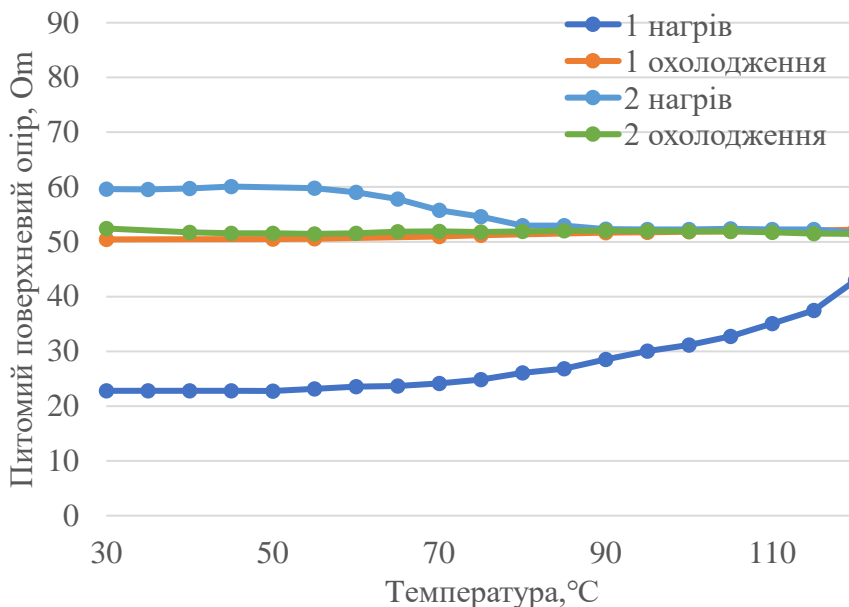


Рис. 3. Залежність питомого поверхневого електричного опору від температури для композиції №2

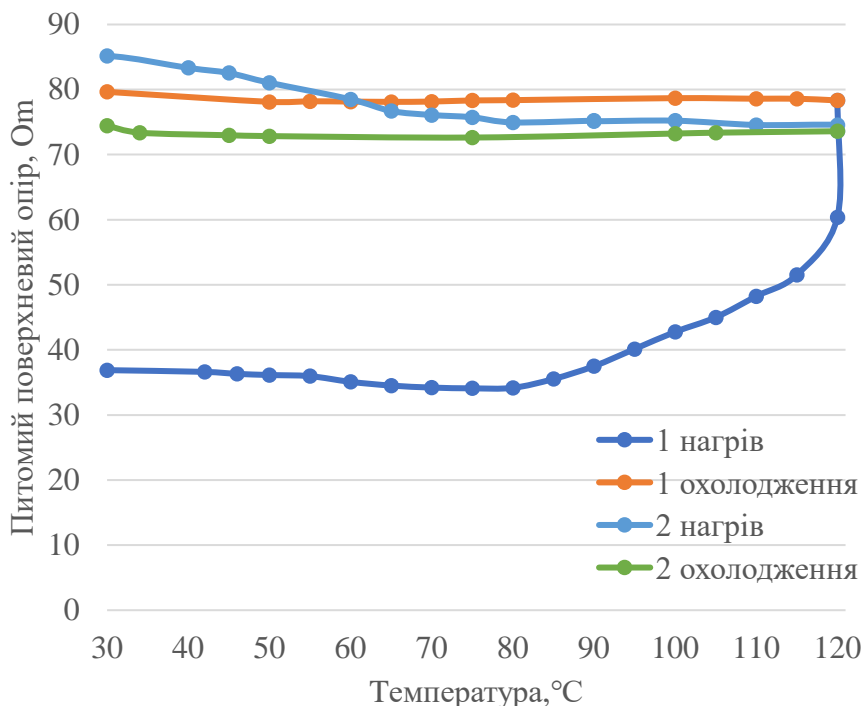


Рис. 4. Залежність питомого поверхневого електричного опору від температури для композиції №3

Для зразка №4 (рис. 5), який містить полімерну матрицю БС, спостерігається несуттєве зростання питомого поверхневого електричного опору після першого циклу нагріву-охолодження – близько 20%, що вказує на менш виражений вплив вологи на полімерну матрицю. Питомий поверхневий електричний опір почав зростати тільки після 100°C. При наступних циклах нагрівання та охолодження питомий поверхневий електричний опір знизився на 15%. При підвищенні температури при наступних циклах нагрівання та охолодження спостерігається зниження питомого поверхневого електричного опору. Після нагрівання зразка до 120°C питомий поверхневий електричний опір продовжив подальше зниження.

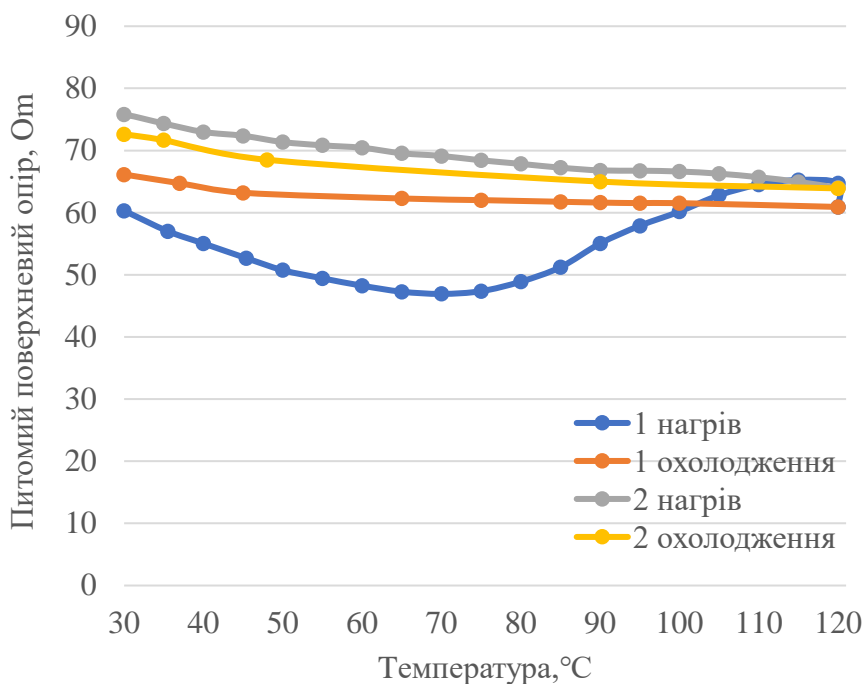


Рис. 5. Залежність питомого поверхневого електричного опору від температури для композиції №4

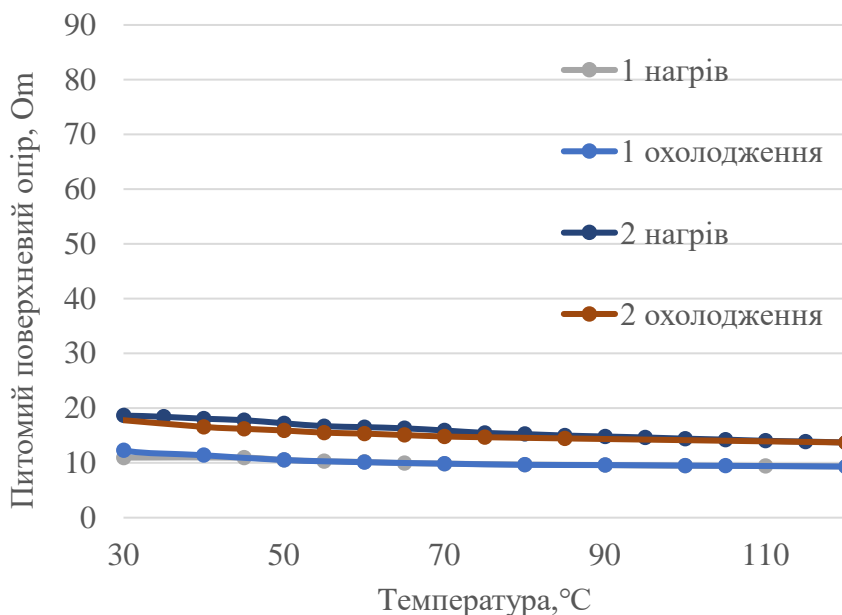


Рис. 6. Залежність питомого поверхневого електричного опору від температури для композиції №5

Для зразка №5 (рис. 6) який містить полімерну матрицю НЦ, спостерігається незначне зменшення питомого електричного опору зі збільшення температури та відсутність відмінностей в першому та другому циклах нагрівання–охолодження. Дана композиція демонструє найнижче значення питомого електричного опору серед розглянутих, що ймовірно пов'язане з високою полярністю нітрогруп.

Дані розрахунку температурного коефіцієнту опору здійснено за даними другого циклу нагрівання представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Температурний коефіцієнт опору досліджуваних зразків

№ композиції	Значення температурного коефіцієнту опору, °C ⁻¹
1	0,000957
2	-0,001518
3	-0,001509
4	-0,001744
5	-0,002928

З розглянутих композицій лише композиція №1 володіє позитивним температурним коефіцієнтом, а всі інші негативним.

Висновки. Досліджено вплив циклічного нагрівання та охолодження на електричні властивості композитних покриттів. Виявлено вплив залишкової вологи на властивості композитних покриттів на основі полівінілбутиралу та бакелітової смоли. Спостерігається значне зростання опору та вивільнення низькомолекулярних сполук, що зумовлює необхідність попередньої термічної обробки покриттів перед його застосуванням.

Для композитного покриття на основі нітроцелюлози дана властивість не спостерігається.

Встановлено зміна значення питомого електричного опору композитних покриттів в температурному діапазоні 30 – 120°C. Композитні покриття з полімерними матрицями нітроцелюлоза та бакелітова смола демонструють негативний температурний коефіцієнт опору. Композитне покриття на основі полівінілбутиралу володіє позитивним коефіцієнтом опору, що свідчить про придатність такої системи для застосування у нагрівальних елементах.

Вплив полімерної матриці на значення питомого електричного опору є суттєвим. Найнижче значення питомого опору спостерігається у композиції на основі нітроцелюлози. Найвищі значення виявлені у композиціях на основі бакелітової смоли та суміші бакелітової смоли та полівінілбутиралу.

References

Література

1. Zhang, W., Dehghani-Sanij, A. A., Blackburn, R. S. (2007). Carbon based conductive polymer composites. *Journal of materials science*, 42, 3408–3418.
2. Radzuan, N. A. M., Sulong, A. B., Sahari, J. (2017). A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(14), 9262–9273.
3. Király, A., Ronkay, F. (2015). Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. *Polymer testing*, 43, 154–162.
1. Zhang W., Dehghani-Sanij A. A., Blackburn R. S. Carbon based conductive polymer composites. *Journal of materials science*. 2007. Vol. 42. P. 3408–3418.
2. Radzuan N. A. M., Sulong A. B., Sahari J. A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, Iss. 14. P. 9262–9273.
3. Király A., Ronkay F. Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. *Polymer testing*. 2015. Vol. 43. P. 154–162.

4. Xiao, Z., Guo, R., He, X., Gan, Y., Zhang, J., Huang, H., ... Xia, Y. (2022). Polybenzimidazole/Conductive Carbon Black Composite Driven at Low Voltage for High-Temperature Heaters. *Journal of Electronic Materials*, 51(5), 2652–2662.
5. Setnescu, R., Lungulescu, M., Bara, A., Caramitu, A., Mitrea, S., Marinescu, V., Culicov, O. A. (2019). Thermo-Oxidative Behavior of Carbon Black Composites for Self-Regulating Heaters. *Advanced Engineering Forum*, November, Vol. 34, P. 66–80.
6. Nagel, J., Hanemann, T., Rapp, B. E., Finnah, G. (2022). Enhanced PTC effect in polyamide/carbon black composites. *Materials*, 15(15), 5400.
7. Ali, I., AlGarni, T. S., Shchegolkov, A., Shchegolkov, A., Jang, S. H., Galunin, E., ... Imanova, G. T. (2021). Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers. *Polymer Bulletin*, 78, 6689–6703.
8. Hindermann-Bischoff, M., Ehrburger-Dolle, F. (2001). Electrical conductivity of carbon black–polyethylene composites: Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect. *Carbon*, 39(3), 375–382. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622300001305>.
9. Rahaman, M., Chaki, T. K., Khastgir, D. (2013). Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites. *Journal of Materials Science*, 48, 7466–7475. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-013-7561-9>.
10. Shafiei, M., Ghasemi, I., Gomari, S., Abedini, A., Jamjah, R. (2021). Positive Temperature Coefficient and Electrical Conductivity Investigation of Hybrid Nanocomposites Based on High-Density Polyethylene/Graphene Nanoplatelets/Carbon Black. *physica status solidi (a)*, 218(20), 2100361. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.202100361>
11. Svistilnik, R. F., Fedoriv, T. R., Savchenko, B. M., Osaulenko, S. I. (2022). Rozrobka tekhnolohiyi elektrprovidnikh gibridnikh kompozitsiynykh pokryttiv [Development technology of electrically conductive hybrid composite coatings]. *Tekhnolohii ta inzhynirynh = Technologies and Engineering*, 4(9), 60–70. URL: <http://jrn.knutd.edu.ua/index.php/techeng/article/view/1158>.
12. Malvino, A. P., Bates, D. J., Hoppe, P. E. (1993). *Electronic principles*. Glencoe.
4. Xiao Z., Guo R., He X., Gan Y., Zhang J., Huang H., ... Xia Y. Polybenzimidazole/Conductive Carbon Black Composite Driven at Low Voltage for High-Temperature Heaters. *Journal of Electronic Materials*. 2022. Vol. 51, Iss. 5. P. 2652–2662.
5. Setnescu R., Lungulescu M., Bara A., Caramitu A., Mitrea S., Marinescu V., Culicov O. A. Thermo-Oxidative Behavior of Carbon Black Composites for Self-Regulating Heaters. *Advanced Engineering Forum*. 2019. Vol. 34. P. 66–80.
6. Nagel J., Hanemann T., Rapp B. E., Finnah G. Enhanced PTC effect in polyamide/carbon black composites. *Materials*. 2022. No. 15(15). Art. 5400.
7. Ali I., AlGarni T. S., Shchegolkov A., Shchegolkov A., Jang S. H., Galunin E., ... Imanova G. T. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers. *Polymer Bulletin*. 2021. Vol. 78. P. 6689–6703.
8. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. Electrical conductivity of carbon black–polyethylene composites: Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect. *Carbon*. 2001. Vol. 39, Iss. 3. P. 375–382. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622300001305>.
9. Rahaman M., Chaki T. K., Khastgir D. Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites. *Journal of Materials Science*. 2013. Vol. 48. P. 7466–7475. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-013-7561-9>.
10. Shafiei M., Ghasemi I., Gomari S., Abedini A., Jamjah R. Positive Temperature Coefficient and Electrical Conductivity Investigation of Hybrid Nanocomposites Based on High-Density Polyethylene/Graphene Nanoplatelets/Carbon Black. *physica status solidi (a)*. 2021. Vol. 218, Iss. 20. Art. 2100361. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.202100361>.
11. Свістільнік Р. Ф., Федорів Т. Р., Савченко Б. М., Осауленко С. І. Розробка технології електропровідних гібридних композиційних покриттів. *Технології та інжиніринг*. 2022. № 4(9). С. 60–70. URL: <http://jrn.knutd.edu.ua/index.php/techeng/article/view/1158>.
12. Malvino A. P., Bates D. J., Hoppe P. E. *Electronic principles*. Glencoe, 1993.

13. Carrot, C., Bendaoud, A., Pillon, C., Olabisi, O., Adewale, K. (2016). Polyvinyl butyral. *Handbook of thermoplastics*, 2, 89–137. URL: https://www.google.com/books?hl=uk&lr=&id=kjg0CwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA89&dq=polyvinyl+butyral&ots=pVW_4cX7LJ&sig=ZVdLd1B4DI6RFB6WEsfDj1snZ80.

13. Carrot C., Bendaoud A., Pillon C., Olabisi O., Adewale K. Polyvinyl butyral. *Handbook of thermoplastics*. 2016. No. 2. P. 89–137. URL: https://www.google.com/books?hl=uk&lr=&id=kjg0CwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA89&dq=polyvinyl+butyral&ots=pVW_4cX7LJ&sig=ZVdLd1B4DI6RFB6WEsfDj1snZ80.

SVISTSILNIK ROMAN

Postgraduate student,
Department of Chemical Technologies
and Resource Saving,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
E-mail: romchigo@gmail.com

DMYTRO PATLUN

Postgraduate student,
Department of Chemical Technologies
and Resource Saving,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
E-mail: dimapatlun@gmail.com

SVISTSILNIK R. F., PATLUN D. V.

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

STUDY OF THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CONDUCTIVE PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITE COATINGS

Purpose. Determination of the effect of temperature on the resistivity of composite coatings with different composition.

Methodology. The surface electrical resistance was measured using the Kelvin method with a four-electrode cell. The temperature of the heating surface was measured using a resistive temperature sensor. The thickness of the composite coating layer was determined using a micrometer.

Findings. The change in the value of the electrical resistivity of composite coatings in the temperature range of 30–120 °C was determined. The composite coatings with polymer matrices of nitrocellulose and bakelite resin show a negative temperature coefficient of resistance. The composite coating based on polyvinyl butyral has a positive coefficient of resistance, which indicates the suitability of such a system for use in heating elements.

The influence of residual moisture on the properties of composite coatings based on polyvinyl butyral and bakelite resin was revealed. A significant increase in resistance and the release of low molecular weight compounds is observed, which necessitates preliminary heat treatment of the coatings before its use.

The influence of the polymer matrix on the resistivity value is significant. The lowest value of resistivity is observed in the composition based on nitrocellulose. The highest values were found in compositions based on bakelite resin and a mixture of bakelite resin and polyvinyl butyral.

Originality. The influence of temperature on the electrical characteristics of conductive coatings and the value of temperature coefficients of resistance was determined.

Practical value. The influence of cyclic heating and the need for preliminary heat treatment of samples before use have been determined.

Keywords: temperature coefficient of resistance; conductive filler; conductive polymer coatings; soot; graphite.