

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ СОЗДАНИЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПРЕДОХРАНИТЕЛЕЙ²

К.И. Домкин, В.И. Чернецов, Т.Ю. Бростилова, М.Ф. Куркаяков, А.О. Машин

Введение

Для ограничения на безопасном уровне тока в электрических цепях применяют плавкие предохранители. Эти элементы не могут быть использованы для бесперебойной автоматической работы оборудования. Плавкие предохранители обеспечивают только однократную защиту, для последующей работы требуется их своевременная замена. Замена плавких предохранителей в современных миниатюрных электронных приборах, изготовленных по технологии поверхностного монтажа не возможна без вмешательства обученного персонала и специального инструмента.

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 («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

2

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.)».

самовосстанавливающихся предохранителей может достигать 3000 [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.

Конструкция СВП

Все СВП сконструированы по одной принципиальной схеме. Активным элементом предохранителя является проводящий полимерно-углеродный композит, отформованный в тонкий лист с нанесенными электродами на обеих плоскостях (рис. 1).

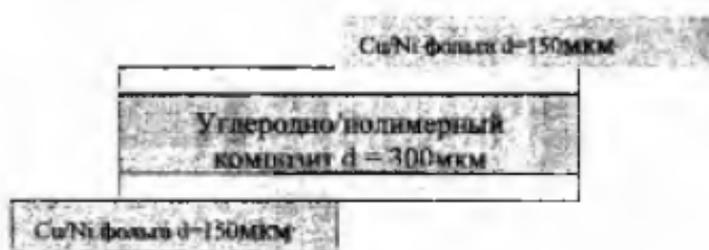


Рис 1 Схема СВП

Полимерно-углеродный композит состоит из непроводящего электрический ток кристаллического полимера и, распределенных в нем наноразмерных частиц углерода, организующих проводящий электрический ток кластер. Электроды гарантируют равномерное распределение потенциала по всей площади поверхности, к ним крепятся проволочные или лепестковые выводы, а в чип исполнения электроды являются контактами. Функциональные свойства СВП зависят от выбора исходных материалов — полимера и углеродных частиц, а также от технологии получения полимерно-углеродного композита [1-3].

Помимо обязательного положительного температурного коэффициента (увеличение мольного объема при плавлении) основными требованиями к выбору полимера являются:

- сравнительно низкая температура плавления,
- значительная доля кристаллической фазы (не менее 20%),
- высокий показатель текучести расплава полимера.

Показатель текучести расплава (ПТР) является важнейшей реологической характеристикой полимера, который, по сути, определяет вероятность применения расплавленной технологии создания углеродно-

полимерного композита. ПТР оценивается из расхода полимера за 10 мин при фиксированном стандартном давлении в процессе течения расплава в определенном температурном интервале через стандартный капилляр. Согласно ГОСТ величину ПТР определяют на капиллярном вискозиметре-экструзионном пластометре. Несмотря на условность данного показателя, по величине ПТР можно судить о консистенции материала. Если при известной фиксированной температуре переработки термопластичной композиции ПТР материала составляет 0.03 г/10 мин, его следует перерабатывать методами порошковой технологии с использованием горячего прессования. Экструзионные процессы производства материала (расплавные технологии) требуют сравнительно высоких вязкостей расплава, поэтому применяются марки сырья со средним значением ПТР в интервале 0.2 - 2 г/10 мин.

Выбор материалов

Наиболее подходящим материалом для изготовления СВП являются разнородные полиэтилены (ПЭ): низкого давления ПНД (высокой плотности), высокого давления ПВД (низкой плотности) и различные блок-сополимеры на их основе [4-6]. Сополимеризация полиэтилена, или смеси полиэтилена с другими полимерами используется, как правило, для понижения температуры плавления (акрилаты), повышения значения ПТР (винил ацетаты) или для термической устойчивости конечного углеродно-полимерного композита (фтор-производные). Во всех случаях объемная доля добавок в полиэтилен не превышает 5 об. % [1-3].

Для улучшения реологических свойств полимеров используют специальные добавки – смазки, которые необходимы для предотвращения прилипания композита к поверхности формирующего инструмента. При остывании расплава смазки мигрируют к поверхности изделия, образуя защитный антиадгезионный слой. Таким образом, по механизму действия они существенно отличаются от пластификаторов. При расплавлении полимера смазки распределяются по всему объему расплава и, следовательно, влияют на его реологические свойства и, прежде всего, на эффективную вязкость, как правило, в сторону ее снижения. В качестве смазок используют чаще всего стеараты кальция или цинка, парафины, силиконы. Для снижения вязкости расплавов служат полиэтиленовые воски, олеиновая или стеариновая кислоты и те же стеараты. Практика показывает, что нанесение одного процента олеиновой кислоты на поверхность гранул полиэтилена уменьшает его вязкость на 40-60 %. Количество смазок и реологических добавок не превышает одного объемного процента. Избыток таких добавок приводит к снижению стабильности структуры композита.

В качестве проводящего кластера используется высокодисперсный углерод. Основными требованиями к углероду для получения СВП являются: размер частиц в диапазоне 20 - 150 нм, величина удельной поверхности 60 –

200 м²/г, плотность 1,8 -1,9 г/см³. Критичным является также степень агрегации наночастиц [7-11]. Для эффективного внедрения углеродных частиц в пустоты кристаллического полимера, долю свободных наночастиц увеличивают до 70 % по весу, как правило, ультразвуковой обработкой водных или органических коллоидных растворов углерода в присутствии поверхностно активных веществ (ПАВ). Практически все работы по созданию углеродно-полимерного композита проведены с использованием углеродной сажи, полученной в процессе высокотемпературного разложения ацетиленовая сажа). Частицы углерода в этом случае имеют необходимый размер в нанометровом диапазоне, хорошо закристаллизованы и слабо агрегированы.

Основной технологической проблемой создания СВП является процесс диспергирования наночастиц углерода в полимере в концентрации, необходимой для реализации процесса перколяционной проводимости. В зависимости от исходных материалов: полимера и углеродных частиц для диспергирования углерода применяют три основных технологии: расплавная, растворная и порошковая. 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.

Для повышения стабильности конечного материала технологические схемы завершаются процессом старения, сшивки полимера, которая достигается путем облучения полимера электронным, рентгеновским, γ -пучком или химическим методом. Исследования [12] 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°C. Этот процесс незначительно снижает газо- и водопроницаемость, пленка сохраняет хорошую прозрачность. Стойкость пленки как к возникновению, так и распространению раздира высока.

Для определения технологических параметров создания материалов для СВП был проведен комплексный анализ морфологии, состава, структуры, термических и электрофизических свойств углеродно/полимерного композита [13].

Термический анализ композита проведен на термоанализаторе Perkin Elmer. Полученные результаты представлены на рис. 2 и 3. При первом нагреве наблюдается слабый скачок теплоемкости в районе 46 °С, который возможно отнести к $T_{ст.}$, а так же эндотермический пик плавления $T=133^{\circ}\text{C}$, $\Delta H=75,2\text{Дж/г}$; при охлаждении и повторном нагреве наблюдаются пики с координатами:

1 - охлаждение - $T=115,4^{\circ}\text{C}$, $\Delta H=51,2\text{Дж/г}$;

2 - нагрев - $T_{ст.}=53^{\circ}\text{C}$, $T=130^{\circ}\text{C}$, $\Delta H=63,1\text{Дж/г}$.

При этом надо отметить, что после нагрева до 400 °С образец не оплавился и не потерял формы, что говорит о высокой наполненности композита или «сшитой» структуре. Для сравнения полиэтилен плавится в этом температурном интервале и при степени кристалличности $\approx 70\%$ $\Delta H=200\text{ Дж/г}$.

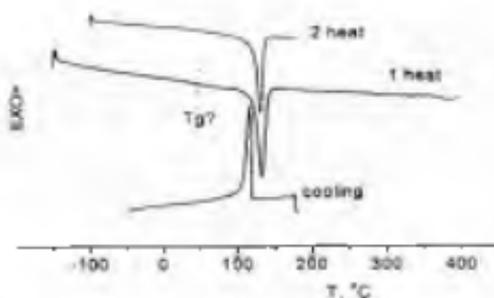


Рис 2. Вид кривых ДТА нагревания и охлаждения углеродно/полимерного композита

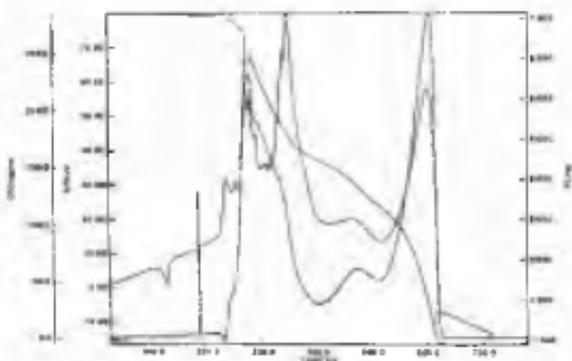


Рис 3 ДТА углеродно-полимерного композита

Фазовый состав и микроструктура материалов исследованы методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-4М (CuK_α – излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\Theta \in 15 - 60^\circ$.

Сравнение фазового состава различных образцов углерода приведено на рис. 4. Обозначения образцов приведены в таблице 1. Образцы СВ – 2000 и СВ – А представляют собой в основном рентгеноаморфные образцы, что обусловлено исключительно малым размером частиц. Основным рефлексом в спектрах этих образцов является гало с максимумом в области $2\Theta \in 21 - 22^\circ$. Образцы СВ – Р и СВ – F, напротив, содержат небольшую примесь рентгеноаморфной фазы и представляют собой кристаллический графит. Минимальное количество аморфной фазы наблюдается в образце СВ – Р. Отсутствие в спектре рентгеновской дифракции образцов рефлекса при $2\Theta = 26.5^\circ$ (рис. 4) свидетельствует о том, что в нем использован углерод, не содержащий кристаллический графит.

Таблица 1. Описание образцов углерода

Обозначение	Описание
СВ – 2000	Уголь активированный для катализа, удельная площадь поверхности $1500 \text{ м}^2/\text{г}$
СВ – А	Сажа ацетиленовая (ООО «ВНИИГАЗ», Москва), удельная площадь поверхности $200 \text{ м}^2/\text{г}$
СВ – F	Сажа фуллереновая (Fluka)
СВ – Р	Препарат коллоидно-графитовый сухой, марка С2 (Пенза)

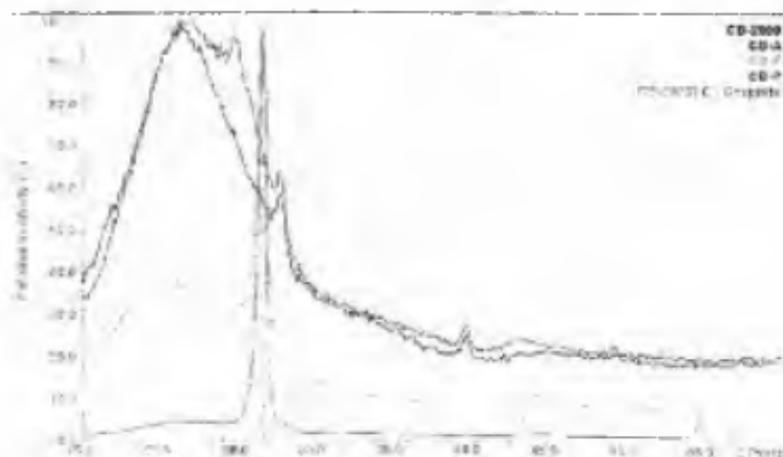


Рис 4 Дифрактограммы образцов углерода

В НИИЭМП была разработана методика и проведены измерения кинетики срабатывания предохранителей с разными предельными значениями рабочего тока. Схема измерений приведена в верхней части рис. 5. После замыкания ключа регистрировалась временная зависимость (с разрешением по времени 0.1 с) напряжений U_1 на термостабилизированном шунте ($R_1 = 0.5 \text{ м}\Omega$) и U_2 на предохранителе. Напряжения измерялись цифровыми вольтметрами подключенными к компьютеру. Замыкание ключа производилось по команде с компьютера. Сопротивление предохранителя рассчитывалось по формуле $R = R_1 * (U_2 / U_1)$. Кинетики релаксации сопротивления после выключения тока измерялись путем пропускания через предохранители тока 10 мА, т. е. на 2 порядка меньше предельного рабочего тока. Кинетики срабатывания предохранителей измерены при пропускании тока в несколько (2-5) раз превышающих предельный рабочий ток. Типичные кинетики представлены в нижней части рисунка для предохранителей S175, S200 (предельный рабочий ток 1,75 А и 2 А соответственно). Величины пропускаемых в начальный момент токов указаны на рисунках и составляли 3 А, 4 А для предохранителя S175, и 5 А, 10 А для предохранителя S200. Моменты включения и выключения тока показаны стрелками и обозначены как I_{on} и I_{off} соответственно. Время срабатывания составляло от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. При увеличении пропускаемого тока время срабатывания резко уменьшается. Типичное время релаксации предохранителей после выключения тока составляло несколько секунд.

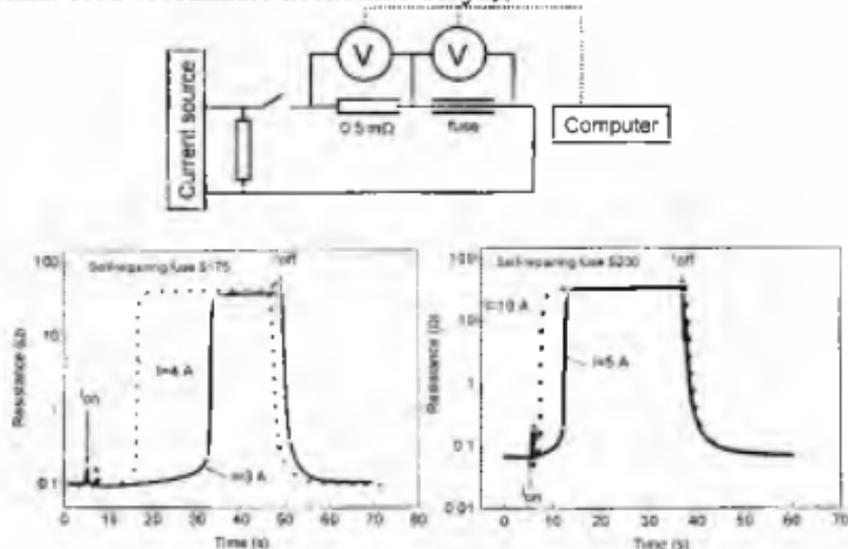


Рис 5. Кинетики срабатывания предохранителей

Первые образцы композита на основе полиэтилена и углеродной сажи изготовлены по расплавной технологии. Для каждого типа углерода получены три образца состава 45, 48 и 53 мас. % углерода. Синтез проведен при температуре 170 °С, сухой углерод добавлялся постепенно в расплав полиэтилена, перемешивание в экструдере проводилось в течение 10 мин со средней скоростью 70–90 об/мин. Давление в камере в процессе синтеза достигало 600 Па. Полученная масса чистого полиэтилена и композита ekstrudировалась на воздух через фильеру диаметром 2 мм. Предварительные исследования показали, что нанокompозит проводит электрический ток и значительно более хрупкий по сравнению с исходным полиэтиленом. Предварительные измерения величины электропроводности при комнатной температуре на прутках диаметром 2 мм и расстоянии между контактами 1 см приведены в табл. 2.

Для образцов, полученных на основе ацетиленовой сажи 1, 3, 5 исследовано изменение сопротивления образцов при повышении температуры в термостате. Сопротивление измерялось классическим четырехконтактным методом. Полученные результаты приведены в табл. 3. На рисунке 6 приведены графики температурных зависимостей СВП серии P1-200.

Таблица 2. Предварительные измерения электрических свойств композита

	Углерод	Содержание углерода масс. %	R (300K) Ом
1	Ацетиленовая сажа	45	370
2	Ацетиленовая сажа	48	70
3	Ацетиленовая сажа	53	30
4	Коллоидный графит	45	$730 \cdot 10^3$
5	Коллоидный графит	48	$5 \cdot 10^3$
6	Коллоидный графит	53	$5 \cdot 10^2$

Таблица 3. Зависимость сопротивления образцов от температуры

N	T, °C	R, Ом	T, °C	R, Ом
1	25	182	133	311
3	25	34.5	136	67.8
5	25	16.5	153	37.5

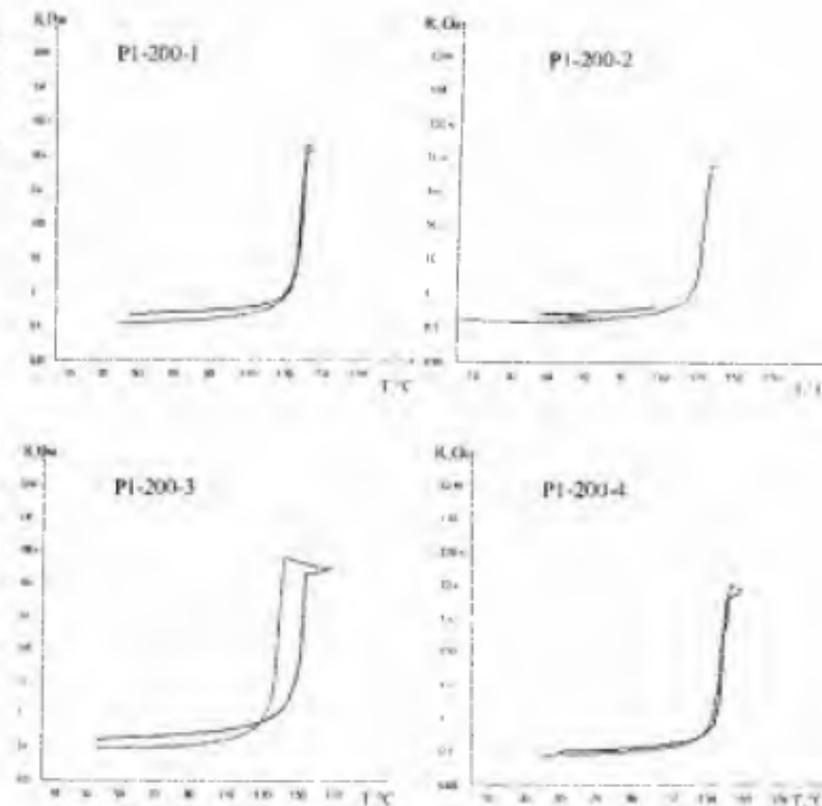


Рис. 6. Температурные зависимости СВП серии P1-200

В указанном температурном интервале сопротивление монотонно возрастало и возвращалось к исходному значению. Кроме этого образец 5 подвергся нагреву до 179 °С. При этом его сопротивление возросло до 360 Ом. При охлаждении вернулось, но образец немного изменил форму за счет размягчения. При попытке нагреть на несколько градусов выше 179 °С, сопротивление начало незначительно уменьшаться, но при охлаждении вернулось к исходному. Таким образом, наблюдается эффект положительного ТКС, необходимый для создания СВП, сопротивление образца в области фазового перехода обратимо изменяется в 22 раза и вернулось. Требуется более детальное исследование электрофизических свойств всех образцов синтезированных композитов и проведение технологических операций: горячего прессования и сшивки.

Заключение

Комплексный анализ материала СВП свидетельствует о том, что композит изготовлен из полиэтилена и ацетиленовой сажи. Для изготовления СВП могут быть использованы три различных технологических схемы: расплавная, порошковая и растворная, в зависимости от технологии должен использоваться полиэтилен различной марки. Для достижения стабильности, необходимо сшивание полимера, процесс может быть проведен с помощью излучения или химически с использованием окислителей

Список использованной литературы

1. Van Konynenburg et. al. Low resistivity PTC composition. // *Patent USA № 4,237,441*.
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.V. 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. Отчет по ОКР шифр «Позер» ФГУП «НИИЭМП», 2007.
13. А.М. Гаськов, Т.П. Каминская, С.В. Подшибякин, М.Н. Румянцева, 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.