

4. Затылкин А.В. Программная система оценки теплового режима конструкции РЭС / Затылкин А.В., Кочегаров И.И. Крылов С.В. // Цифровые модели в проектировании и производстве РЭС: межвуз. сб. науч. тр. / под ред. Н. К. Юркова. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2011. – Вып. 16. – С. 79-86.

5. Жаднов, В.В. Программные средства автоматизации проектных исследований надежности электронных средств. / В.В. Жаднов. // Каталог САПР. Программы и производители. - М.: Изд-во «СОЛОН-ПРЕСС», 2011. - с. 36-37.

6. Виброакустический метод диагностирования бортовой электронной аппаратуры на стадиях жизненного цикла / С.Р. Тумковский, Р.И. Увайсов, С.Б. Ипжедлиден. С.У. Увайсов // «Качество инновации образование» № 9 (31), декабрь, 2007. - Стр. 51 – 55.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДА В ПОЛИМЕРЕ ¹

**В.Г. Недорезов, М.Л. Гуденко, И.И. Кочегаров, А.И. Долотин,
Н.В. Спиридонов
ГОУ ВПО РГУИТП, г. Пенза**

Введение

Полимерные самовосстанавливающиеся предохранители (СВП) – новейшее достижение в области защиты электрических цепей. Они представляют собой резистор из композитного материала на основе полимера (обычно это полиэтилен), интеркалированного электропроводящими углеродными наночастицами. Проводимость такого материала при нормальной температуре имеет перколяционный механизм и определяется свойствами проводящего углеродного кластера, распределенного между цепей кристаллического полимера. При превышении значения тока выше порогового в результате температура композиции возрастает до 120 – 125°C, что приводит к фазовому переходу полимера 1-го рода. В результате плавления кристаллических частиц полимера, при температуре фазового перехода происходит увеличение, что вызывает разрушение перколяционного кластера и резкое (на 6-7 порядков) увеличение сопротивления элемента, что равносильно размыканию цепи. После снижения тока ниже порогового, элемент автоматически переключается в исходное низкоомное состояние

¹ Статья подготовлена в рамках реализации проекта «Разработка экспериментального образца средства контроля дисперсности микро-и нанопорошков, а так же изготовление опытных партий нанодисперсных порошков с применением разработанных методов и средств» (Г.К. № 02 740 11.0785от 24 апреля 2010г.) ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013 гг.)»

(«самовосстанавливается»). Значение сопротивления предохранителя в проводящем состоянии составляет доли Ома, время срабатывания зависит от тока перегрузки и изменяется от долей до десятков с, причем, чем больше ток, тем быстрее «срабатывает» предохранитель. Количество циклов переключения для самовосстанавливающихся предохранителей может достигать 3000 [1, 12]. В настоящее время наиболее известны полимерные предохранители выпускаемые фирмами Bourns, Wickmann, Liffelfuse и Raichem Corporation (PolySwitch). В России разработкой самовосстанавливающихся предохранителей занимается ФГУП «НИИЭМП». В настоящее время освоено производство СВП серии P1-200.

Основной технологической проблемой создания СВП является процесс диспергирования наночастиц углерода в полимере в концентрации, необходимой для реализации процесса перколяционной проводимости. Технологические условия этого процесса представляют «ноу-хау» и защищены патентами [1-11]. Для каждого типа полимера находится оптимальное соотношение полимер/углерод для получения материала с высоким нелинейным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Особенностью электрофизических свойств материала СВП является наличие пороговой температуры, при достижении которой наблюдается логарифмический вид зависимости сопротивления от температуры и практически скачкообразное изменение сопротивления из проводящего в непроводящее состояние. Нагревание до пороговой температуры практически не сказывается на сопротивлении СВП.

Для повышения стабильности конечного материала технологические схемы завершаются процессом старения, спивки полимера, которая достигается путем облучения полимера электронным или рентгеновским пучком. Исследования показали, что при облучении ПЭ выделяется газообразный водород (с небольшими количествами метана, этана и пропана), а полимер становится все более нерастворимым благодаря образованию поперечных связей С—С. Увеличение дозы облучения приводит к пожелтению, в конечном итоге ПЭ приобретает темно-красный цвет. На первой стадии облучения ПЭ становится более гибким, но затем твердеет и в итоге становится совершенно хрупким. Облученную ПЭ пленку получали при непрерывном пропускании обычной пленки полимера через поле электронов высокой энергии. Пленка при этом становится неплавкой и при введении соответствующих стабилизаторов выдерживает температуру 150°C, а кратковременно и 230 °С. Этот процесс незначительно снижает газо- и водопроницаемость, пленка сохраняет хорошую прозрачность. Стойкость пленки как к возникновению, так и распространению разряда высока.

В зависимости от исходных материалов: полимера и углеродных частиц для диспергирования углерода применяют три основных технологии, которые будут рассмотрены ниже.

Теоретическая и материаловедческая проработка вопросов создания функциональной основы СВП – угленаполненного полимерного композита, позволила выделить три технологические схемы, наиболее перспективные для решения поставленных задач:

- порошковая технология, при которой основные исходные компоненты представляют собой порошкообразные материалы;

- растворная технология, основу которой составляет процесс внедрения порошкообразного углерода в раствор полиэтилена с последующим удалением растворителя;

- расплавная технология, включающая в себя технологический процесс внедрения углерода в расплав полиэтилена.

На этапе технического проекта экспериментальную апробацию прошли все три технологические схемы.

Порошковая технология

Ультрадисперсные порошки также широко используются для переработки в изделия термопластичных полимерных материалов путем их горячего прессования при температуре 160 - 180 С. Порошковая технология особенно чувствительна к степени дисперсности полимера, измельчение которого требует наличия специального оборудования - высокоскоростных роторных мельниц. В России мелкодисперсный полиэтилен не производится, однако есть организации, которые обладают всем необходимым оборудованием для его измельчения. Технология позволяет дозировать углерод и перемешивать его с полимером до получения гомогенной смеси в сухом виде.

Основные стадии

- 1) размельчить ПЭ до ультрадисперсного состояния;
- 2) добавить ультрадисперсный углерод;
- 3) перемешать в сухом виде, гомогенизировать сухую смесь;
- 4) добавить другие полимеры и мономеры, антиоксидант;
- 5) горячее прессование при 160 - 180С (10-20мин) в пластину 0.30 мм между контактов;
- 6) сшивка, старение полимера, на этой стадии некоторые фирмы облучают пластины пучком электронов (энергия 3 Мэв, ток 200ма) или рентгеновским излучением; возможна также химическая сшивка с использованием пероксосульфата калия;
- 7) перед электрическими измерениями необходим отжиг 40 -50 часов при $T = 60$ С при напряжении (1-3 В)

Исходные материалы:

- полиэтилен высокого давления с содержанием кристаллической фазы более 20 % (лучше 50%), плотность 0.940г/см³;
- углерод, ацетиленовая сажа, фуллереновая сажа. с размером зерна 20 - 200 нм.;
- добавки: акриловая кислота, метил акрилат, этилен-бутил акрилат, фтор-этилен и др.;
- антиоксидант – может быть фенол (чтобы предотвратить окисление в области контактов);
- спшиватель - калий надсерноокислый;
- материалы контактов: сетка медная, фольга медная, покрытая никелем

Необходимое оборудование

- 1) высокоскоростная роторная мельница;
- 2) пресс для горячего прессования;
- 3) оборудование для облучения (спивки) полимера.

Данная технологическая схема основывается на применении исходных компонентов: полиэтилена (ПЭ) и технического углерода в виде порошкообразных материалов.

На первой стадии оба компонента тщательно перемешиваются посредством многократного (трех- пяти- кратного) просеивания на ситовой виброустановке. При этом образуется однородная порошкообразная композиция, состоящая из мелких частиц полиэтилена, на поверхности которых адсорбированы мельчайшие до 0,1 – 0,5 мкм частицы углерода. Далее композиция подвергается горячему прессованию.

Схема достаточно проста в исполнении, технологический процесс до заключительной стадии горячего прессования проводится при комнатной температуре.

Ограничительным моментом является следующее обстоятельство.

Базовые марки и композиции полиэтилена выпускаются промышленностью в основном в виде гранул 2 – 5 мм. Механическое измельчение такого полиэтилена, как и любого полиолефина, до порошкообразного состояния весьма проблематично из-за особых вязкостных свойств полимеров этого класса.

Порошкообразный ПЭ может быть получен особым методом, когда полимеризация этилена проводится при определенных условиях (давление, температура) в суспензиях некоторых растворителей. Это так называемый суспензионный полиэтилен.

Некоторые базовые марки суспензионного ПЭ выпускаются промышленностью. Отличительной их особенностью является повышенная высокомолекулярность (молекулярная масса более 200000 у.е.), а, следовательно, низкий индекс расплава, т.е. полимер и в расплавленном состоянии характеризуется высокой вязкостью.

Экспериментальные работы проводились с порошкообразным суспензионным ПЭ низкого давления (высокой плотности).

В качестве наполнителя использовался технический углерод марки УМ-76, выпускаемый ЗАО «Химпласт», г. Томск.

Сухая смесь из названных компонентов, полученная при совместном просеивании на виброустановке, в специальной форме подвергалась воздействию повышенной температуры до 200 – 250°C.

Частицы ПЭ, покрытые мелкодисперсным углеродом, расплавлялись, наблюдалось частичное их спекание, однако при этом не происходило внедрение углеродных частиц в полимерную основу. Композит после охлаждения представлял собой, как и до разогрева, механическую смесь из полимерных частиц с адсорбированным на их поверхности углеродом, только частично спеченную.

Варьирование температурных режимов, как и продолжительности процесса остывания, к желаемому результату не привело. Получить угленаполненный композит, представляющий собой полимерную матрицу, внутри которой равномерно распределены частицы углерода, не удалось.

Таким образом, данная технологическая схема, основанная на использовании порошкообразных компонентов, бесперспективна.

Растворная технология

Коллоидные растворы, эмульсии полимеров и углеродных частиц широко применяются в научно исследовательских работах по созданию композитов. Эта технология позволяет точно контролировать состав композита, использование поверхностно-активных веществ используется для уменьшения доли агрегированных частиц и получения гомогенных систем. Следует отметить, что в этом случае процесс получения нанокompозита проводится с использованием дорогостоящих растворителей.

Основные стадии

1. Растворить полиэтилен при $T=80C$.
2. Приготовить коллоидный органический или водный раствор углерода с ПАВом.
3. Смешать растворы в необходимой пропорции.
4. Перемешивать с диспергатором для получения однородной эмульсии.
5. Добавить другие полимеры и мономеры, антиоксидант в виде растворов.
6. Раствор упаривать до получения кашицы, которую формировать в плоскую пластину.
7. Горячее прессование при 170 -180C (10-20мин) в пластину 0.30 мм между контактов.

8. Сшивка, старение полимера, на этой стадии некоторые фирмы облучают пластины пучком электронов (энергия 3 Мэв, ток 200ма) или рентгеновским излучением; возможна также химическая сшивка с использованием перексосульфата калия.

9. Перед электрическими измерениями необходим отжиг 40 -50 часов при $T = 60\text{ C}$ при напряжении (1-3 В).

Исходные материалы:

- полиэтилен;
- углерод, ацетиленовая сажа, фуллереновая сажа. с размером зерна 20 - 200 нм.;
- Растворители: декалин, додекан;
- добавки : акриловая кислота, метил акрилат, этилен-бутил акрилат, фтор-этилен и др.;
- антиоксидант – может быть фенол (чтобы предотвратить окисление в области контактов);
- сшиватель - калий надсерноокислый;
- материалы контактов: сетка медная, фольга медная, покрытая никелем

Необходимое оборудование

- 1) мощные мешалки для вязких сред
- 2) мощная ультразвуковая ванна
- 3) диспергаторы
- 4) центрифуга 260 -300 Вт
- 5) сушильный шкаф
- 6) пресс для горячего прессования.
- 7) оборудование для облучения (сшивки) полимера

Начальным этапом данной технологической схемы является растворение полиэтилена в подходящем растворителе. Поэтому основными задачами, которые предстояло решить, были:

1. Определение группы растворителей наиболее пригодных для перевода в раствор гранулированного полиэтилена.

2. Определение технологических режимов растворения ПЭ – оптимальной температуры растворения, длительность процесса, способы перемешивания и т.д.

3. Определение оптимальной концентрации раствора ПЭ с точки зрения пригодности такого раствора для последующих технологических операций.

4. Определение и отработка приемов приготовления суспензии порошка углерода в растворе ПЭ.

5. Отработка технологии упаривания растворителя с целью получения композиционной массы, пригодной для последующей переработки в листовой полуфабрикат.

Поскольку макромолекулы полиэтилена не содержат полярных связей, наиболее подходящими растворителями для них должны были стать неполярные растворители. Выбор остановили на двух группах неполярных растворителей:

- ароматических ряда бензола (толуол, ксилол);

- алифатических парафинового ряда (изооктан, октан, нонан, декан, додекан).

Наилучшими растворителями для ПЭ оказались жидкие парафины.

Отработка технологии внедрения порошкообразного углерода в раствор ПЭ позволила остановиться на следующей технологической цепочке.

Расчетное количество углерода диспергируется в соответствующем объеме растворителя в ультразвуковой установке. Затем в приготовленную суспензию, нагретую до 140 – 150°C, вводится расчетное количество гранулированного ПЭ, который растворяется при постоянном перемешивании до полного растворения.

Далее следует упаривание суспензии. Поскольку удаление растворителя из раствора полимера протекает достаточно трудно, процесс упаривания суспензии до полного испарения растворителя проводится в вакуум-сушильном шкафу.

Следует отметить, что растворная технология имеет существенные недостатки. В первую очередь, это большая трудоемкость процесса, связанная с растворением достаточно труднорастворимого полиэтилена, необходимостью ведения этого процесса при повышенных температурах в органических растворителях. Причем выбор подходящих растворителей очень ограничен. Все это наряду с создаваемыми экологическими проблемами явилось основанием для отказа от реализации в дальнейшем данной технологической схемы

Расплавная технология

Расплавы представляют исключительный интерес для переработки в изделия термопластичных полимерных материалов. В одном технологическом процессе возможно дозировать компоненты, перемешивать расплав, формовать пластину и охлаждать ее до твердого состояния в каналах сложной геометрии. Процесс переработки расплавов термопластов проводится в специальном оборудовании – экструдерах, предназначенных для перемешивания и гомогенизации вязкоупругих сред. Расплавные методы особенно требовательны к реологическим (ПТР) и теплофизическим свойствам (температура и теплота плавления) полимеров.

Основные стадии:

- предварительная подготовка суспензии углерода в акриловой кислоте в ультразвуковой ванне, после чего на центрифуге удаляются крупные частицы углерода;

- формирование расплава в пластину с использованием экструдера или пластографа;

- возможно также длительное перемешивание расплава и суспензии углерода мощной мешалкой с внешним приводом; в этом случае обязательно добавляются реологические добавки, смазки, антиоксидант; гомогенизация расплава возможна также с использованием диспергаторов, миксеров со скоростью 2000 – 6000 об/мин;

- горячее прессование пластины при 170 -180С (10-20мин) в пластину 0.30 мм;

- сшивка, старение полимера, на этой стадии некоторые фирмы облучают пластины пучком электронов (энергия 3 Мэв, ток 200ма) или рентгеновским излучением; возможна также химическая сшивка с использованием перексосульфата калия;

- отжиг композита перед электрическими измерениями в течение 40 - 50 часов при T= 60 С при напряжении (1-3 В).

Исходные материалы :

- полиэтилен низкого давления (высокой плотности) с содержанием кристаллической фазы более 50 % ;

- углерод, ацетиленовая сажа, фуллереновая сажа с размером кристаллитов 20 - 200 нм;

- реологические добавки: акриловая кислота, метил акрилат, этилен-бутил акрилат и др.;

- смазка, стеараты кальция;

- антиоксидант – может быть фенол (чтобы предотвратить окисление в области контактов);

- сшиватель - калий надсерникоксильный;

- материалы контактов: сетка медная, фольга медная, покрытая никелем

Необходимое оборудование;

- 1) экструдер, пластограф с насадкой для формирования пластин;

- 2) мощная ультразвуковая ванна;

- 3) центрифуга 260 -300 Вт;

- 4) мощная мешалка с верхним приводом;

- 5) диспергатор, миксер на 2000 -6000 об./мин;

- 6) пресс для горячего прессования. (1000 psi , 14,7 МПа);

- 7) оборудование для облучения (сшивки) полимера.

В соответствии с этой схемой технологический процесс проводится в расплаве полиэтилена [3].

Очень важно, чтобы при этом достигалось равномерное распределение мелкодисперсного углерода в расплавленной реакционной массе. Такой эффект достигается чрезвычайно трудно.

Во-первых, внедрение порошкообразного наполнителя в полимерную матрицу возможно лишь в аморфные области полимера.

Полиэтилен относится к кристаллическим полимерам с содержанием кристаллической фазы более 50%. Доля же кристаллической части в полиэтиленах, пригодных для создания самовосстанавливающихся предохранителей, должна быть не менее 70 – 80%.

Во-вторых, расплав полиэтилена представляет собой густую массу с высокой вязкостью, которая заметно повышается с добавлением в расплав углеродного порошка.

Оба названных фактора приводят к тому, что процесс «вмешивания» углерода в расплав требует больших усилий сдвига, а, следовательно, специального технологического оборудования – особых смесителей, в рабочем объеме которых расплавленная угленаполненная масса подвергается значительным сдвиговым напряжениям.

В ходе проработки расплавной технологической схемы были апробированы два способа внедрения углерода в расплав полиэтилена:

- смешивание компонентов посредством одношнекового экструдера;
- смешивание компонентов в специальном смесителе «Brabender».

В первом случае применялся пресс червячный ПЧ-20, представляющий собой одношнековый экструдер. Экструдер состоит из червяка, установленного консольно в корпусе, имеющим загрузочное окно (бункер) и выходное отверстие с примыкающим к нему формующим инструментом – насадкой.

В любой червячной машине независимо от ее конструктивных особенностей происходит перемещение перерабатываемого материала к формующей насадке, нагрев материала, пластикация, смешение и гомогенизация – как механическая, так и температурная. Однако во всех червячных установках эффект смешения является сопутствующим и слабо выраженным.

Экспериментальные работы по отработке технологии смешения расплава полиэтилена с порошкообразным углеродом лишь подтвердили это. Качественного смешения композиций с содержанием наполнителя 30 – 50% не удалось даже при многократном (до 18-крат.) прогоне массы через рабочий объем экструдера. Более того, из-за имевшего место скапливания наполнителя в зоне нагрева, когда ПЭ еще не расплавлен, происходило значительное уплотнение реакционной массы, которое приводило к торможению вращения червяка и полной его остановке.

Таким образом, данный способ вмешивания углерода в расплав полиэтилена оказался непригодным.

Иной результат был получен, когда угленаполненный композит приготавливался в специальном смесителе, в котором лопастной вал

занимает до 50% объема закрытой камеры. Такие смесители называют роторными.

Материалы в камеру роторных смесителей загружают через воронку, расположенную вверху, а полученные смеси выгружают через нижний затвор скользящего или откидного типа.

Обработка смесей происходит внутри рабочей камеры, в которой расположены вращающиеся навстречу друг другу роторы. В начальной стадии смешения пресс верхнего затвора оказывает давление на компоненты смеси и совместно с действием вращающихся роторов начинается процесс смешения, заключающийся во вдавливании, вминании, втирании наполнителя в полимерный расплав.

За счет особой винтообразной конструкции роторов и взаимного положения их лопастей осевое перемещение смеси имеет вид пространственной восьмерки. Подобное перемещение компонентов создает хорошие предпосылки для осуществления процесса смешения и получения смесей высокого качества.

Наибольшее распространение получили роторные смесители «Grabender». На одном из его типов в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН были синтезированы экспериментальные партии разрабатываемого полимерного композита с содержанием углерода от 35 до 50 вес. %. Композиты всех составов представляли собой однородную массу черного цвета с отблеском на поверхностных слоях. Этот факт свидетельствует о том, что данный способ внедрения порошкообразного углерода в полиэтиленовую матрицу весьма эффективен.

Выбор основных материалов

В работах по выбору наиболее оптимальных функциональных материалов были задействованы полиэтилены низкого давления (высокой плотности) различных марокс различной молекулярной массой и разным показателем текучести расплава (ПТР), и порошкообразные технические углероды с разными дисперсионными характеристиками и разной электропроводностью.

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены наиболее характерные кривые температурной зависимости сопротивления резисторов на основе приготовленных композитов.

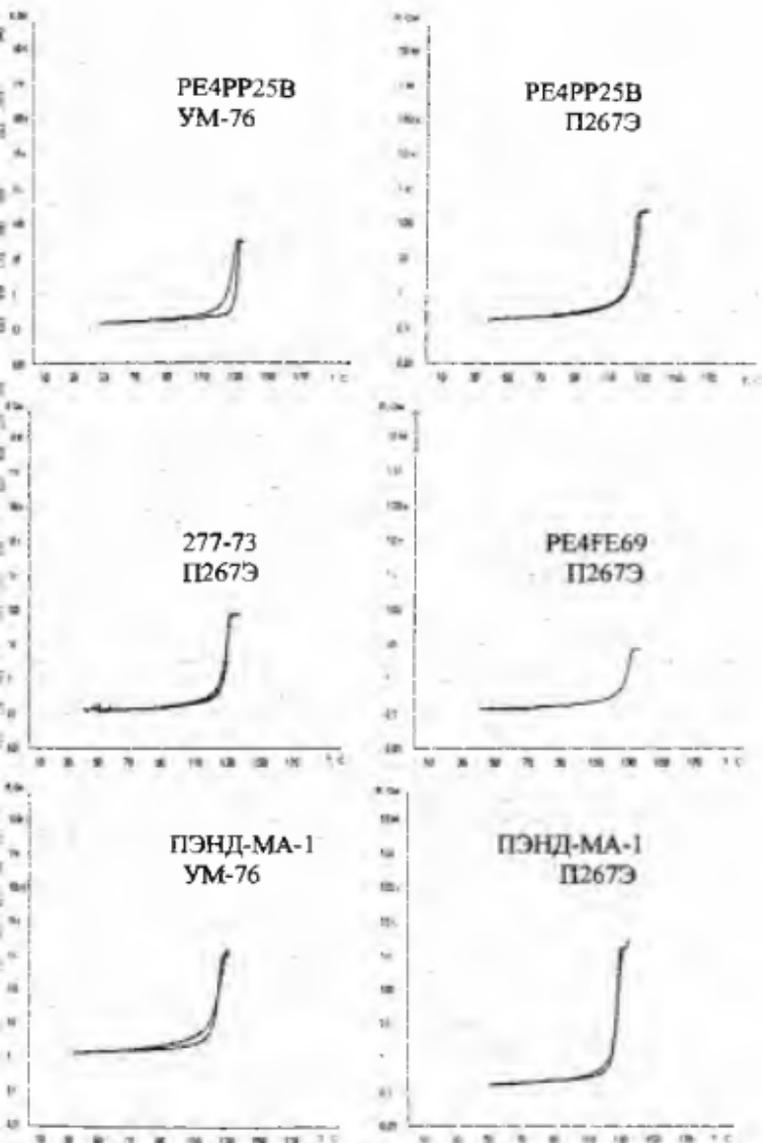


Рис 1 - Характерная температурная зависимость образцов, приготовленная на основе приготовленных композитов

Заключение

Анализ результатов, полученных из разных серий образцов позволил сделать вывод о том, что наилучшие показатели (минимальное начальное сопротивление и максимальный «позисторный эффект») имели образцы,

изготовленные из композитов на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, марки ПЭНД-МА-1 и технического углерода марки П267Э. По полученным результатам был сделан окончательный выбор этих материалов как наиболее перспективных для создания резисторов с требуемыми техническими параметрами.

Список использованных источников

1. Домкин К.И., Недорезов В.Г. Разработка самовосстанавливающихся предохранителей для защиты электрических цепей вычислительной техники // Вестник АГТУ. Сер.: Управление, вычислительная техника и информатика. 2011. № 2. С. 90-96.
2. S. Cardinal et al. Devices comprising conductive polymer. // Patent USA № 4,314,230.
3. J. Fuller et al. Polymer ptc devices capable of returning to its initial resistance after over current protection. // Patent USA № 20050001207.
4. S.H. Foulger Reduced Percolation Threshold of immiscible conductive blends. // J. Polymer Science, vol.39, 1999, P. 1899-1910.
5. D.H.McQueen, K.M.Jager, M.Peliskova Multiple threshold percolation in polymer/filler composites // J. Phys. D. vol.37.2004, P.2160 -2169.
6. K.M.Jager, D.H.McQueen. Ac conductance and capacitance of carbon black polymer composites during thermal cycling and isothermal annealing // J. Phys. D. vol. 35, 2002, P.1068-1075.
7. Qiang Zheng et al. Relationship between PTC of resistivity and dynamic rheological behavior for carbon black filled HDPE. // J. Polymer Sci. vol.41, 2003, P.983-992.
8. G.Beaucage, S.Rane, D. Fischer. Morphology of polyethylene-carbon black composites. // J. Polymer Sci. vol.37, 1999, P.111105-15.
9. Yihu Song et al. Reversible nonlinear conduction in high-density polyethylene/acetylene carbon black composites at various ambient temperatures. // J. Polymer Sci. vol.42, 2004, P.1212-1217.
10. D.S.McLachlan, M.B.Heaney. Complex ac conductivity of a carbon black composite as a function of frequency, composition and temperature.// Phys. Rev. vol.60. 1999. P.12746-51.
11. J.K.V.Sandler.A.N.Windle. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-epoxy composites. // Polymer 44, 2003. 5893-5899.
12. А.М. Гаськов, Т.П. Каминская, С.В. Подшибякин, М.Н. Румянцова, К.И. Домкин Физико-химические исследования полимерно-углеродных композиций // Журнал РАН «Перспективные материалы». Специальный выпуск (6) часть 2, декабрь 2008 М.- Интерконтакт Наука. С. 200-202.