

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет»

На правах рукописи

**ДОМКИН Кирилл Иванович**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА  
САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПРЕДОХРАНИТЕЛЕЙ С  
ВЫСОКИМ ПОЗИСТОРНЫМ ЭФФЕКТОМ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.11.14 – Технология приборостроения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Н.К. Юрков

ПЕНЗА 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ                    СОВРЕМЕННОГО                    СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА                                    САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПРЕДОХРАНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	11
1.1 Самовосстанавливающиеся предохранители в изделиях приборостроения .....	11
1.2. Свойства СВП.....	14
1.2.1 Физические принципы работы СВП .....	14
1.2.2 Электрические параметры СВП .....	21
1.3 Современные технологии получения СВП .....	28
1.3.1 Расплавная технология.....	30
1.3.2 Порошковая технология.....	32
1.3.3 Растворная технология .....	33
1.4 Исходные вещества для получения полимер-углеродных материалов .....	35
1.5 Анализ морфологии существующих образцов СВП.....	38
1.6 Выводы по главе 1.....	44
ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕР- УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	46
2.1 Исследование влияния поглощенной дозы $\gamma$ -излучения на величину позисторного эффекта полимер-углеродных материалов .....	46
2.2 Разработка методики модификации полимер-углеродных материалов с варьированием дозы и времени облучения.....	52
2.3 Методика управления получением самовосстанавливающих предохранителей с заданными свойствами .....	56
2.4 Выводы по главе 2.....	57

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НОМИНАЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	59
3.1 Исследование влияния структуры полимер-углеродных материалов на выходные параметры СВП.....	59
3.2 Исследование влияния технологических факторов на номинальное сопротивление СВП.....	64
3.3 Методика прогнозирования номинального сопротивления полимер- углеродных материалов с использованием атомно-силовой микроскопии.....	70
3.4 Технология производства самовосстанавливающихся предохранителей с высоким позисторным эффектом.....	74
3.5 Выводы по главе 3.....	77
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПРЕДОХРАНИТЕЛЕЙ С ВЫСОКИМ ПОЗИСТОРНЫМ ЭФФЕКТОМ.....	78
4.1 Экспериментальные исследования по выбору компонентов полимер-углеродных материалов для СВП.....	78
4.2 Изготовление экспериментальных образцов СВП.....	83
4.3 Проведение экспериментальных исследований характеристик СВП полученных по разработанной технологии.....	89
4.4 Выводы по главе 4.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	96
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	99
Приложение А (Акты внедрения) .....	111
Приложение Б (Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ).....	116

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

вес. % – весовой процент;

ЛРСА – локальный рентгеноспектральный анализ;

МПД – мощность поглощенной дозы;

НИР – научно-исследовательская работа;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

ПТР – показатель текучести расплава;

ПУС – полимер-углеродная система;

ПЭ – полиэтилен;

об. % – объемный процент;

ОКР – опытно-конструкторская работа;

СВП – самовосстанавливающиеся предохранители;

ТКС – температурный коэффициент сопротивления;

РЭБ – радиоэлектронная борьба;

РЭС – радиоэлектронные средства;

ЭВМ – электронно-вычислительная машина;

ЭС – электронные средства.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время радиоэлектронная борьба (РЭБ) является одним из основных видов оперативного (боевого) обеспечения Ракетных войск стратегического назначения РФ, в ходе которого осуществляется воздействие на радиоэлектронные средства (РЭС) противника и защита своих систем от аналогичных воздействий.

Объектами РЭБ являются носители информации, электронные средства систем управления, связи и разведки, временная или полная потеря работоспособного состояния которых приведет к снижению эффективности применения вооружения.

Вопросы создания высоконадежных изделий специального назначения отражены в научных работах П.П. Мальцева, Р.П. Быстрова, К.А. Воротилова, А.С. Сигова и других отечественных и зарубежных ученых.

Развитие методов и средств РЭБ привело к тому, что все большую опасность приобретают технические средства силового деструктивного воздействия с использованием электромагнитного импульса, выводящие из строя электронное, коммуникационное и силовое оборудование. Поражающий эффект достигается за счёт наведения индукционных токов. В связи с этим появляются новые подходы в обеспечении заданного уровня надежности РЭС, в частности, применение самовосстанавливающихся предохранителей (СВП) на основе проводящих полимер-углеродных материалов.

Использование СВП позволяет:

- снизить количество обслуживаемых элементов РЭС, т. к. сработавший СВП не требует замены;
- сократить среднее время восстановления РЭС после силового деструктивного воздействия, поскольку восстановление СВП занимает время

до 2 с, что существенно меньше по сравнению с заменой предохранителя вручную.

Вопросы создания электрорадиоизделий на основе самовосстанавливающихся полимер-углеродных материалов отражены в научных работах С.Л. Баженова, А.А. Берлина, А.А. Кулькова, В.Г. Ошмяна, В.Е. Гуля, Н. Г Рамбиди, В.Г. Шевченко, А.Р. Хохлова, В. Zhou, R. Chalmers, J. Nelson, J. Elliott и других отечественных и зарубежных ученых.

В теории и практике диспергирования нанодисперсных частиц в полимерах известность получили работы научных коллективов, возглавляемых А.Д. Помогайло, А.С. Розенбергом, И.Е. Уфляндом, В.Г. Недорезовым, Ye. P. Matunya и др.

Большое внимание рассмотрению технологических проблем создания СВП уделено в трудах Т.П. Каминской и С.В. Подшибякина.

Тем не менее, в этих работах недостаточное внимание уделено исследованию механизмов управления порогом перколяции полимер-углеродных материалов и прогнозированию выходных характеристик СВП.

Повышение порога перколяции полимер-углеродных материалов вызвано необходимостью повышения омического сопротивления СВП в режиме защиты, что позволит выдерживать требуемый уровень воздействия на РЭС.

Прогнозирование выходных характеристик СВП на основе анализа свойств исходных полимер-углеродных материалов позволит обеспечить высокую повторяемость выходных параметров изделий, что является основным недостатком существующих технологий получения СВП в России.

Таким образом, является актуальной задача совершенствования существующих технологий получения полимер-углеродных материалов для создания эффективных СВП, что позволит повысить надежность изделий приборостроения.

Целью диссертационной работы является повышение позисторного эффекта самовосстанавливающихся предохранителей и повторяемости их выходных параметров за счет совершенствования существующих технологий производства полимер-углеродных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе поставлены и решены следующие основные задачи:

1. Провести анализ существующих полимер-углеродных материалов для производства СВП с заданными параметрами.

2. Провести исследование методов модификации структуры полимер-углеродных материалов, обеспечивающих наилучшие характеристики СВП.

3. Разработать методику прогнозирования номинального сопротивления СВП, учитывающую структуру системных связей исходных полимер-углеродных материалов.

4. Разработать технологию создания СВП, обеспечивающую высокую повторяемость выходных параметров изделий.

5. Реализовать предложенную технологию на опытных образцах СВП.

Методы исследований базируются на положениях системного анализа, теории вероятностей и математической статистики, теории надежности, теории электропроводности полимерных композиционных наноматериалов, теории перколяции.

Научной новизной обладают следующие результаты исследований:

1. Методика прогнозирования номинального сопротивления СВП с использованием технологий атомно-силовой микроскопии, отличающаяся учетом структуры системных связей полимер-углеродных материалов на этапе производства, позволяющая получить высокий позисторный эффект и высокую повторяемость выходных параметров СВП.

2. Методика модификации структуры полимер-углеродных материалов СВП, отличающаяся применением гамма-излучения, что позволило повысить позисторный эффект.

3. Технология создания СВП, отличающаяся применением анализа двухуровневой макромодели полимер-углеродных систем, позволяющая обеспечить необходимую повторяемость выходных параметров изделий.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

– увеличен позисторный эффект СВП на новых составах полимер-углеродных композициях на основе полиэтилена ПНДМА и углерода П267Э;

– впервые разработана методика управления процессом сшивки полимер-углеродных систем, что позволило понизить количество брака при производстве самовосстанавливающихся СВП;

– предложенная технология проектирования позволила подбирать рецептуру для полимер-углеродных композитов проектируемых самовосстанавливающихся предохранителей по заданным выходным параметрам, о чем свидетельствуют акты внедрения в промышленности.

Реализация и внедрение.

Результаты исследований использованы при проведении следующих работ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы в следующих проектах:

– «Разработка методов и средств контроля дисперсности микро- и нанопорошков и суспензий» (№ госрегистрации 02.740.11.0785);

– «Исследование научно-методологических и материаловедческих основ нанокпозиционных резисторных структур и создание суперминиатюрных чип-резисторов и самовосстанавливающихся предохранителей на фазовом переходе первого рода» (№ 716П от 20.05.10);

– «Производство композиционных материалов на основе метода определения оптимальных размеров частиц» (№ П416 от 12.05.10).

Научно-исследовательская работа в интересах министерства обороны РФ «Тактика-2015» (ТТЗ МО РФ от 12.10.2013).

Материалы работы используются в учебном процессе на кафедре «Конструирование и производство радиоаппаратуры» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего



профессионального образования «Пензенский государственный университет» при проведении лекционных, практических и лабораторных занятий по дисциплине «Технология производства электронных средств», при курсовом и дипломном проектировании по направлению 11.03.03. Результаты внедрения подтверждены соответствующим актом.

На защиту выносятся:

1. Методика прогнозирования номинального сопротивления СВП, обеспечивающая экономию исходных материалов более чем на 20%.
2. Технология сшивания полимер-углеродных материалов, позволяющая повысить их позисторный эффект с  $10^3$  до  $10^5$ .
3. Технология создания СВП, основанная на модификации структуры полимер-углеродных материалов, обеспечивающая повышение повторяемости выходных параметров изделий на 15%.
4. Реализация структуры СВП на основе полиэтилена ПНД-МА и углерода П267Э, повысившая выход годных изделий СВП более чем на 10%.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на Международных симпозиумах «Надежность и качество» (г. Пенза, 2007-2014), на Международных конференциях молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2008-2013), на II и III Международных конференциях «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2008, 2010), на НТК кафедры «КиПРА» ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет».

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.11.14 – «Технология приборостроения» по пунктам 3, 4 и 8 паспорта специальности.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, в числе которых 7 в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 монография, зарегистрировано 3 электронных ресурса.

Личный вклад автора. Основные результаты, выносимые на защиту, получены автором лично. Во всех работах, выполненных в соавторстве,

соискатель непосредственно участвовал в постановке задач, обсуждении методов их решения, получении и анализе результатов исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Основной текст изложен на 110 страницах и двух приложениях (приложение А на 5 листах, приложение Б на 4 листах). Список литературы включает 114 наименований.

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПРЕДОХРАНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1 Самовосстанавливающиеся предохранители в изделиях приборостроения

В настоящее время защита электрических цепей технических систем от перегрузок является актуальной задачей, поскольку превышение максимального значения тока нагрузки приводит к возникновению повреждений и отказов электрооборудования [1]. При возникновении перегрузок в электрических цепях необходимо отключить техническую систему за кратчайшее время [2].

Для этого используют следующие устройства: плавкие и биметаллические предохранители, резисторы с положительным температурным коэффициентом сопротивления  $\alpha_R$  – позисторы, реле, электронные ключи и др. [3]. Все эти устройства имеют существенные недостатки: биметаллические предохранители неустойчивы к работе при высоких температурах, керамические позисторы потребляют значительную мощность и механически хрупки, а реле обладают самой высокой интенсивностью отказов [4,5].

В связи с этим все большее внимание разработчиков электронной аппаратуры привлекают самовосстанавливающиеся предохранители (СВП), лишенные этих недостатков. СВП – это материалы с  $\alpha_R > 0$ , выдерживающие до 5000 переключений без деградации, основу которых составляет полимерная композиционная система с распределенными в ней углеродными наночастицами.

Полимерные СВП – новейшее достижение в области защиты электрических цепей. Они представляют собой резистор из композитного материала, обладающего гетероструктурой (на основе полимера, интеркалированного углеродными наночастицами). Проводимость такого материала при обычной температуре имеет перколяционный характер и определяется свойствами проводящего углеродного кластера, распределенного между цепей кристаллического полимера. При превышении значения тока выше порогового в результате внутренней теплогенерации температура материала возрастает до 120 – 125 °С, что приводит к фазовому переходу полимера [6].

В результате плавления кристаллических частиц полимера, для материалов с положительным температурным коэффициентом объем полимерного материала возрастает, что вызывает разрушение перколяционного кластера и резкое (до  $10^7$  Ом) увеличение сопротивления элемента, что равносильно размыканию цепи. В момент снятия приложенного напряжения элемент автоматически переключается в исходное низкоомное состояние («самовосстанавливается»). Значение сопротивления предохранителя в проводящем состоянии составляет доли Ома, время срабатывания зависит от тока нагрузки и составляет 0,1 – 15 секунд, причем, чем больше ток, тем быстрее «срабатывает» предохранитель [7]. Количество циклов переключения для самовосстанавливающихся предохранителей может достигать 5000. Еще одно важное преимущество полимерных предохранителей в том, что они стойки к ударным нагрузкам и вибрациям, обладают малыми массогабаритными показателями.

В настоящее время наиболее известны полимерные предохранители фирм Bourns, Wickmann, Liffelfuse и Raichem Corporation (PolySwitch). В России самовосстанавливающиеся предохранители не производятся.

Разработка СВП возможна на основе систематических исследований электрофизических свойств композитных материалов, определения

оптимальной структуры как полимерных цепей так и углеродных частиц для обеспечения эффекта «переключения» материала при повышении температуры или значения тока выше порогового.

Все существующие подходы к формированию структуры (морфологии) полимер-углеродных материалов видят решение задачи получения полимер-углеродных материалов с требуемыми параметрами за счет подбора известных или получения новых типов исходных материалов, а так же комбинации их процентного соотношения [8,9].

К сдерживающим факторам широкого распространения СВП следует отнести следующее:

- сложность прогнозирования выходных параметров СВП (в частности номинального сопротивления) связанная с недостаточно изученными механизмами формирования морфологии полимер-углеродных материалов;

- недостаточно эффективные технологии достижения необходимой величины позисторного эффекта;

- отсутствие технологий производства СВП обеспечивающих повторяемость их выходных параметров (% выхода годных СВП).

Недостаточная проработка вопроса механизма формирования морфологии полимер-углеродных материалов приводит к тому, что после подбора рецептуры невозможно знать номинальное сопротивление без изготовления пробного образца.

Для того, чтобы снизить затраты на изготовление пробной партии образцов и спрогнозировать номинальное сопротивление СВП на ранних этапах производства, необходимо разработать методику прогнозирования номинального сопротивления СВП, а также ее алгоритмическое и программное обеспечение позволяющее в результате обработки информации о параметрах полимерно-углеродной системы осуществить прогнозирование ее свойств.

Одна из наиболее значимых характеристик СВП – величина позисторного эффекта, т.е. резкое возрастание электросопротивления при превышении определенного порога воздействия (порога перколяции).

## 1.2 Свойства СВП

### 1.2.1 Физические принципы работы СВП

Анализ зарубежных патентов [10 – 12], научной литературы [13 – 32] и технической информации, предоставляемой производителями, свидетельствует о том, что 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 (рисунок 1.1).

Полимерно-углеродный композит состоит из непроводящего электрический ток кристаллического полимера и, распределенных в нем нано-размерных частиц углерода, организованных в проводящий электрический ток кластер. Электроды гарантируют равномерное распределение потенциала по всей площади поверхности, к ним крепятся проволочные или лепестковые выводы

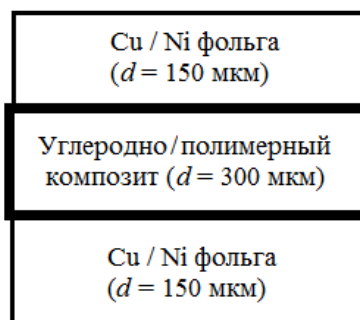


Рисунок 1.1 – Структура СВП в поперечном сечении

Принцип работы СВП заключается в следующем. При комнатной температуре полимерный композит имеет кристаллическую структуру, в которой по границам кристаллов (ячеек) располагаются проводящие частицы технического углерода. Если содержание проводящих частиц в полимере

низкое, материал не проводит ток. Если же их содержание повышается до уровня, называемого порогом перколяции, проводящие частицы начинают соприкасаться или «почти» соприкасаться, образуя трехмерную пространственную решетку из проводящих цепочек. При этом проводимость в цепочках, составленных из «почти» соприкасающихся частиц имеет характер туннелирования (рисунок 1.2).

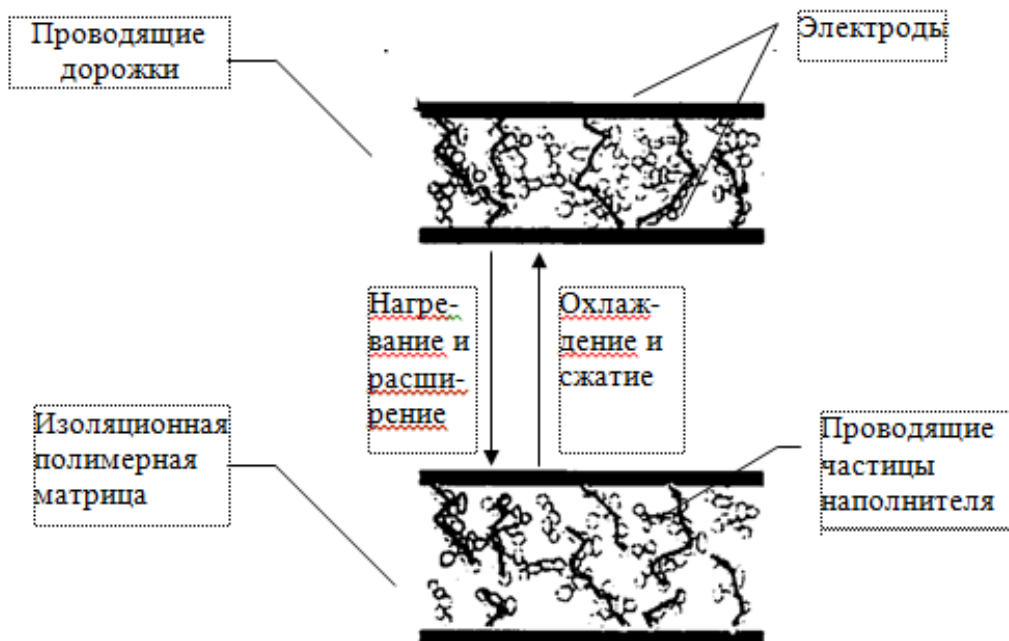


Рисунок 1.2 – Принцип действия СВП

При возникновении аварийной ситуации (например, при коротком замыкании в цепи) через резистор начинает течь ток, превышающий номинальный. Если вырабатываемое при этом тепло передается от прибора окружающей среде частично, то избыток этого тепла остается на приборе (резисторе), вызывая его самонагревание. Поскольку это самонагревание продолжается, температура на резисторе продолжает расти, пока не достигнет так называемой «фазовой трансформации», при которой происходит переход фазового состояния полимера из кристаллического в аморфное.

Такой переход, как известно, относится к фазовым переходам первого рода [33, 34], приводящим к скачкообразному изменению удельного объема

системы. В данном случае имеет место увеличение объема, вызывающее разрушение сформированной трехмерной структуры из проводящих цепочек. В результате сопротивление материала резистора резко возрастает, вызывая соответствующее снижение тока в цепи.

Резистор остается в «горячем» состоянии, обеспечивая постоянную защиту до тех пор, пока находится под напряжением или пока не будут устранены причины его срабатывания. После устранения этих причин резистор охлаждается, процесс фазовой трансформации в материале резистора протекает в обратном порядке: полимер вновь кристаллизуется, уменьшаясь в объеме. При этом проводящие цепочки восстанавливаются, и сопротивление возвращается к первоначальному уровню. Резистор снова готов к работе [35].

С количественной стороны описанный выше принцип действия резистора как самовосстанавливающегося предохранителя может быть охарактеризован следующим образом.

Работа самовосстанавливающегося предохранителя основывается на полном балансе энергии [36], характеризующимся уравнением:

$$mC_p \frac{\Delta T}{\Delta t} = I^2 R - H(T - T_A), \quad (1.1)$$

где  $I$  – проходящий через прибор ток;  $R$  – сопротивление прибора;  $\Delta t$  – промежуток времени,  $m$  – масса прибора;  $C_p$  – теплоемкость прибора;  $\Delta T$  – изменение температуры в приборе;  $T$  – температура прибора;  $T_A$  – температура окружающей среды;  $H$  – совокупный коэффициент теплопроводности (связанный с передачей тепла окружающей среде).

В этом уравнении ток, проходящий через прибор, вырабатывает тепло, эквивалентное  $I^2 R$ . Все или часть этого тепла отдается окружающей среде. В уравнении (1.1) эта часть выражается как  $H(T - T_A)$ . Та же часть выработанного тепла, которая не была отдана окружающей среде, остается на приборе. В соответствии с уравнением (1.1) она выражается как  $mC_p \frac{\Delta T}{\Delta t}$ .



Если тепло, вырабатываемое прибором, практически полностью отдается в окружающую среду, то множитель  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  стремится к нулю ( $\frac{\Delta T}{\Delta t} \rightarrow 0$ ), и уравнение (1.1) имеет вид:

$$I^2 R = H(T - T_A). \quad (1.2)$$

В нормальных условиях работы прибора вырабатываемое им тепло и тепло, отходящее в окружающую среду, находятся в сбалансированном состоянии при относительно низкой температуре в приборе  $T_1$  (например, точка 1 на рисунке 1.3).

Если ток, проходящий через прибор, растет, пока температура окружающей среды остается постоянной, тепло, вырабатываемое прибором, увеличивается и температура прибора также возрастает. При этом, если рост тока не очень большой, все выработанное тепло может отойти в окружающую среду, а прибор стабилизируется в соответствии с уравнением (1.2) при более высокой температуре  $T_2$  (точка 2 на рисунке 1.3).

Если вместо увеличения тока возрастет температура окружающей среды  $T_A$ , прибор также застабилизируется в соответствии с уравнением (1.2) при более высокой температуре, возможно, в той же точке 2 на кривой рисунке 1.3. Понятно, что эта же точка может быть достигнута и комбинацией роста силы тока и температуры окружающей среды [37].

Дальнейшее увеличение тока, температуры среды или обоих параметров вместе приведет к тому, что температура прибора достигнет уровня  $T_3$ , при котором резко возрастет сопротивление (точка 3 на рисунке 1.3).

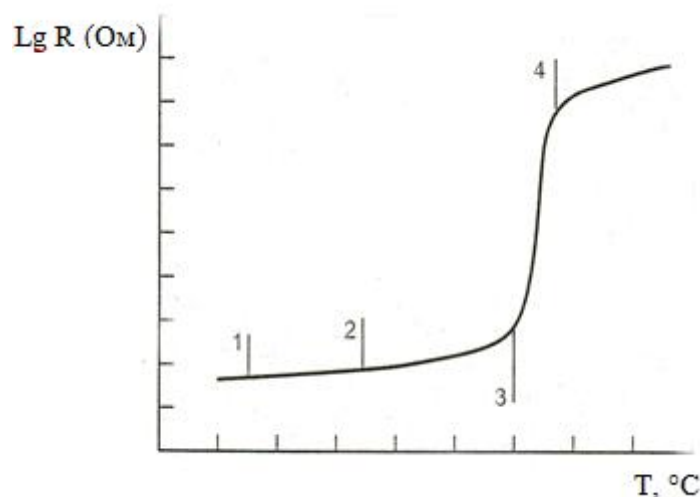


Рисунок 1.3 – Температурная зависимость сопротивления СВП

Любое следующее увеличение силы тока или  $T_A$  приведет к тому, что вырабатываемое тепло превысит то тепло, которое при данных условиях может отдаваться окружающей среде, т.е.  $I^2 R > H(T - T_A)$ .

Последнее, в свою очередь, приведет к быстрому разогреванию прибора. На этой стадии, очень малому приросту температуры соответствует значительный рост сопротивления прибора. На рисунке 1.4 эта область значительного изменения величины сопротивления при малом изменении температуры, находится между точками 3 и 4. Это так называемая нормальная рабочая область для прибора в состоянии отключения [38]. Резкое увеличение сопротивления вызывает соответствующее снижение тока в цепи, что предохраняет цепь от поломки.

Поскольку интервал изменения температуры между точками 3 и 4 достаточно мал, величина  $(T - T_A)$  в уравнении (1.2) может рассматриваться как величина постоянная, равная  $(T_o - T_A)$ , где  $T_o$  – температура срабатывания прибора.

Тогда уравнение (1.2) принимает вид:

$$I^2 R = H(T_o - T_A). \quad (1.3)$$

Поскольку обе величины  $H$  и  $(T_o - T_A)$  рассматриваются как константы (в конкретных условиях), уравнение (1.3) сводится к следующему:

$$I^2 R = \text{const.}$$

Это означает, что в этот момент прибор работает при постоянной мощности. Выразив эту мощность через  $\frac{U^2}{R}$ , получаем:

$$\frac{U^2}{R} = \text{const.}$$

Следовательно, при отключении его сопротивление пропорционально квадрату приложенного напряжения. Такое соотношение сохраняется до тех пор, пока сопротивление прибора не достигнет верхнего изгиба в точке 4 на рисунке 1.3.

Прибор будет оставаться в отключенном состоянии, выполняя защитную функцию, пока напряжение в цепи достаточно для того, чтобы вырабатываемая мощность  $\frac{U^2}{R}$  восполняла потери тепла в окружающую среду  $H(T_o - T_A)$ .

Как только напряжение снизится до величины, когда отдача тепла в окружающую среду не будет восполняться, прибор остынет, его сопротивление возвратится к прежнему значению и цепь вновь заработает [39].

Если возрастает не ток, а температура окружающей среды, элемент стабилизируется в устойчивом состоянии согласно уравнению (1.2) при более высокой температуре, возможно снова в точке 2 на рисунке 1.3. В эту же точку можно также попасть при одновременном возрастании тока и повышении температуры окружающей среды.

При дальнейшем возрастании тока или повышении температуры окружающей среды или при одновременном воздействии этих факторов температура элемента возрастает до значения, при котором начинается быстрый рост его сопротивления, см. точку 3 на рисунке 1.3.

При любом дальнейшем возрастании тока или повышении температуры окружающей среды скорость генерации тепла в элементе превышает возможную скорость его рассеивания в окружающей среде.

Первая точка пересечения кривых выделяемой и рассеиваемой мощности смещается к температуре  $T_2$ . В этой точке наступает равенство выделяемой и рассеиваемой мощности. В результате температура элемента остается сравнительно стабильной и происходит своеобразное защелкивание элемента в сработавшем состоянии.

Температура  $T_2$  лежит выше температуры фазового перехода в полимерном материале. Это означает что "сработавший" элемент достигает равновесного состояния при значительном активном сопротивлении элемента, которое вызывает соответствующее снижение тока в цепи. Пониженный уровень тока защищает цепь от повреждения. Возвращаясь к графику на рисунке 1.3, температура  $T_2$  соответствует области значительного возрастания сопротивления и находится между точками 3 и 4. Этот участок и является нормальной рабочей областью для элемента в опрокинутом состоянии (после срабатывания).

Поскольку изменение температуры между точками 3 и 4 невелико член  $(T - T_2)$  в уравнении (1.2) можно заменить константой  $(T_0 - T_A)$ , где  $T_0$  – рабочая температура элемента. Тогда уравнение (1.1) можно переписать в следующем виде:

$$I^2 R = \frac{U^2}{R} = k(T_0 - T_A). \quad (1.4)$$

Поскольку теперь  $k$  и  $(T_0 - T_A)$  – константы, уравнение (1.4) принимает сокращенный вид:

$$I^2 R = \frac{U^2}{R} = const, \quad (1.5)$$

то есть теперь элемент находится в состоянии с постоянной мощностью. Определение этой постоянной мощности формулой  $\frac{U^2}{R}$  подчеркивает, что сопротивление элемента в опрокинутом состоянии (после срабатывания) пропорционально квадрату приложенного напряжения. Это отношение сохраняется, пока сопротивление элемента не достигнет верхнего изгиба характеристики (точка 4 на рисунке 1.3).

Что касается сработавшего элемента, то в течение периода, пока приложенное напряжение достаточно высоко для того чтобы результирующая энергия  $\frac{U^2}{R}$  компенсировала рассеивание  $k(T_0 - T_A)$ , элемент остается в этом опрокинутом состоянии (то есть элемент остается «защелкнутым» в состоянии, обеспечивающем защиту).

После отключения напряжения питания прекращается выделение мощности в элементе. Благодаря продолжающемуся рассеянию мощности в окружающую среду элемент начинает остывать. При достижении температуры фазового перехода происходит восстановление кристаллической структуры полимерного материала и восстановление в нем токопроводящих цепей [40]. При этом сопротивление элемента быстро возвращается к исходному уровню. Начиная с этого момента элемент снова готов для дальнейшей работы. Таким образом, происходит «самовосстановление» предохранителя.

### 1.2.2 Электрические параметры СВП

Основными параметрами, определяющими применимость конкретного СВП, являются ток пропускания, ток срабатывания и время срабатывания устройства.

Ток пропускания ( $I_H$ ) – максимальный установившийся ток, который при указанных окружающих условиях может проходить через СВП без срабатывания этого элемента.

Ток срабатывания ( $I_T$ ) – минимальный установившийся ток, который при прохождении через СВП при оговоренных условиях приводит к обязательному срабатыванию этого элемента [41].

На рисунке 1.4 приведен пример взаимосвязи этих двух параметров, а также зависимость токов срабатывания и пропускания от температуры окружающей среды. Такие кривые могут быть построены для каждого конкретного СВП.

Область А определяет возможные комбинации тока и температуры, которые приведут к обязательному срабатыванию СВП (к переходу в высокоимпедансное состояние) и к защите цепи от перегрузки. Область В соответствует комбинациям тока и температуры, при которых элемент СВП всегда находится в низкоимпедансном состоянии и не препятствует нормальной работоспособности защищаемой цепи. Область Б соответствует области неопределенного состояния, в пределах которой СВП может находиться либо в низкоимпедансном, либо в высокоимпедансном состоянии в зависимости от разброса параметров каждого конкретного элемента.

Поскольку СВП обладают тепловым принципом действия, то любые изменения температуры окружающей среды оказывают влияние на параметры устройства. При повышении температуры окружающей среды меньше энергии требуется для срабатывания устройства и, таким образом, значения токов срабатывания и пропускания уменьшаются [42].

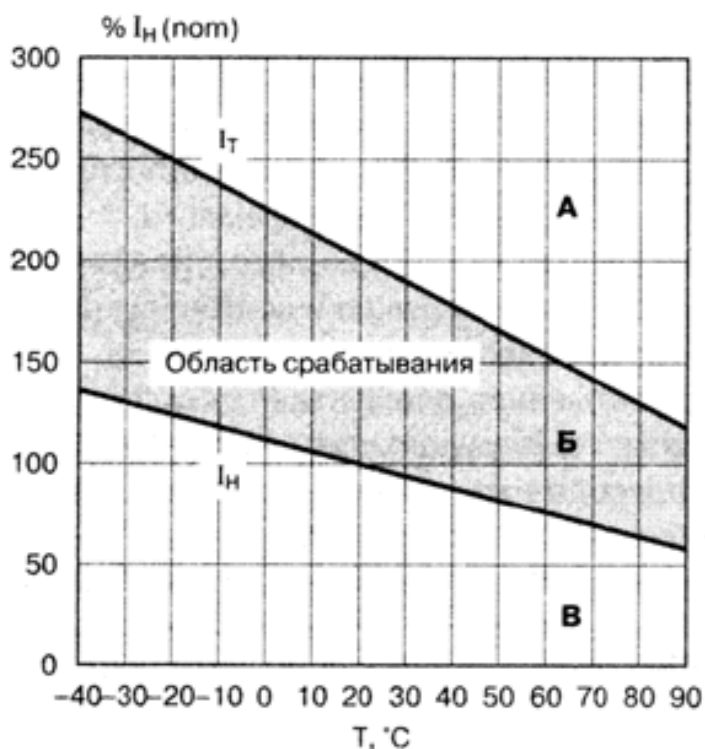


Рисунок 1.4 – Зависимость тока срабатывания и тока пропускания от температуры окружающей среды

Время срабатывания ( $t_{TRIP}$ ) – определяется как период времени после возникновения перегрузки, в течение которого падение напряжения на СВП станет больше 80 % от напряжения питания защищаемой цепи (то есть сопротивление элемента станет значительно выше сопротивления нагрузки). Срабатывание элемента становится возможным, если выделение тепла в нем превышает скорость отвода тепла в окружающую среду. При этом температура элемента и, следовательно, его сопротивление начинает возрастать. Скорость возрастания температуры элемента и суммарная энергия, требуемая для его срабатывания, зависят от тока перегрузки и условий теплоотвода. При относительно малых токах перегрузки – в 2 – 3 раза превышающих ток пропускания – большинство элементов срабатывает медленно, поскольку значителен теплоотвод в окружающую среду. Только незначительная часть выделяемого тепла уходит на повышение температуры элемента. При этих условиях теплоотвод в окружающую среду играет значительную роль в определении времени срабатывания элемента. Чем выше скорость отвода тепла, тем больше время срабатывания элемента. Таким образом, изменением условий теплоотвода можно оказывать существенное влияние на скорость срабатывания элемента [43].

При высоких токах перегрузки – в 10 и более раз превышающих ток пропускания – время срабатывания значительно меньше, поскольку значительная часть выделяемого тепла остается внутри элемента и идет на повышение его температуры. При этих условиях теплопередача в окружающую среду не играет столь важной роли в определении времени срабатывания элемента. В любом случае необходимо принимать во внимание расположение СВП в составе защищаемого оборудования с точки зрения возможного теплоотвода.

Поскольку срабатывание СВП является динамическим процессом, то затруднительно предсказать точное влияние внешнего теплоотвода на время срабатывания защитного устройства [44], которое будет определяться не

только теплопроводностью материала теплоотвода, но также и его теплоемкостью [45].

Мощность рассеяния представляет собой произведение тока, проходящего через элемент на падение напряжения на элементе в сработавшем состоянии.

Возвращаясь еще раз к уравнениям (1.4) и (1.5), описывающим тепловой баланс СВП в сработавшем состоянии, можно отметить, что мощность рассеяния  $P_D = UI$  однозначно определяется условиями отвода тепла в окружающую среду. Из этого следует, что величина тока, протекающего через СВП, а, следовательно, и через защищаемую цепь в сработавшем состоянии, будет обратно пропорциональна напряжению питания защищаемой цепи.

Как было отмечено выше, условия теплоотвода от СВП могут оказывать заметное влияние на параметры устройства [46]. В общих чертах это влияние можно обобщить в следующем:

- повышение температуры окружающей среды приводит к ухудшению отвода тепла с поверхности СВП. В результате уменьшаются значения токов пропускания и срабатывания, уменьшается мощность рассеяния и время срабатывания устройства;

- улучшение теплоотвода от элемента СВП приводит к увеличению мощности рассеяния, увеличению токов пропускания и срабатывания и увеличению времени срабатывания (особенно в диапазоне больших длительностей).

При этом повышение температуры окружающей среды может быть вызвано не только общим повышением температуры внутри прибора, но и локальным нагревом СВП при его расположении в непосредственной близости от источников тепла, таких как силовые транзисторы, мощные резисторы или трансформаторы [47]. Аналогичным образом на условия теплоотвода от СВП может оказывать влияние как непосредственный



контакт поверхности устройства с металлическими частями прибора так и условия монтажа устройства на печатной плате [48]. Например, установка элементов серии SMD, miniSMD и TS, предназначенных для поверхностного монтажа на широких проводниках печатной платы, может привести к значительному увеличению теплоотвода от элемента. Этому влиянию менее подвержены элементы других серий, снабженные длинными тонкими выводами. Значительное влияние на условия теплоотвода может оказать также расположение элемента в непосредственной близости от вентилятора.

Сопротивление СВП при указанных условиях (например, при 200 °С) перед его подключением в схему. Элементы одного типа имеют определенный диапазон сопротивлений. Поэтому часто указывается минимальное значение  $R_{min}$  и/или максимальное значение  $R_{max}$ .

Максимальное сопротивление СВП при комнатной температуре через 1 час после срабатывания или пайки оплавлением (рисунок 1.5).

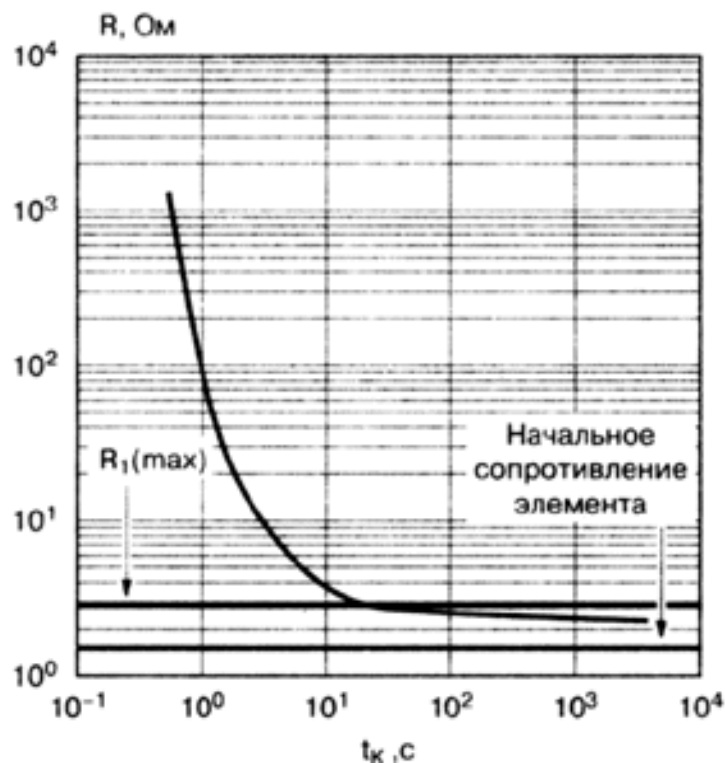


Рисунок 1.5 – Восстановление сопротивления СВП после срабатывания

Элементы СВП обладают некоторым гистерезисом сопротивления при срабатывании, как в результате электрической перегрузки, так и в результате

повышения температуры в процессе пайки. Этот гистерезис проявляется в повышении сопротивления элемента после срабатывания. Даже через несколько часов после срабатывания устройства, его сопротивление остается выше начального значения. На протяжении значительного периода времени сопротивление элемента продолжает снижаться, и в пределе, приближается к величине начального сопротивления. Однако этот период времени может продолжаться дни, месяцы и даже годы. Поэтому при разработке устройства такое изменение сопротивления принимается во внимание и учитывается в определении токов пропускания и срабатывания элемента. Увеличение сопротивления элемента определяется величиной  $R_{1max}$  и измеряется через 1 час после срабатывания элемента. Необходимо отметить, что эффект увеличения сопротивления элемента практически не обладает свойством накопления при последующих срабатываниях элемента [49].

Максимальное напряжение на элементе СВП при возникновении типичной неисправности в большинстве схем – это напряжение питания схемы, максимальные значения напряжения и тока, которые могут быть прерваны элементом СВП при возникновении перегрузки без опасности разрушения самого защитного элемента. Максимальное значение тока срабатывания элемента обычно приводится для максимального напряжения. Элемент СВП может сохранять работоспособность при больших значениях тока срабатывания при условии уменьшения напряжения срабатывания. Аналогично возможно увеличение напряжения срабатывания при уменьшении допустимого тока срабатывания. Однако каждый случай такого применения элемента СВП следует оговаривать особо [50].

Сопротивление элемента СВП в сработавшем состоянии может быть оценено по следующей формуле:

$$R = \frac{U_{PS}^2}{P_D}, \quad (1.6)$$

где  $R$  – сопротивление элемента в сработавшем состоянии;  $U_{PS}$  – падение напряжения на элементе;  $P_D$  – мощность рассеяния элемента.

Ток утечки элемента в сработавшем состоянии определяется по формуле:

$$I = \frac{P_D}{U_{PS}}, \quad (1.7)$$

где  $I$  – ток, протекающий через элемент в сработавшем состоянии.

При определенных условиях сработавший СВП самостоятельно вернется к нормальному рабочему состоянию. Это свойство представляет большой интерес для областей использования, где напряжения могут значительно изменяться в процессе работы [51].

СВП автоматически восстанавливается при выполнении следующем условии:

$$\frac{U_{PS}^2}{4R_L} < P_D, \quad (1.8)$$

где  $U_{PS}$  – рабочее напряжение цепи,  $R_L$  – сопротивление нагрузки.

При нормальных условиях время срабатывания элемента СВП составляет от нескольких миллисекунд до многих секунд. Однако в реальных условиях, в зависимости от тока перегрузки и размеров элемента, время срабатывания может быть значительно меньше и достигать 1 мс и менее. В результате этого скорость изменения тока в защищаемой цепи  $\frac{di}{dt}$  может

оказаться достаточно велика. При наличии в цепи нагрузки значительной индуктивности высокие значения  $\frac{di}{dt}$  могут привести к возникновению

больших выбросов напряжения:

$$U = L \sqrt{\frac{di}{dt}}, \quad (1.9)$$

где  $U$  – напряжение выбросов,  $L$  – индуктивность нагрузки.

Таким образом, следует вывод, что выбросы напряжения могут оказаться достаточно высоки, чтобы нарушить функционирование СВП. Для снижения вероятности отказа СВП необходимо повысить величину позисторного эффекта [52].

### 1.3 Современные технологии получения СВП

Технологии получения СВП на основе полимер-углеродных материалов как правило состоят из следующих этапов:

- подбор исходных материалов;
- производство образца полимер-углеродных материалов;
- производство СВП с заданными свойствами;
- контроль электрических параметров.

Структурная схема технологического процесса изготовления СВП представлена на рисунке 1.6.

Основной технологической проблемой создания СВП является процесс создания полимер-углеродных композитов путем диспергирования наночастиц углерода в полимере в концентрации, необходимой для реализации процесса перколяционной проводимости [53 – 55]. Для каждого типа полимера находится оптимальное соотношение полимер/углерод для получения материала с высоким нелинейным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Особенностью электрофизических свойств 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.

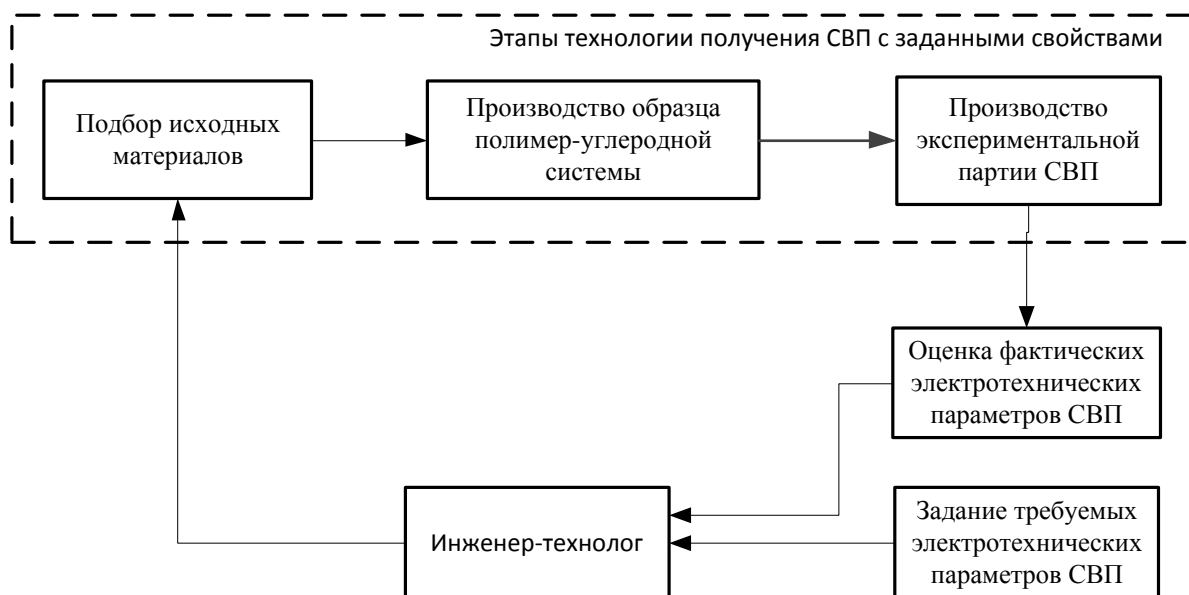


Рисунок 1.6 – Структурная схема технологического процесса изготовления СВП

Для повышения стабильности конечного материала технологические схемы завершаются процессом старения, сшивки полимера [56], которая достигается путем облучения полимера электронным или рентгеновским пучком. Исследования показали, что при облучении полиэтилена (ПЭ) выделяется газообразный водород (с небольшими количествами метана, этана и пропана), а полимер становится все более нерастворимым благодаря образованию поперечных связей  $C-C$ . 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  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а кратковременно – и  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Этот процесс незначительно снижает газо- и водопроницаемость, пленка сохраняет хорошую прозрачность. Стойкость пленки как к возникновению, так и распространению раздира высока.

В зависимости от исходных материалов: полимера и углеродных частиц для диспергирования углерода применяют три основных технологии [57], которые будут рассмотрены ниже.

### 1.3.1 Расплавная технология

Расплавы представляют исключительный интерес для переработки в изделия термопластичных полимерных материалов [58]. 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 (показатель текучести расплава – 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;

- формование 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 – 180 °С (10 – 20 мин) в пластину 0,30 мм;

- сшивка, старение полимера, на этой стадии по некоторым технологиям 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  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  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 надсерноокислый;

– материалы контактов: сетка медная, фольга медная, покрытая никелем.

Необходимое оборудование:

– экструдер, пластограф с насадкой для формирования пластин;

– мощная ультразвуковая ванна;

– центрифуга 260 – 300 Вт;

– мощная мешалка с верхним приводом;

– диспергатор, миксер на 2000 – 6000 об./мин;

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

– оборудование для облучения (сшивки) полимера.

К преимуществам расплавной технологии можно отнести стабильность физико-механических свойств полимер-углеродного композита, к недостаткам – высокую энергоемкость и ограниченную жизнеспособность композита (быстрое застывание).

### 1.3.2 Порошковая технология

Ультрадисперсные порошки также широко используются для переработки в изделия термопластичных полимерных материалов путем их горячего прессования при температуре 160 – 180 °С [59]. 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:

- размельчить ПЭ до ультрадисперсного состояния;
- добавить ультрадисперсный углерод;
- перемешать в сухом виде, гомогенизировать сухую смесь;
- добавить другие полимеры и мономеры, антиоксидант;
- горячее прессование при 160 – 180 °С (10 – 20 мин) в пластину 0,30 мм между контактов;
- сшивка, старение полимера, на этой стадии некоторые фирмы облучают пластины пучком электронов (энергия 3 МэВ, ток 200 мА) или рентгеновским излучением; возможна также химическая сшивка с использованием перексосульфата калия;
- 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 % (оптимально 50 %), плотность 0,940 г/см<sup>3</sup>;
- 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);
- сшиватель – калий надсерноокислый;
- материалы контактов: сетка медная, фольга медная, покрытая никелем.

Необходимое оборудование:

- высокоскоростная роторная мельница;
- пресс для горячего прессования;
- оборудование для облучения (сшивки) полимера.

### 1.3.3 Растворная технология

Коллоидные растворы, эмульсии полимеров и углеродных частиц широко применяются в научно исследовательских работах по созданию композитов [60 – 62]. 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 нанокомпозита проводится с использованием дорогостоящих растворителей.

Основные стадии:

- растворить полиэтилен при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- приготовить коллоидный органический или водный раствор углерода с поверхностно-активным веществом;
- смешать растворы в необходимой пропорции;
- перемешивать с диспергатором для получения однородной эмульсии;
- добавить другие полимеры и мономеры, антиоксидант в виде растворов;
- раствор упаривать до получения кашицы, которую формировать в плоскую пластину;

– горячее прессование при 170 – 180 °С (10 – 20 мин) в пластину 0,30 мм между контактов;

– сшивка, старение полимера, на этой стадии некоторые фирмы облучают пластины пучком электронов (энергия 3 МэВ, ток 200 мА) или рентгеновским излучением; возможна также химическая сшивка с использованием пероксосульфата калия [63];

– перед электрическими измерениями необходим отжиг 40 – 50 часов при  $T = 60$  °С 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:

– мощные мешалки для вязких сред;

– мощная ультразвуковая ванна;

– диспергаторы;

– центрифуга 260 – 300 Вт;

– сушильный шкаф;

– пресс для горячего прессования;

– оборудование для облучения (сшивки) полимера.

К преимуществам растворной технологии можно отнести достаточную простоту, а к недостаткам – высокую токсичность растворителей.

Все вышеперечисленные технологии изготовления СВП не обеспечивают повторяемости электрофизических свойств в промышленном производстве.

#### 1.4 Исходные вещества для получения полимер-углеродных материалов

Функциональные свойства СВП зависят от выбора исходных материалов – полимера и углеродных частиц, а также от технологии получения полимер-углеродного композита [64 – 66]. Свойства исходных компонентов и особенности методов диспергирования углерода в полимере рассмотрены ниже.

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 (ПТР) полимера,
- низкая цена.

ПТР является важнейшей реологической характеристикой полимера, который, по сути, определяет вероятность применения расплавной технологии создания углеродно-полимерного композита. ПТР оценивается из расхода полимера за 10 минут 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/10мин, 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/10мин.

Наиболее подходящим материалом для изготовления СВП являются разнообразные полиэтилены: низкого давления ПНД (высокой плотности), высокого давления ПВД (низкой плотности) и различные блок-сополимеры на их основе [67 – 69]. 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. % [70 – 73].

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 анти-адгезионный 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.

Отмечается, что избыток таких добавок приводит к снижению стабильности структуры композита.

В качестве проводящего кластера используется высокодисперсный углерод. Основными требованиями к углероду для получения полимер-углеродного композита являются: размер частиц в диапазоне 20 – 150 нм, величина удельной поверхности 60 – 200 м<sup>2</sup>/г, плотность 1,8 – 1,9 г/см<sup>3</sup>. Критичным является также степень агрегации наночастиц [74 – 81]. 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 ацетиленов (ацетиленовая сажа). Частицы углерода в этом случае имеют необходимый размер в нано-метровом диапазоне, хорошо закристаллизованы и слабо агрегированы. В России существует технология производства ацетиленовой сажи, например, на предприятиях ОАО Газпром (ООО ВНИИГАЗ), однако, в настоящее время в связи с отсутствием потребителей, производство сажи законсервировано. Отдельные исследовательские работы выполнены с использованием наночастиц фуллеренов и углеродных трубок.

Одним из сдерживающих факторов, препятствующих широкому распространению СВП, является сложность прогнозирования выходных параметров СВП (в частности номинального сопротивления), что связано с недостаточно изученными механизмами формирования морфологии полимер-углеродных композитов.

## 1.5 Анализ морфологии существующих образцов СВП

Для определения технологических параметров создания специальных пластмасс для СВП был проведен комплексный анализ морфологии, состава, структуры, термических и электрофизических свойств полимер-углеродного композита Bourns.

Морфология материала изучена методом сканирующей электронной микроскопии [82] с локальным анализом состава рентгеноспектральным методом с энергодисперсионным анализатором. На рисунках 1.7 – 1.10 представлен вид поверхности композита во вторичных электронах. Морфология поверхности типична для сшитого полимера, размер макропустот составляет 5 – 10 мкм. Повышение увеличения позволяет идентифицировать частицы с размером менее 100 нм. Локальный анализ состава проведен в трех точках, результаты представлены на рисунке 1.11. В массе образца (рисунок 1.7) содержание углерода по данным локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) составляет 96 масс.%. В образце обнаружены включения KCl (рисунок 1.11). В образце также можно обнаружить примеси кислорода и натрия. В связи с тем, что образец состоит преимущественно из легких элементов, точность определения состава таким методом не велика.

Интегральный состав материалов анализировался методами количественного элементного анализа, ИК спектроскопии (углеродно/полимерный композит) и лазерной вторичной масс-спектрометрии (электроды). Результаты анализа позволяют оценить массовую и объемную долю диспергированного углерода в предположении, что в качестве полимера был использован полиэтилен  $(\text{CH}_2)_n$ . Полученное значение концентрации диспергированного углерода значительно превышает минимальную величину, необходимую для образования перколяционного кластера 17 об. % (30 вес.% углерода в полиэтилене.).

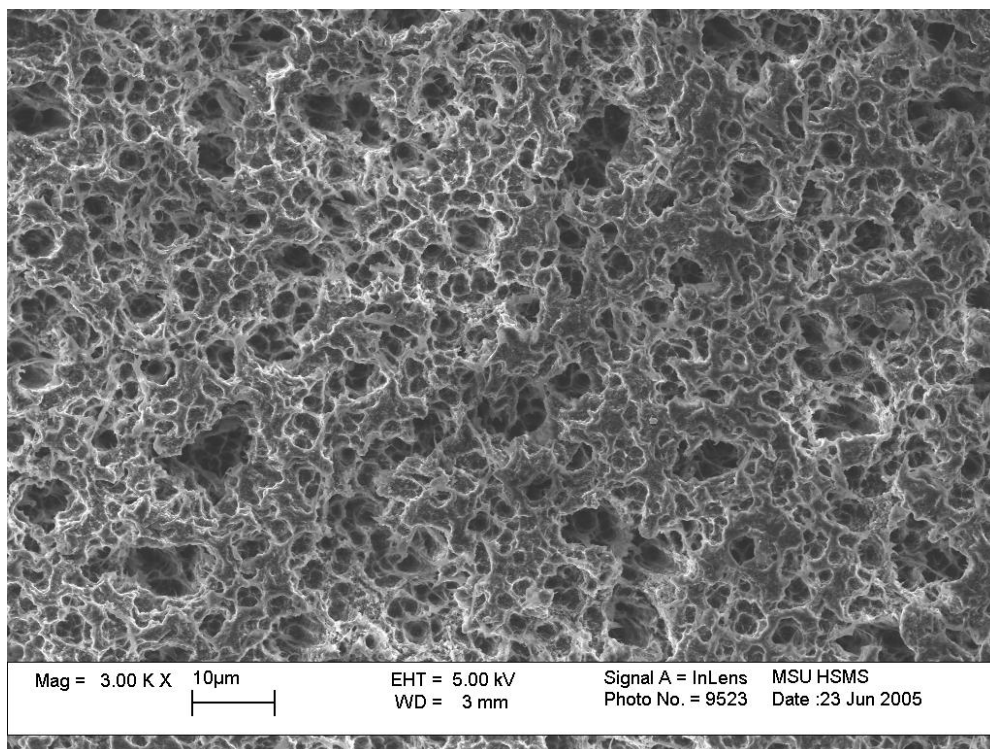


Рисунок 1.7 – Вид поверхности композита во вторичных электронах в масштабе 1:1000

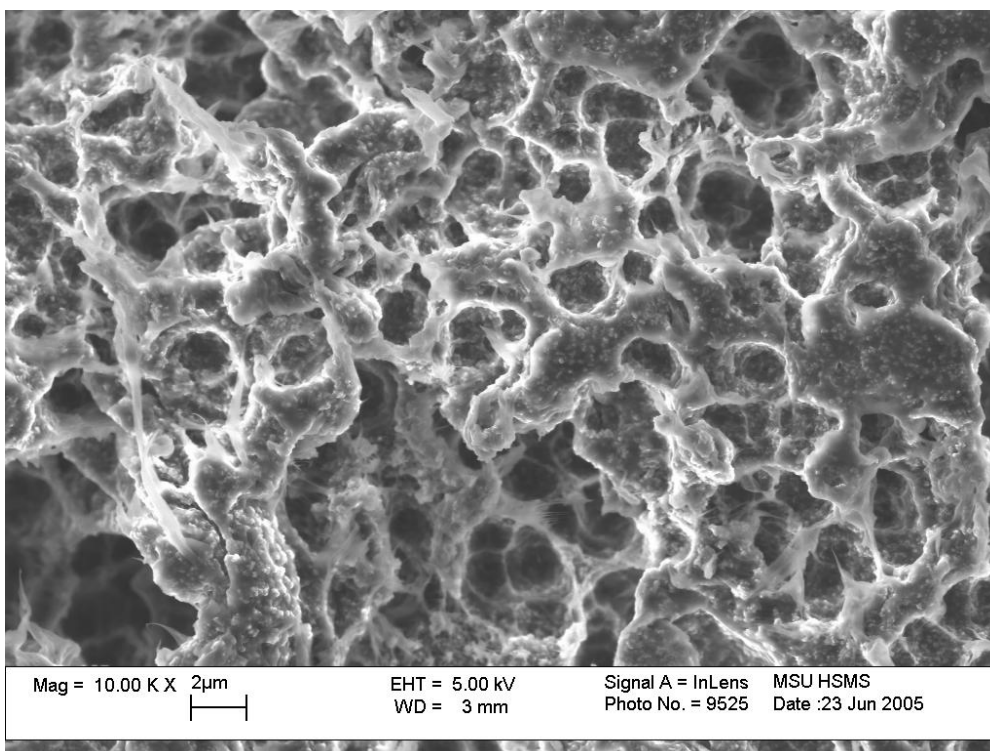


Рисунок 1.8 – Вид поверхности композита во вторичных электронах в масштабе 1:5000

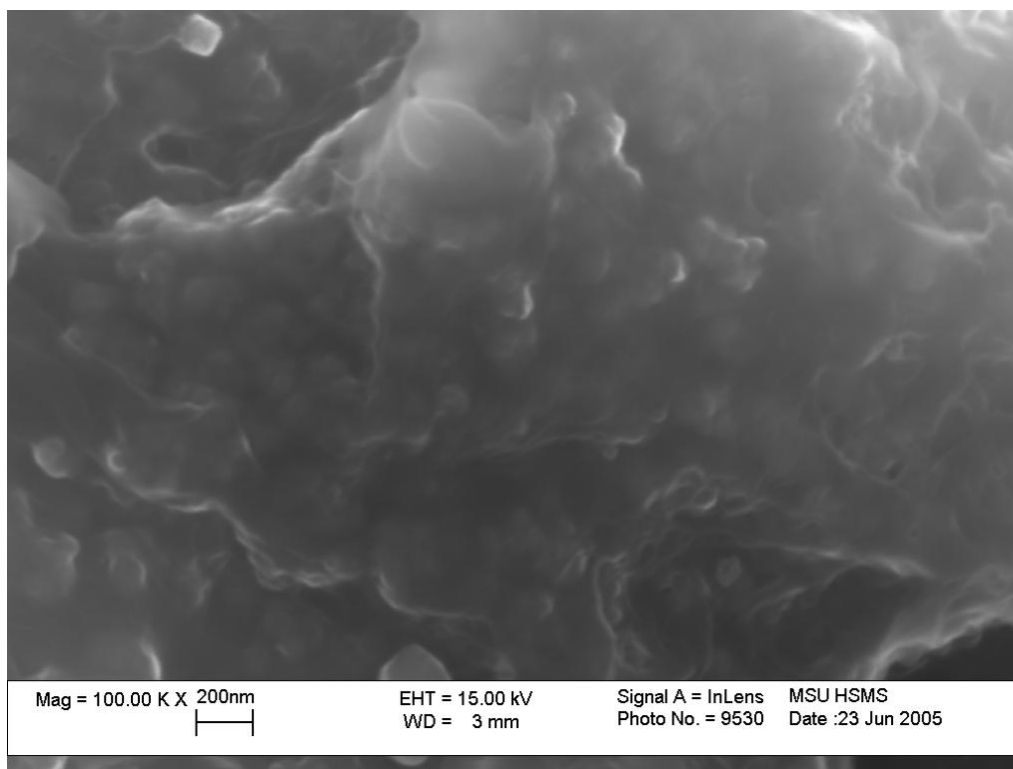


Рисунок 1.9 – Вид поверхности композита во вторичных электронах в масштабе 1:50000

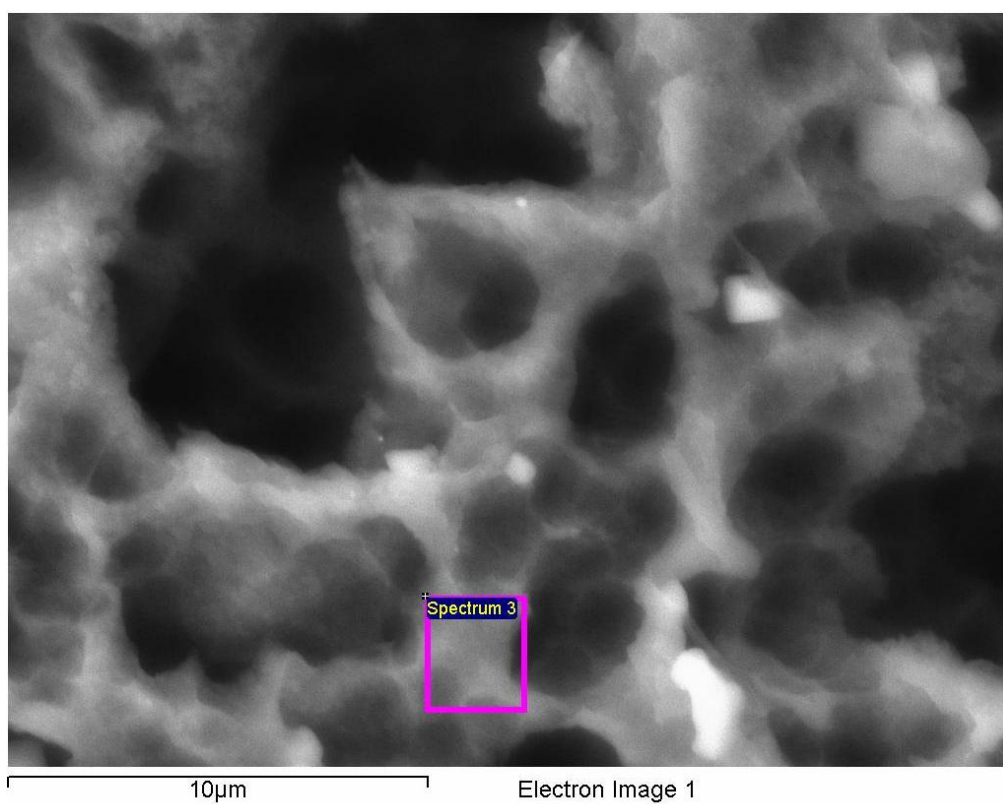


Рисунок 1.10 – Вид поверхности композита во вторичных электронах в масштабе 1:10000



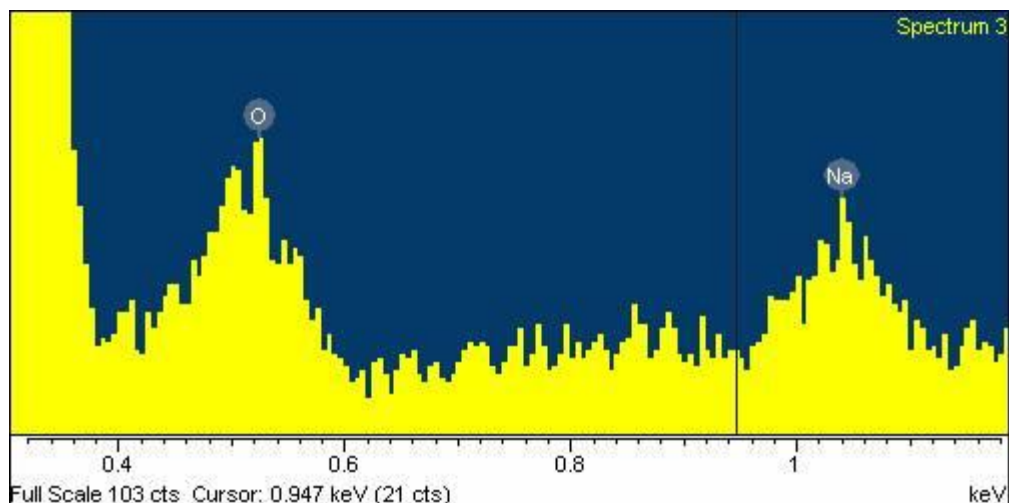


Рисунок 1.11 – Локальный анализ состава полимер-углеродного композита

При пересчете использованы средние величины плотности полиэтилена 0,96 и углерода 1,9 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, учитывая также результаты ЛРСА, установлено, что использованная технология предусматривает значительный избыток углеродной сажи, часть углеродных кластеров может занимать макроскопические пустоты, их роль в работе СВП остается неопределенной и требует дальнейшего анализа.

Молекулярный состав композита Vourns определен методом ИК спектроскопии на приборе FTIRPerkinElmer 1600, анализ проведен как в твердой фазе порошка композита, смешанного с бромидом калия, так и раствора нанокompозита в додекане. ИК спектры поглощения представлены на рисунках 1.12 и 1.13. Обнаружено, что в образце, однозначно, присутствуют группы  $-CH_2-$  (полиэтилен), однако длинные цепочки из них отсутствуют, иначе была бы полоса 720 см<sup>-1</sup>, ее нет. Есть конденсированная ароматика, не имеющая протонов, очень похоже на графит. Присутствуют полосы, указывающие на окисление, образование связи  $C=O$  и достаточно интенсивные полосы воды. В ряде спектров присутствует пик 1720 см<sup>-1</sup>, который может указывать на использование акриловой кислоты или добавок полиметилметакрилата.

Исследование состава металлической фольги, использованной для электродов, проведено методом лазерной вторичной масс-спектрометрии на

приборе ЛАММА 1000, Лейбольд. Полученные масс-спектры указывают на то, что материалом электродов является медная фольга, покрытая тонким слоем никеля.

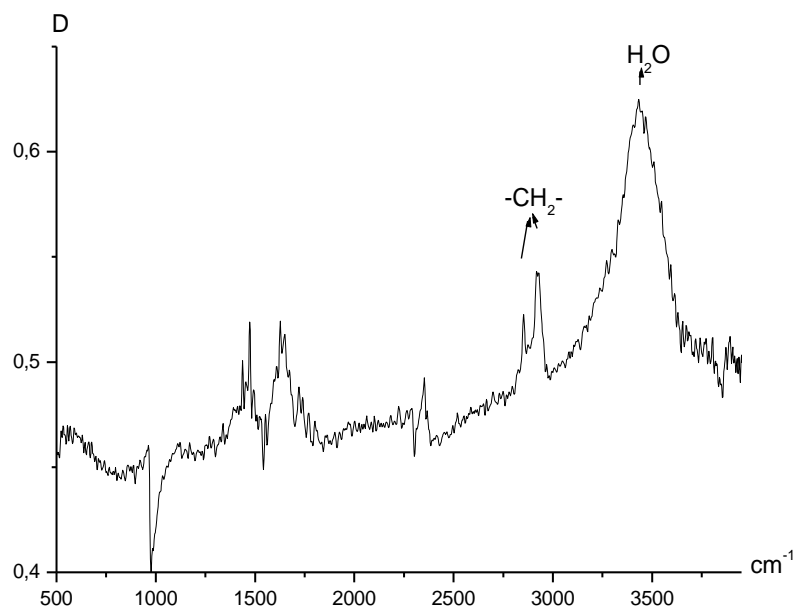


Рисунок 1.12 – ИК спектр поглощения полимер-углеродного композита в твердой фазе

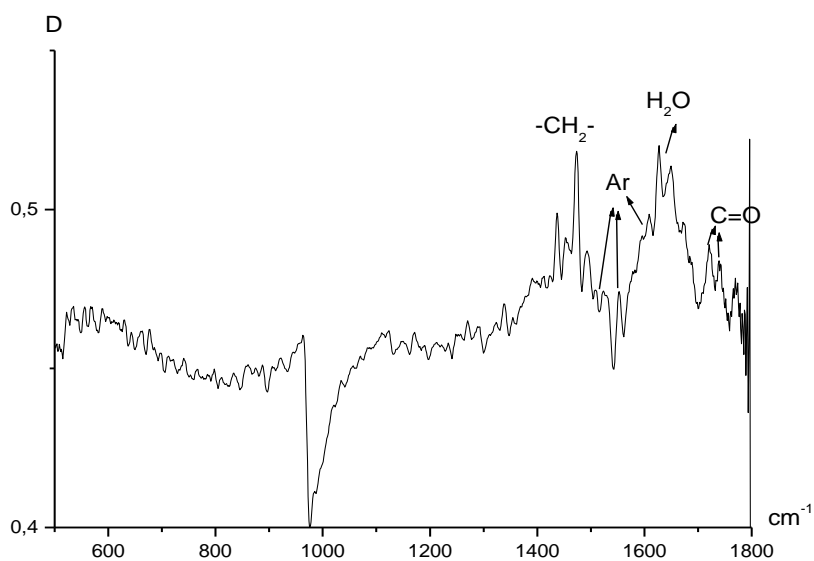


Рисунок 1.13 – ИК спектр поглощения полимер-углеродного композита в растворе

Анализ зарубежных источников показывает, что существует большой разброс экспериментальных данных об электрофизических свойствах полимер-углеродных композитов [83]. Следует заметить, что эти свойства зависят от многих факторов, таких как прочность связи, наличие дефектов структуры, размера зерен, распределения углерода в полимерной матрице. Прогнозирование электрофизических свойств представляет собой сложную задачу [84]. На рисунке 1. 14 представлена корреляция сопротивления для различных партий образцов из полимер-углеродного композита в зависимости от их теплового расширения, что свидетельствует о широком разбросе их выходных параметров. На рисунке 1.15 приведены температурные зависимости сопротивления полимерных композиций импортных образцов [85].

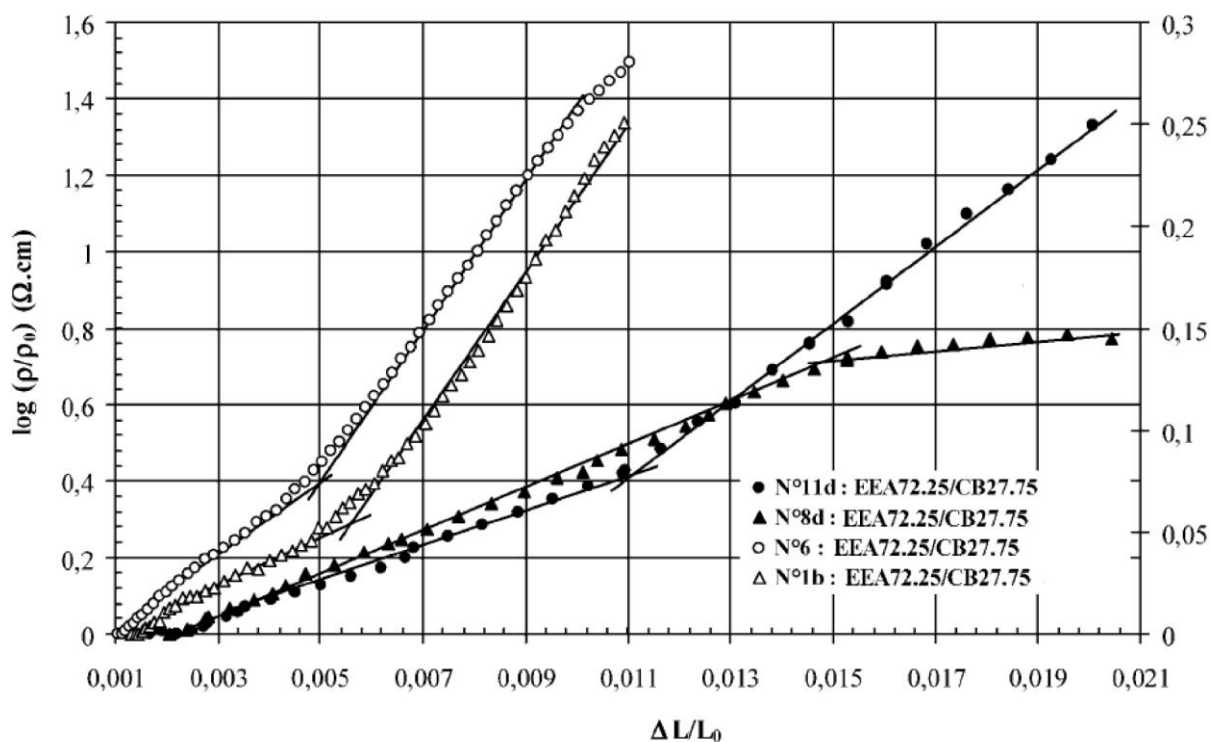


Рисунок 1.14 – Корреляция сопротивления для различных партий образцов из полимер-углеродного композита в зависимости от их теплового расширения

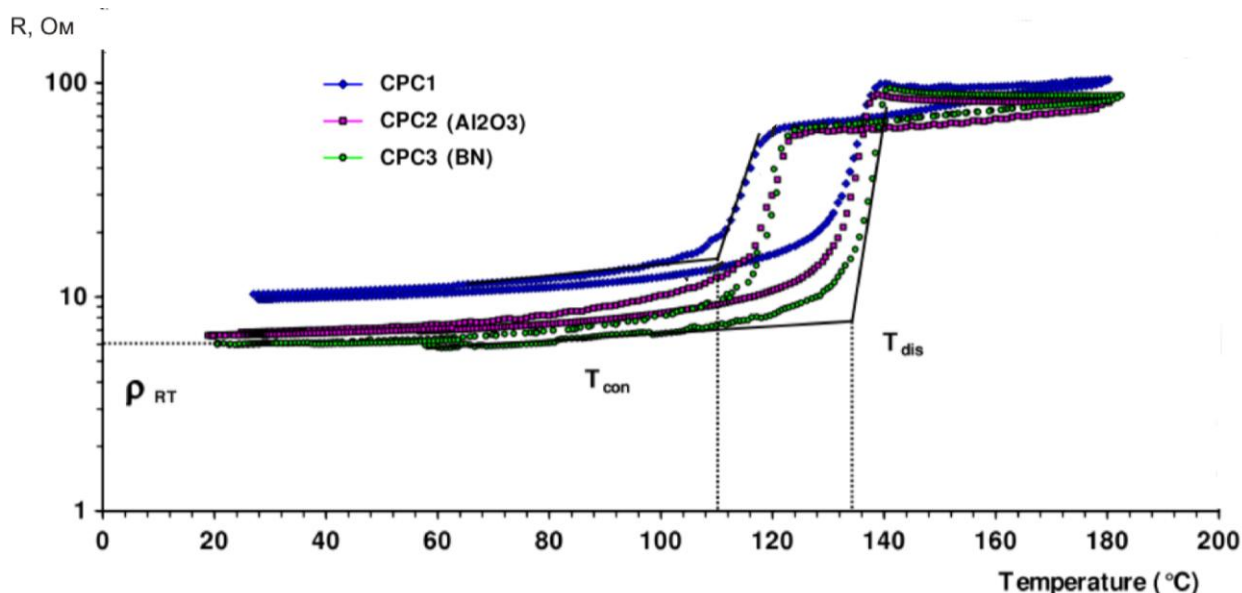


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость сопротивления полимерных композиций импортных образцов

Анализ этих данных показывает, что существующие технологии получения полимер-углеродных композитов недостаточно эффективны для получения достаточной величины позисторного эффекта.

## 1.6 Выводы по главе 1

Проведен анализ современного состояния технологий изделий специального приборостроения на основе полимер-углеродных материалов, определены задачи исследования. Сделан вывод, что использование СВП в ЭС позволяет увеличить ремонтпригодность, снизить среднее время восстановления системы, а также снизить количество обслуживаемых элементов в системе, т. к. сработавший СВП не требует замены.

К сдерживающим факторам широкого распространения СВП следует отнести следующее:

- сложность прогнозирования выходных параметров СВП (в частности номинального сопротивления) связанная с недостаточно изученными механизмами формирования морфологии полимер-углеродных материалов;

– недостаточно эффективные технологии получения необходимой величины позисторного эффекта;

– отсутствие технологий производства полимер-углеродных материалов обеспечивающих необходимую повторяемость их выходных параметров СВП.

Исследованию указанных факторов и поиску путей их решения посвящены следующие разделы настоящей работы, поскольку все современные подходы к формированию структуры (морфологии) полимер-углеродных материалов видят решение задачи получения полимерно-углеродных СВП с требуемыми параметрами только за счет подбора известных или получения новых типов исходных материалов, а так же комбинации их процентного соотношения, что исчерпало свои технологические возможности.

## ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 2.1 Исследования влияния поглощенной дозы $\gamma$ – излучения на величину позисторного эффекта полимер-углеродных материалов

Воздействие излучений высокой энергии на органические материалы приводит к изменению химических связей [86]. Эти изменения, вообще говоря, аналогичны изменениям, вызываемым обычными химическими средствами. Преимущества использования радиации заключаются в возможности получения чистых продуктов, известном упрощении процесса (не имеется никаких температурных ограничений) и возможности работы с твердыми веществами.

Радиационная обработка полимеров приводит к химическим изменениям такого же рода, как и в случае воздействия излучений на органические вещества [87]. Воздействие на полимеры особенно целесообразно ввиду высокой чувствительности к малым изменениям в химической структуре; изменение только одной связи может привести к возникновению вещества, весьма отличающегося по своим свойствам (плавкость, вязкость) [88].

В связи с использованием излучений рассматриваются две основные проблемы: использование радиации для инициирования цепных реакций (полимеризация ненасыщенных полимеров, образование графтполимеров) и применение радиации для модификации уже образованных полимеров.

Облучение полимеров может привести к двояким результатам. С одной стороны, может произойти разрыв боковых связей с образованием радикалов, которые затем рекомбинируют, что приводит к связыванию соседних молекул [89]. С другой стороны, возможен разрыв главной цепи и уменьшение среднего молекулярного веса. Первый процесс, называемый эффектом поперечного сшивания, имеет большое потенциальное промышленное значение; второй процесс, называемый деструкцией,

представляет значительный научный интерес, но практически менее интересен.

Выяснение причин такого различия в поведении полимеров под воздействием излучения представляет немалый интерес. Хотя обычно полимеры делят на две группы — сшиваемые и разрушаемые, — не всегда можно четко произвести такое разделение. В полиэтилене, например, наблюдается как эффект поперечного сшивания, так и эффект разрушения, причем первая реакция преобладает [90].

Одной из основных технологических операций при изготовлении резисторов, применяемых в качестве СВП, является сшивка полимер-углеродного материала, которая позволяет стабилизировать основные эксплуатационные параметры СВП, придать пленке соответствующую жесткость и получить необходимые механические характеристики [91 – 92].

Как известно, сшивка – это создание в полиэтилене пространственной решетки за счет образования продольно-поперечных связей между макромолекулами полимера.

Способ сшивания полиэтилена оказывает существенное влияние на степень кристалличности, природу межцепных связей, плотность упаковки в аморфных зонах полиэтилена и, соответственно, физико-механические и релаксационные свойства композита [93]. Тип поперечных связей влияет на устойчивость полимерных цепей, а структура макромолекул влияет на реакционную способность поперечных связей. На физико-механические и технологические свойства композита также влияет взаимодействие макроцепей за счет водородных и других видов межмолекулярного взаимодействия. При одном типе поперечных связей для одного полимера способ сшивки оказывает существенное влияние на реакционную способность как узлов, так и мономерных звеньев.

Сшитые полиэтилены получают перекисным, силанольным или радиационным способами. Первые два способа сшивки, особенно первый, приводят к образованию в композите гидроперекисных групп, способствуя

сильному окислению полиэтилена, что приводит к значительному увеличению сопротивления контактов, что недопустимо для СВП.

В случае радиационной сшивки при воздействии на C–H связи полиэтилена потоком электронов либо  $\gamma$ -лучей они разрываются. Углерод становится обладателем свободной связи и объединяется со свободной связью в соседней молекулярной цепочке ( $=C-C=$ ), образуя тем самым поперечные межмолекулярные связи в аморфной области. Относительное количество образующихся поперечных связей в единице объема полиэтилена определяется показателем и «степенью сшивки». Степень сшивки – это отношение массы полиэтилена, охваченного трехмерными связями, к общей массе полиэтилена [94].

В процессе облучения в полиэтилене могут осуществляться акты поперечного связывания и прежде всего, образовываться связи между атомами углерода в соседних цепях. После облучения полиэтилен делается неплавким из-за образования трехмерной сетки. Число возникших связей значительно больше числа первичных процессов взаимодействия с падающими частицами, каждая из которых может сталкиваться со многими молекулами.

Физические свойства облученного полиэтилена не испытывают значительных изменений, если наблюдать вещество при комнатной или более низкой температуре. С ростом температуры кристаллы плавятся (и даже при немного меньшей температуре, чем в случае необлученного полимера), но молекулы полимера теперь удерживаются вместе за счет поперечных связей, индуцированных радиацией. В результате этого полимер уже больше не может потечь.

Относительно малые дозы радиации значительно уменьшают ползучесть; восстановление формы после деформации показывает, что полимер становится более эластичным [92].

Ряд полимеров обладает эффектом памяти. Весьма заметно он проявляется у облученного полиэтилена. Если полимер сшит не очень сильно



(приблизительно 1,5 поперечной связи на молекулу), то при нагревании выше обычной точки плавления он становится очень эластичным и может быть подвергнут значительной деформации. При охлаждении этой модифицированной формы полимера происходит кристаллизация и молекулы оказываются локализованными в своих новых положениях. Полученный образец напоминает полиэтилен, отлитый в форму. Если, однако, такой образец нагреть выше точки плавления, то кристаллы расплавятся, и наличие небольшого количества поперечных связей заставит образец принять свою первоначальную форму. Процесс может быть повторен любое число раз, и время хранения образца в измененной за счет деформации форме не играет никакой роли.

В шитом с помощью воздействия излучения полиэтилене при не очень большом числе поперечных связей кристалличность еще сохраняется (подобно состоянию стекла). Наряду с этим существует возможность получения нового сорта не сильно шитого полиэтилена, который в высокой степени аморфен при комнатной температуре и сохраняет значительную эластичность. Это достигается облучением образца при температуре, близкой к точке плавления. В данных условиях молекулы связываются между собой в то время, когда они расположены хаотично и не удерживаются вместе в определенном порядке в кристаллических структурах. Когда такой полиэтилен снова охлаждается, то в результате наличия поперечных связей молекулы удерживаются в прежнем хаотичном положении и не могут переместиться, что необходимо для рекристаллизации. Материал, полученный таким путем, очень эластичен и в значительной степени прозрачен.

Основной задачей, которую было необходимо решить при выполнении настоящего исследования, являлась оптимизация дозы радиационного воздействия. Благодаря сшивке свойства исходного композита значительно изменяются: улучшается прочность, химическая стойкость, стойкость к горению, электрическая прочность при повышенных температурах. Поиск

оптимальной дозы  $\gamma$ -облучения проводился на предприятии НИИ атомных реакторов (г. Димитровград, Ульяновской области) в соответствии с технологической инструкцией предприятия и технической справкой № 44–21НОВ от 12.10.07 г. Были облучены образцы полимерно-углеродного композита в виде дисков с припрессованными контактами толщиной 0,28 – 0,33 мм. Время облучения составляло 25, 50, 75, 100 и 150 мин. Поглощенная доза  $\gamma$ -излучения составляла 5, 10, 15, 20 и 30 Мрад, соответственно.

Исследования влияния поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения проводились на образцах резистивных элементов 3-х типоразмеров, изготовленных из облученных дисков, с припаянными никелиевыми выводами.

На исследуемых образцах производились замеры начального сопротивления ( $R_{нач}$ ) и позисторного эффекта ( $\Pi_{эфф}$ ). Результаты исследований приведены в таблице 2.1.

На рисунке 2.1 приведена зависимость «позисторного эффекта» на исследуемых образцах от величины поглощенной дозы, а на рисунке 2.2 приведены температурные зависимости сопротивления образцов типа Р1-200-1 для различных поглощенных доз  $\gamma$ -излучения.

Таблица 2.1 – Зависимость позисторного эффекта от величины поглощенной дозы.

Тип образца	Поглощенная доза, Мрад	№ образца	R <sub>нач</sub> , Ом	П <sub>эфф</sub> , отн.ед
P1-200-1	0	1	0,1504	4,0
		2	0,1547	4,0
		3	0,1397	4,5
P1-200-1		1	0,1239	3,9
		2	0,1182	4,0
		3	0,1178	4,5
		4	0,0988	4,4
		5	0,1027	4,4
P1-200-6	5	1	0,0523	4,2
		2	0,0508	4,1
		3	0,0530	4,1
		4	0,0443	4,5
		5	0,0484	4,4
P1-200-8		1	0,0247	4,1
		2	0,0274	4,1
		3	0,0261	4,5
P1-200-1	10	1	0,2374	3,6
		2	0,2146	3,7
		3	0,1566	3,6
		4	0,1213	3,4
		5	0,1573	3,6
P1-200-6		1	0,0493	3,1
P1-200-8		1	0,0198	3,4
P1-200-1	15	1	0,1442	4,1
		2	0,3143	4,0
		3	0,1176	3,2
		4	0,1250	3,3
		5	0,1140	3,0
P1-200-6		1	0,0628	3,9
P1-200-8		1	0,0221	3,9
P1-200-1	20	1	0,1529	2,8
		2	0,1666	2,9
P1-200-1	30	1	0,1970	2,7
		2	0,1790	2,9

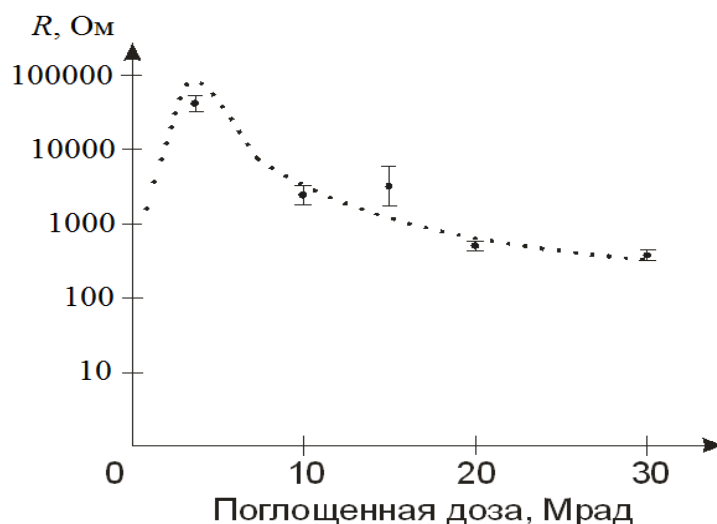


Рисунок 2.1 – Зависимость позисторного эффекта от величины поглощенной дозы

Из полученных данных оптимальной поглощенной дозой  $\gamma$  - излучения была выбрана доза 5 Мрад, которая давала оптимальные физико-механические характеристики и значительный (до 4,5 порядков) позисторный эффект.

## 2.2 Разработка методики модификации полимер-углеродных материалов с варьированием дозы и времени облучения

Под радиационной сшивкой понимается процесс облучения в полях  $\gamma$  - излучения исходного материала (композит из полиэтилена и углерода) в заданном режиме времени при известной мощности поглощенной дозы (МПД) в облучательном объеме с целью изменения свойств облучаемого материала.

Для повышения позисторного эффекта необходимо решить многокритериальную задачу оптимизации - обеспечить выбор оптимальной дозы радиационного воздействия на полимер-углеродный композит. Образцы полимерно-углеродного композита были подвергнуты воздействию  $\gamma$ -излучения. Время облучения варьировалось от 25 мин до 150 мин, а поглощенная доза  $\gamma$ -излучения составила от 5 до 25 Мрад, соответственно.

Облучение полимер-углеродных композитов такой дозой  $\gamma$ -квантов повышает механическую прочность, жесткость и гибкость образцов, электрическую прочность композитов при высоких температурах, а также позволяет получить значительный (до 5 порядков) позисторный эффект [92].

На основе анализа полученной зависимости (рисунок 2.4) было установлено, что оптимальная доза облучения составляет 5 Мрад, позволяющая повысить позисторный эффект. Дальнейшее увеличение поглощенной дозы не дает положительных результатов, что говорит о нецелесообразности увеличения времени выдержки и доз поглощения. Исследование образцов, подвергшихся облучению дозой 5 Мрад показало отсутствие в них наведенной радиации. Показатель воспроизводимости результатов эксперимента формируется постоянством модифицированной структуры полимер-углеродного композита.

На основе этих данных была предложена методика управления процессом сшивки полимер-углеродных систем [95] (рисунок 2.5), отличающаяся применением гамма-излучения, что позволило повысить порог перколяции (позисторный эффект) СВП.

Методика модификации полимер-углеродных материалов для СВП выглядит следующим образом.

1. Получить процентное соотношение полимер-углеродной структуры согласно техническому заданию.
2. Определить значение порога перколяции  $\varphi_c$  на основе справочных данных для данного процентного отношения.
3. Выбрать дозу облучения  $D$  по номограмме доз облучения.
4. Рассчитать время облучения по формуле:

$$t = \frac{D}{P},$$

где  $P$ —мощность экспозиционной дозы.

5. Облучить образцы.
6. Провести контроль позисторного эффекта согласно методике контроля.

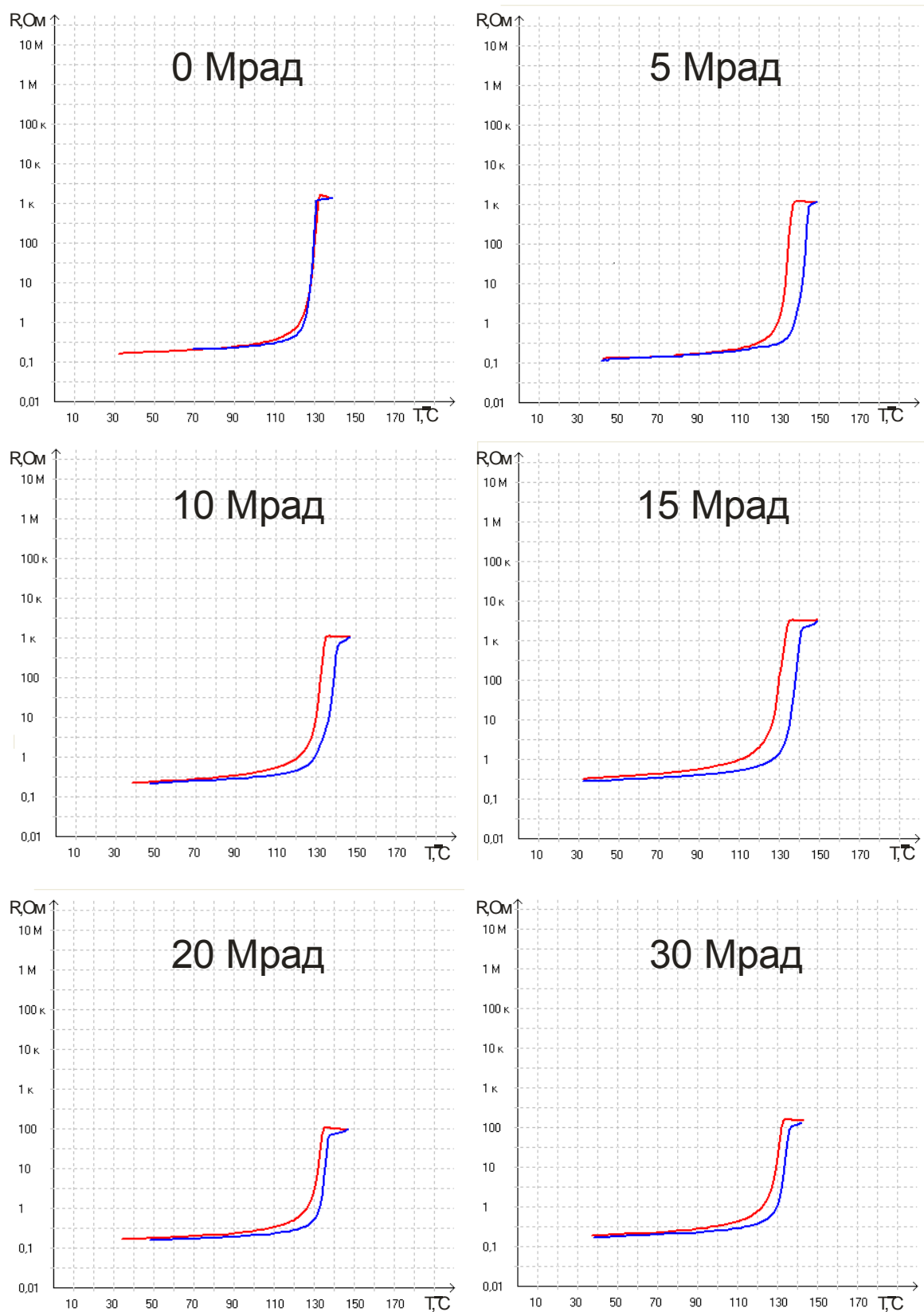


Рисунок 2.4 – Полученные в ходе исследований температурные зависимости сопротивления СВП от величины поглощенной дозы

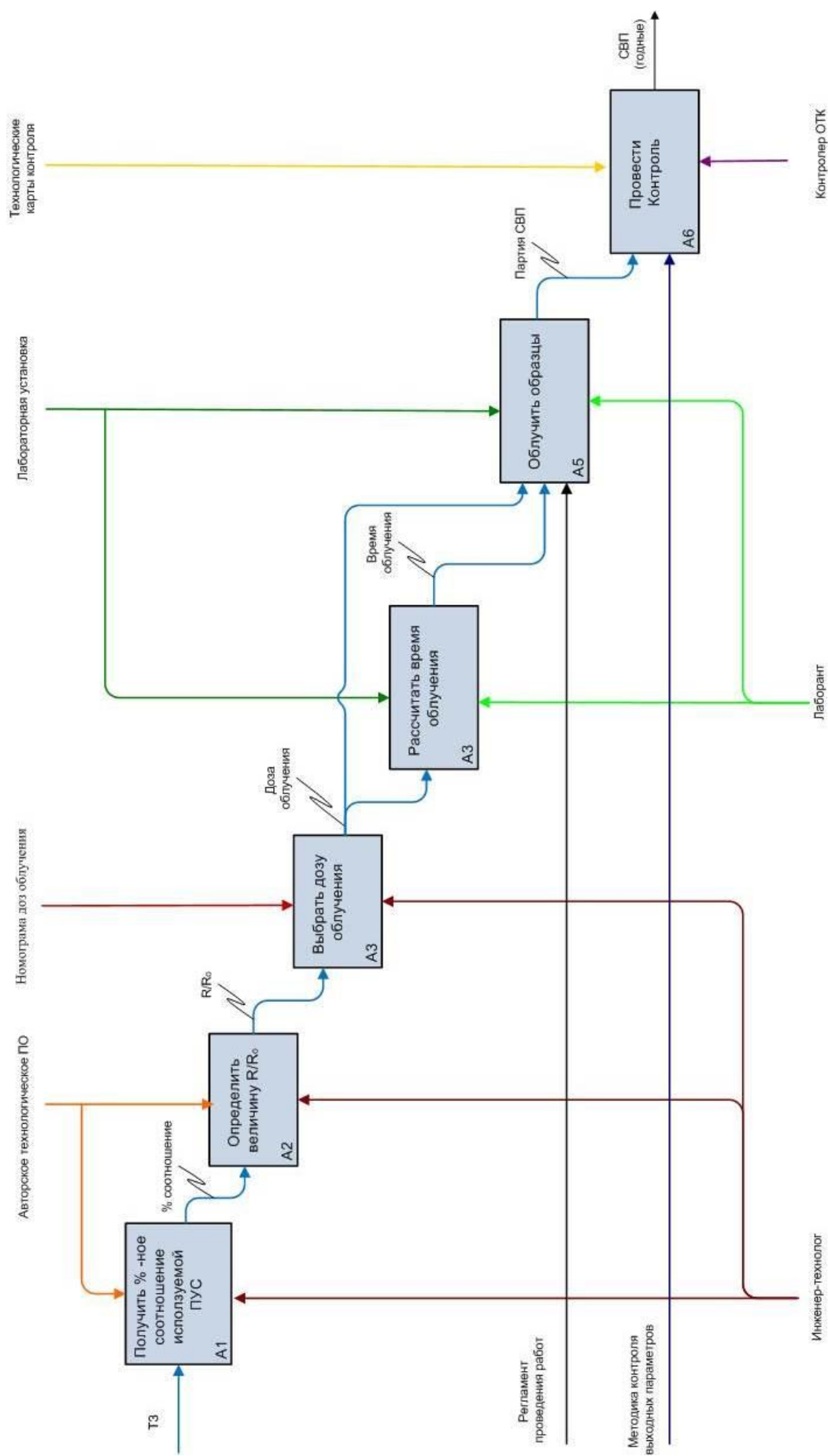


Рисунок 2.5 – Технологии сшивания полимер-углеродных систем

### 2.3 Методика управления получением самовосстанавливающихся предохранителей с заданными свойствами

На рисунке 2.6 приведен сравнительный график температурной зависимости сопротивления для образцов СВП серии P1-200 и их импортных аналогов [85].

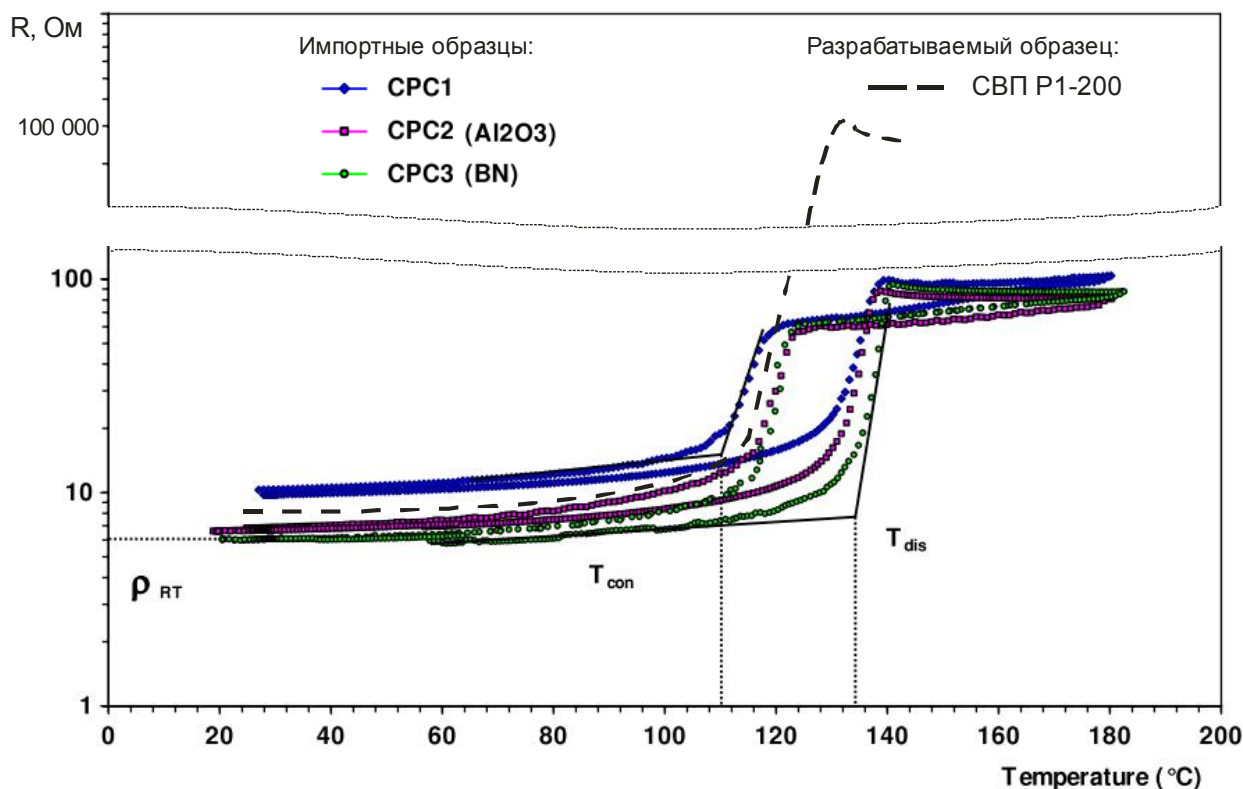


Рисунок 2.6 – Сравнение температурных зависимостей сопротивления собственных образцов СВП с образцами импортного производства фирм Bourns и Multifuse

На рисунке 2.7 показано место технологии сшивки в общей технологической цепочке получения СВП с заданными параметрами.



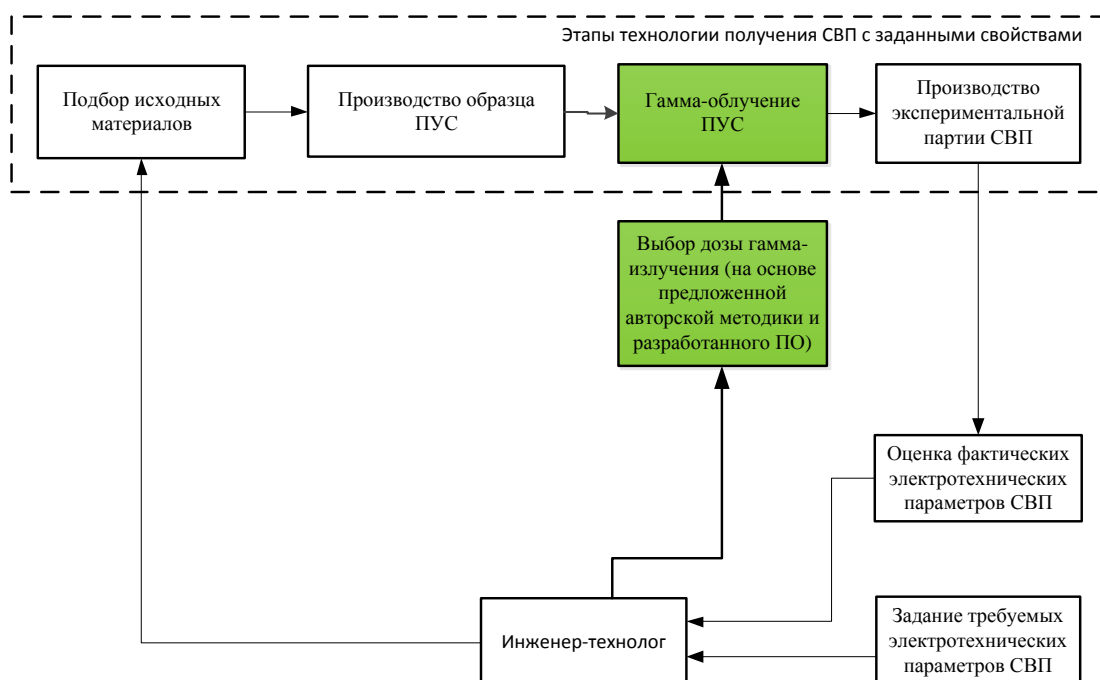


Рисунок 2.7 – Структура методики управления получением СВП с заданными свойствами (заливкой выделены блоки, показывающие место авторского метода повышения позисторного эффекта СВП в общей структуре технологического процесса)

Последним этапом методологии управления получением СВП с заданными свойствами является производство экспериментальной партии СВП и проведение контроля фактических электротехнических параметров

## 2.4 Выводы по главе 2

Проведены исследования влияния поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения на величину позисторного эффекта полимер-углеродных материалов для СВП. Было установлено, что оптимальная доза облучения составляет 5 Мрад, позволяющая повысить позисторный эффект. Дальнейшее увеличение поглощенной дозы не дает положительных результатов, что говорит о нецелесообразности увеличения времени выдержки и доз поглощения. Исследование образцов, подвергшихся облучению дозой 5 Мрад показало отсутствие в них наведенной радиации.

Методика формирования структуры сложных систем СВП, была дополнена методикой управления порогом перколяции полимер-углеродных систем с применением гамма-излучения, позволяющий повысить позисторный эффект СВП до 5 порядков, а также программное обеспечение, позволяющее прогнозировать выходные характеристики СВП. Эти методики и алгоритмы, лежащие в их основе были доведены до программного обеспечения высокого уровня и внедрены в методику управления технологическим процессом производства СВП.

## ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НОМИНАЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 3.1 Исследование влияния структуры полимер-углеродных материалов на выходные параметры СВП

На пространственное распределение наполнителя в полимере влияют три основных фактора:

- термодинамический (отношение тензоров межфазного натяжения между полимером и наполнителем);
- кинетический (отношение вязкостей полимера и наполнителя);
- фактор переработки (метод введения наполнителя в полимерную матрицу) [96 – 101].

Существует 5 методов определения порога перколяции (рисунок 3.1) [97]:

1. Порогом перколяции называют объемную долю наполнителя, при которой начинает формироваться проводящий кластер в полимере и начинается резкое увеличение электропроводности (снижение сопротивления) композита.

2. Порогом перколяции также могут называть необходимую и достаточную объемную долю наполнителя при которой проводящий кластер в полимере является сформированным. Дальнейшее увеличение объемной доли наполнителя не приводит к уменьшению сопротивления композита.

3. Порог перколяции может быть найден как максимум функции  $\frac{d(\log \sigma)}{d\varphi}$ , где  $\sigma$  – электропроводность композита,  $\varphi$  – объемная доля наполнителя (этот метод очень близок к методу 1).

4. Кроме того, порог перколяции может быть найден как среднеквадратичное от электропроводностей компонентов композита [98]:

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_p \sigma_f}, \quad (3.1)$$

где  $\sigma_c, \sigma_p, \sigma_f$  – электропроводности композита, полимера и наполнителя соответственно.

5. Еще один метод определения порога перколяции - решение уравнения электропроводности композита.

$$\sigma = (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (3.2)$$

где  $\varphi$  – объемная доля наполнителя,  $\varphi_c$  – порог перколяции,  $t$  – показатель зависящий от формы частиц наполнителя

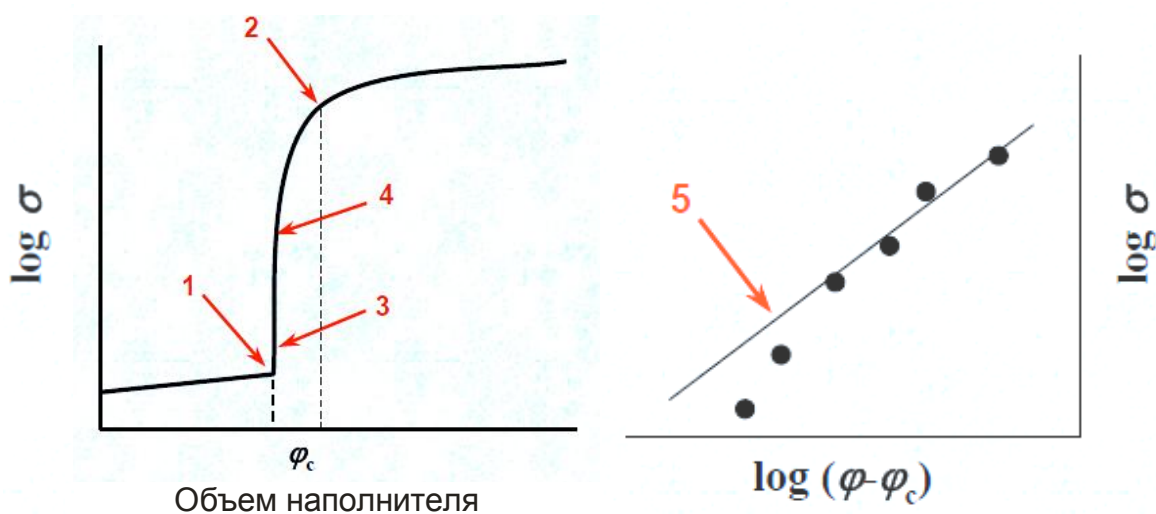


Рисунок 3.1 – Определение порога перколяции полимер-углеродных материалов

К основным факторам, которые определяют проводящие свойства полимер-углеродных материалов относятся:

- электропроводность наполнителя;
- процентное содержание наполнителя в полимерной матрице;
- форма частиц наполнителя;
- объемное распределение наполнителя в полимерной матрице;
- взаимодействие полимера и наполнителя.

Влияние формы частиц наполнителя на порог перколяции полимер-углеродного материала приведено на рисунках 3.2 – 3.4. Для статистического распределения сферических частиц  $\varphi_c = 0,166$ , для статистического

распределения анизотропных частиц (у которых  $\frac{D}{l} < 1$ , где  $D$  и  $l$  продольный и поперечный размер частицы соответственно)  $\varphi_c \ll 0,16$ , а для частиц наполнителя, которые образуют регулярную структуру  $\varphi_c < 0,16$  [99].

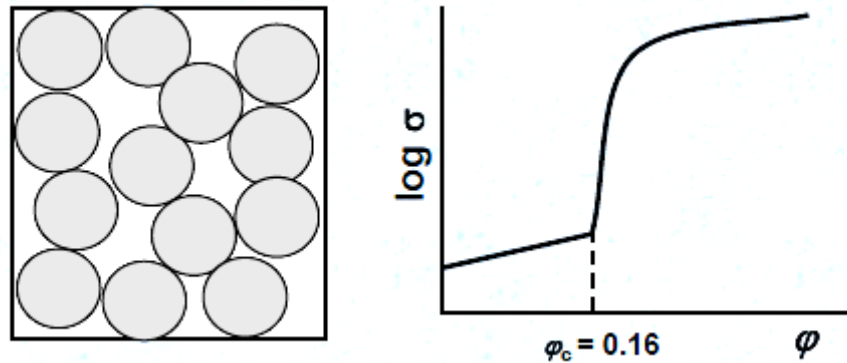


Рисунок 3.2 – Порог перколяции для наполнителя со сферическими частицами

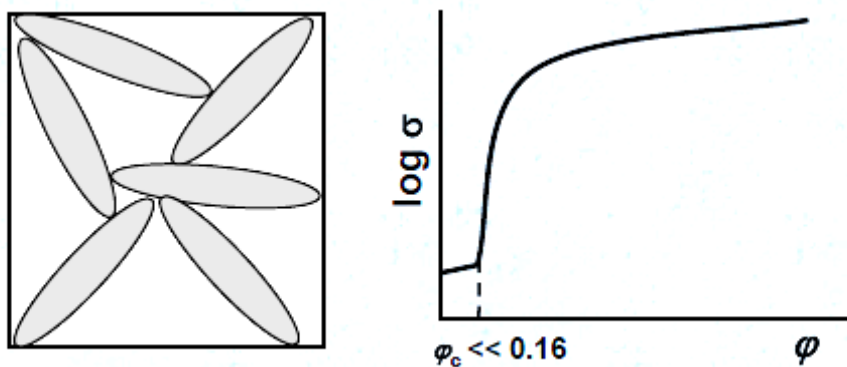


Рисунок 3.3 – Порог перколяции для наполнителя с анизотропными частицами

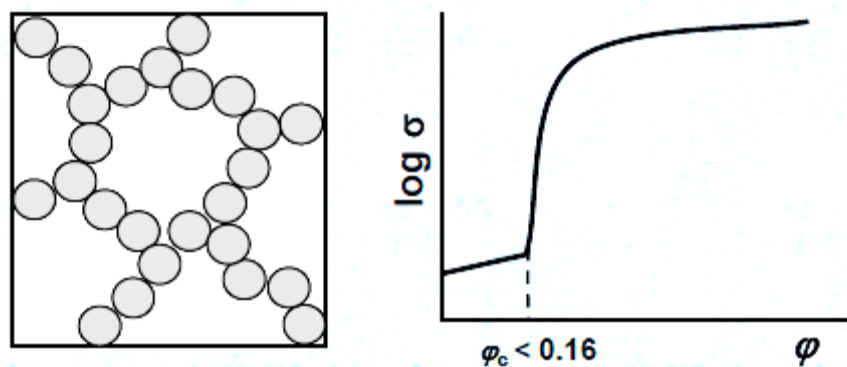


Рисунок 3.4 – Порог перколяции для наполнителя частицы которого образуют регулярную структуру

Также свой вклад в значение порога перколяции вносит фактор упаковки наполнителя. Фактор упаковки показывает предел наполнения полимерной матрицы наполнителем и определяется по формуле

$$F = \frac{V_f}{V_f + V_p}, \quad (3.3)$$

где  $V_f$  и  $V_p$  – объемы, занятые наполнителем и полимером соответственно (рисунки 3.5 и 3.6). Для статистически распределенных сферических частиц  $F_s = 0,64$  [100].

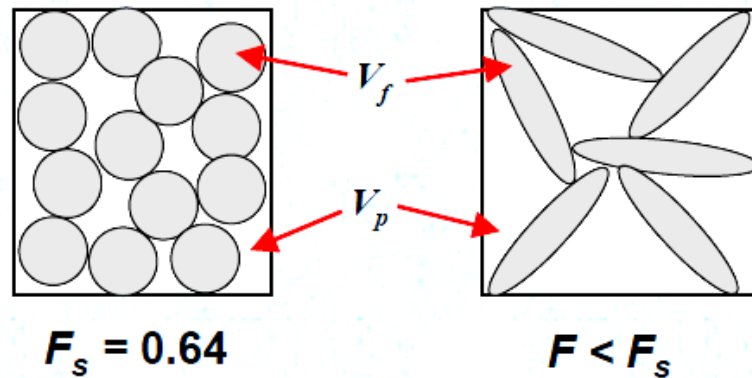


Рисунок 3.5 – К расчету фактора упаковки

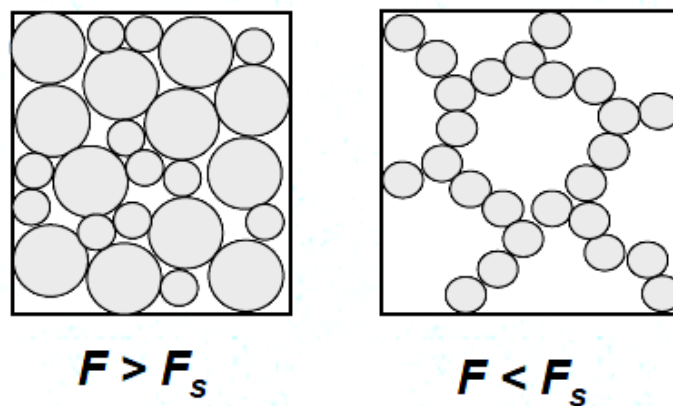


Рисунок 3.6 – Фактор упаковки для фракционного наполнителя и наполнителя с периодической структурой

Фактор упаковки можно определить экспериментальными методами. Вибрационный метод позволяет рассчитать соотношение

$$F = \frac{mg}{\rho V},$$

где  $mg$ ,  $\rho$  и  $V$  – вес, плотность и объем порошкового наполнителя.

Согласно реологическому методу фактор упаковки рассчитывается из уравнения

$$\frac{\gamma}{\gamma_p} = \left(1 + \frac{1,25\varphi}{F-\varphi}\right), \quad (3.4)$$

где  $\gamma$  и  $\gamma_p$  –соответственно вязкости полимера и наполнителя,  $\varphi$  – объемная доля наполнителя,  $F$  – фактор упаковки.

В таблице 3.1. приведены параметры наполнителей для различных материалов [101].

Таблица 3.1 Параметры наполнителей

Наполнитель	$\frac{l}{D}$	$F$	$\varphi_c$
Идеальные сферы	1	0,64	0,16
Дисперсный металл	5 – 13	0,30 – 0,50	0,08 – 0,12
Углерод	10 – 20	0,22 – 0,36	0,50 – 0,090
Углеродные волокна	50 – 200	0,02 – 0,10	0,005 – 0,025
Углеродные нанотрубки	500 – 3000	0,0017 – 0,01	0,0004 – 0,0025

Для модели композита с пространственной решеткой справедливо соотношение

$$\frac{F_s}{F} = 1 - \left(1 - \frac{nd}{D}\right)^3, \quad (3.5)$$

где  $n$  –число слоев частиц,  $d$  и  $D$  –размеры частиц углерода и полимерной матрицы соответственно.

Порог перколяции будет определяться согласно

$$\varphi = \varphi_c \left(1 - \left(\frac{nd}{D}\right)^3\right). \quad (3.6)$$

По результатам обоснования можно сделать вывод о том, что для прогнозирования электрических свойств полимер-углеродных материалов необходимо обладать информацией о ее структуре [102].

### 3.2 Исследование влияния технологических факторов на номинальное сопротивление СВП

В соответствие с максимальной величиной позисторного эффекта, три состава полимерного композита, синтезированного по расплавной технологии, с содержанием 36 вес.% ацетиленовой сажи № 7 и 17, а также 45 вес.% графита № 16 были использованы для изготовления макетных образцов [103]. Образцы представляли собой плоские пластины толщиной 0,3 мм и линейными размерами 3 x 7 мм. Плоские контакты были изготовлены из Ni фольги. Зависимость электрических свойств макетных образцов от температуры представлена на рисунках 3.7 и 3.8. Обнаружено, что образцы характеризуются позисторным эффектом не более  $10^3$ , при этом номинальное сопротивление образцов может быть уменьшено за счет уменьшения толщины слоя только до величины нескольких Ом, что недостаточно для создания самовосстанавливающихся предохранителей. Анализ величины тока в цепи от приложенного напряжения (рисунок 3.8) обнаружил эффект уменьшения величины тока с ростом напряжения (соответствующий позисторному эффекту), однако при дальнейшем повышении приложенного напряжения наблюдается пробой материала, что крайне нежелательно для предохранителей и не наблюдается в материале BOURNS.

Графики зависимостей сопротивления образцов от температуры представлены на рисунках 3.9 и 3.10. Результаты исследований СВП изготовленных на основе углерода УМ – 76 представлены на рисунок 3.11.

Результаты измерений свидетельствуют о наличие в образцах участка логарифмического роста сопротивления с температурой, перколяционная проводимость наблюдается в области температур 120 – 130 °С. Сопротивление СВП после охлаждения возвращается к исходному значению. Наиболее перспективными являются образцы, приготовленные с использованием ацетиленовой сажи, для которых наблюдается эффект роста сопротивления  $R_{\max}/R_{\text{ном}} - 10^3 - 10^4$ .



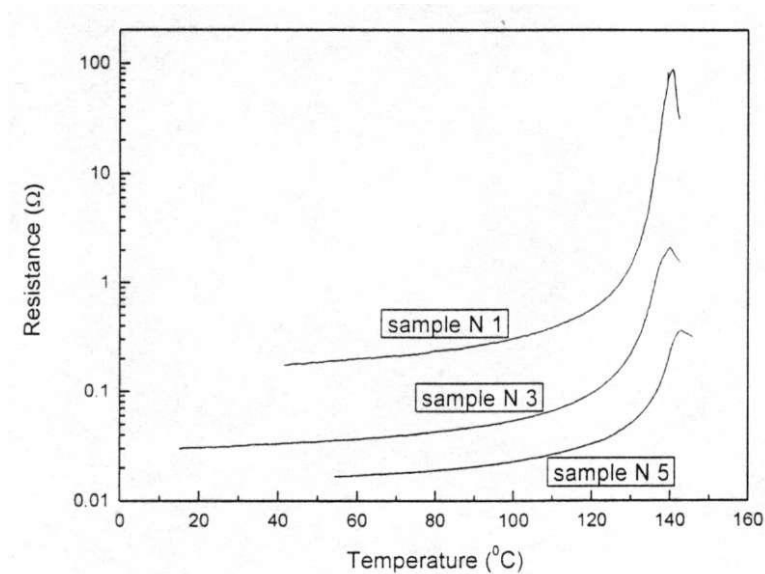


Рисунок 3.7 – Зависимость сопротивления от температуры для образцов 1, 3, 5

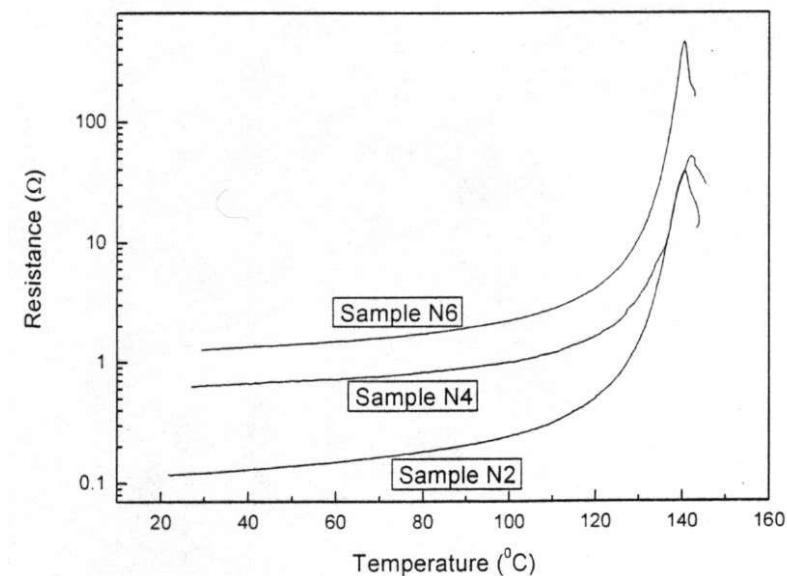


Рисунок 3.8 – Зависимость сопротивления от температуры для образцов 2, 4, 6

Следует отметить, что во всех случаях сопротивление при комнатной температуре превышало необходимое значение. Электрические свойства синтезированных материалов:  $R_0$  исходное (номинальное) сопротивление при комнатной температуре,  $R_{\max}$  сопротивление при температуре перехода

130 °С и  $R_T$  сопротивление при комнатной температуре после охлаждения образца, а также величина позисторного эффекта  $R_{max}/R_o$ .

Анализ полученных результатов позволяет построить зависимость номинального сопротивления и сопротивления в максимуме, при температуре 130 °С. Для образцов, полученных с использованием ацетиленовой сажи, такая зависимость представлена на рис для образцов, полученных из коллоидного графита на рисунке 3.12. Для углерода УМ-76 зависимость значительно менее выражена.

Следует отметить отрицательное влияние стадии горячего прессования на величину позисторного эффекта. Практически во всех случаях, позисторный эффект  $R_{max}/R_{nom}$  уменьшался после стадии горячего прессования (рисунок 3.13). Это может быть вызвано слабым характером связывания углеродных частиц в матрице композита, что приводит к необратимой потере величины позисторного эффекта при нагревании выше температуры перехода 130 °С [104].

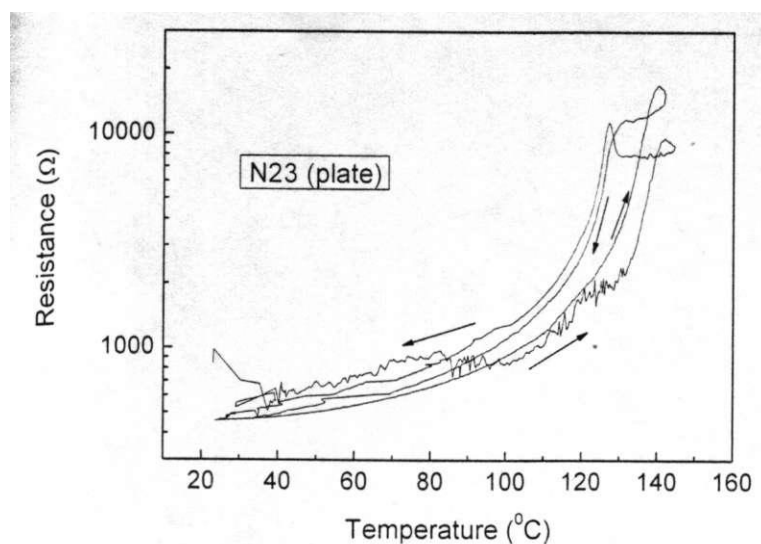


Рисунок 3.9 – Зависимость сопротивления от температуры для образца 23

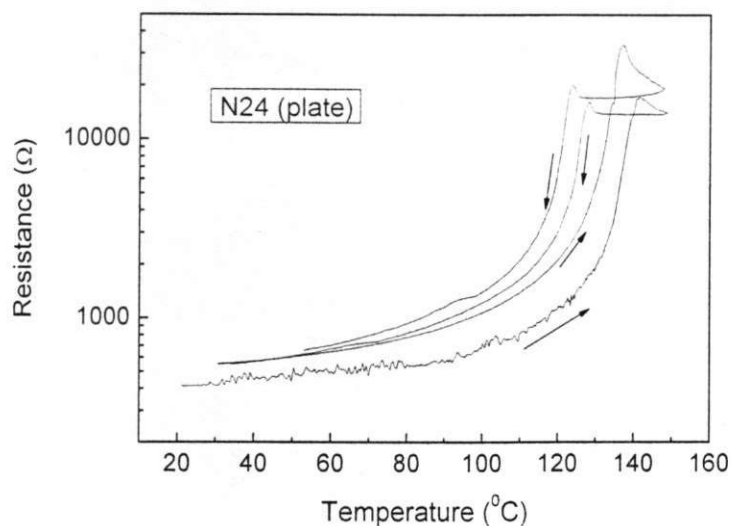


Рисунок 3.10 – Зависимость сопротивления от температуры для образца 24

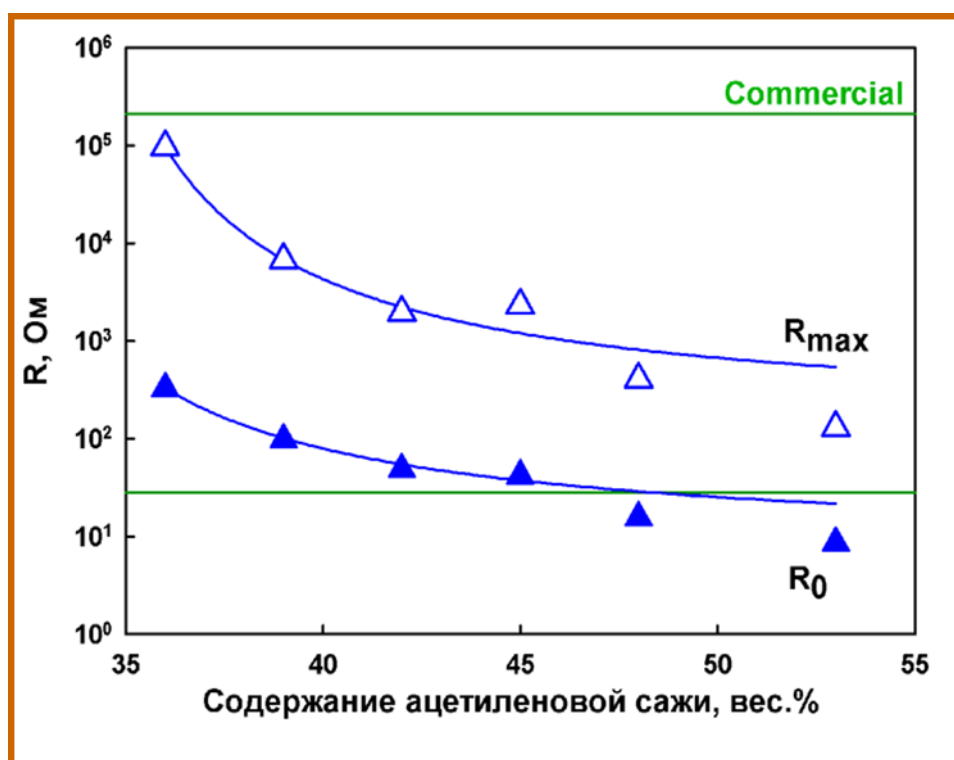


Рисунок 3.11 – Зависимость электрических свойств СВП от содержания ацетиленовой сажи

Для того, чтобы уменьшить величину номинального сопротивления ( $R_0$ ), которое в значительной степени определяется состоянием границ углеродного кластера, был использован предварительный отжиг углерода в вакууме. Предполагается, что такой отжиг может уменьшить содержание молекул кислорода и воды, адсорбированных на поверхности углерода.

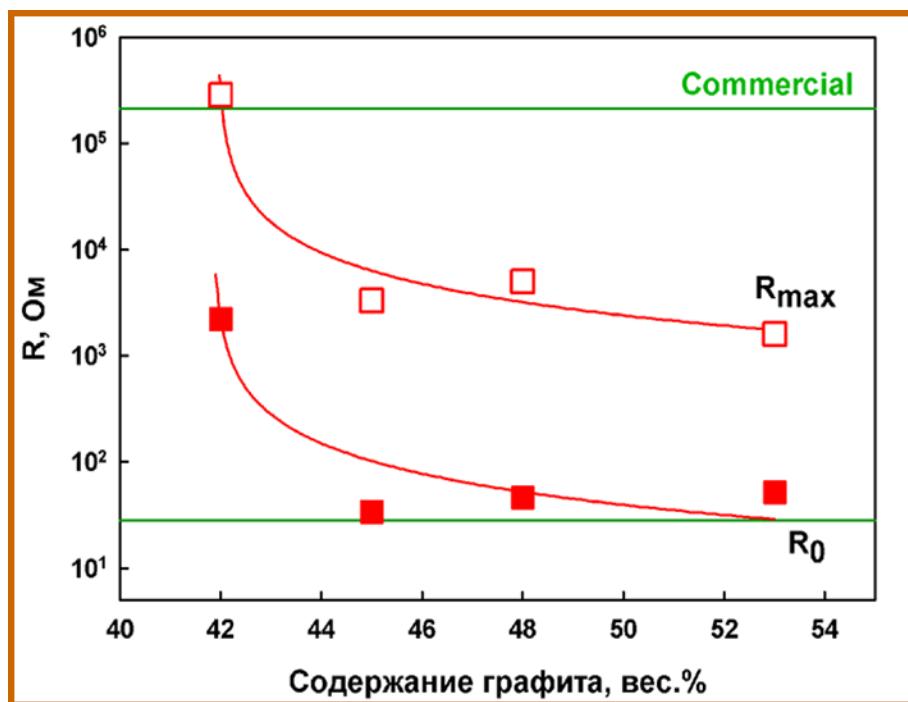


Рисунок 3.12 – Зависимость электрических свойств СВП от содержания графита

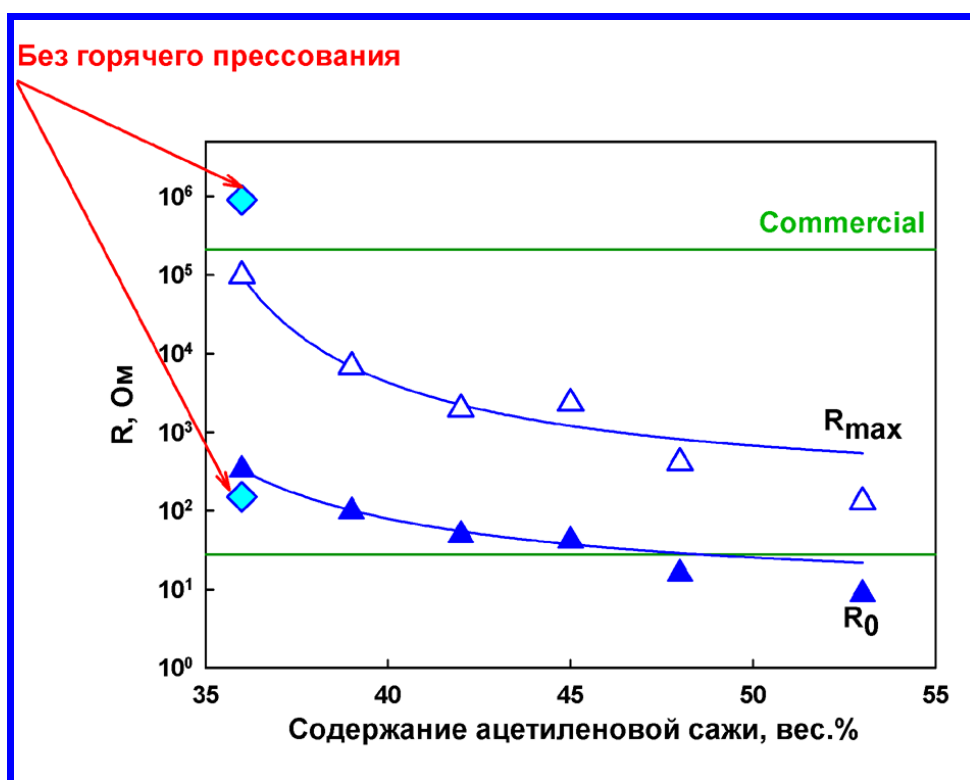


Рисунок 3.13 – Влияние стадии горячего прессования на величину пьезорезисторного эффекта

Отжиг проведен в вакууме  $10^{-3}$  торр в условиях непрерывного вакуумирования углерода в кварцевом реакторе при температуре  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  в

течение 4 часов. Обнаружено, что предварительная обработка углерода понижает номинальное сопротивление материала и положительно влияет на позисторный эффект СВП (рисунок 3.14).

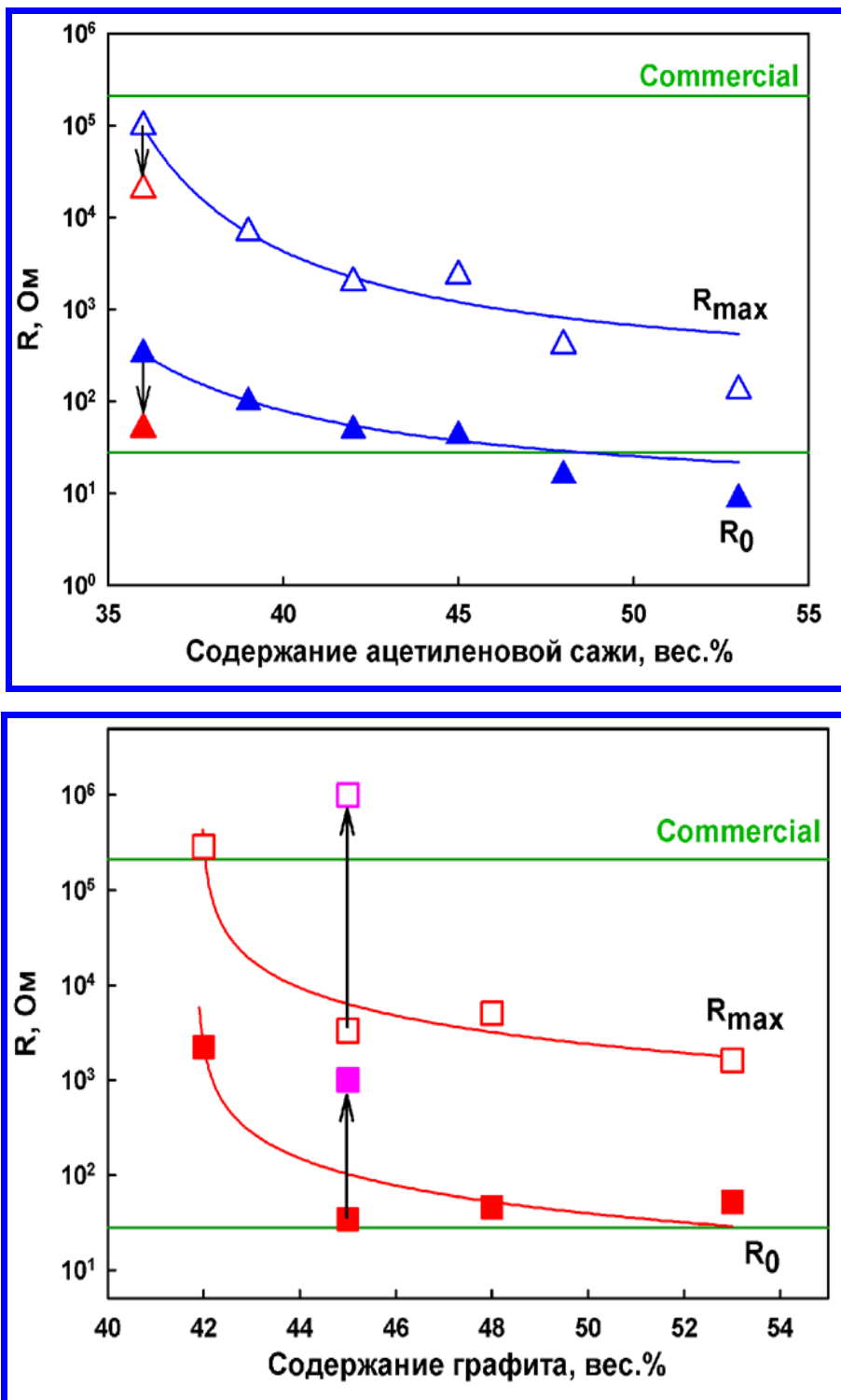


Рисунок 3.14 – Влияние предварительного отжига на величину позисторного эффекта

### 3.3 Методика прогнозирования номинального сопротивления полимер-углеродных материалов с использованием атомно-силовой микроскопии

Для того, чтобы снизить затраты на изготовление пробной партии образцов и спрогнозировать номинальное сопротивление СВП на ранних этапах их производства, была разработана методика, основанная на применении АСМ-анализа структуры исследуемого полимер-углеродного материала [85, 105]. Метод включает в себя следующие этапы (рисунок 3.15 и 3.16).

1. Провести АСМ-анализ структуры исследуемого полимер-углеродного материала, определив количество слоев частиц углерода ( $n$ ), размеры частиц углерода ( $d$ ) и полимерной матрицы ( $D$ ). Количество слоев определяется отношением толщины образца к толщине одного слоя полимер-углеродного материала, которая в свою очередь определяется по АСМ-изображению [106, 107].

2. Выбрать значение порога перколяции  $\varphi_c$  на основе справочных данных и объемную долю углерода  $\varphi$  согласно техническому заданию.

3. Рассчитать габаритный параметр ( $Z$ ) образца полимер-углеродного материала по следующей формуле:

$$Z = h/S,$$

где  $h$  – толщина образца,  $S$  – его площадь. (Например, размер СВП 12x5 мм, толщина 0,5 мм, выбирается по номенклатуре СВП).

4. Выбрать константу проводимости  $\sigma$  на основе справочных данных - согласно базе данных, полученной в результате экспериментальных исследований полимер-углеродного материала различного состава.

5. Провести расчет номинального сопротивления образца ( $R$ ), подставив в формулу полученные ранее значения (на основе формул 3.5 и 3.6 и таблицы 3.1 )

$$R = Z \cdot \sigma \cdot \left( \varphi - \varphi_c \left( 1 - \left( \frac{n \cdot d}{D} \right)^3 \right)^2 \right).$$

6. Сравнить расчетные значения с тем, что дает реальный эксперимент – если предлагаемая композиция носит принципиально новый характер.

В качестве примера использования АСМ-анализа приведем результаты исследования структуры ПУС на сканирующем зондовом микроскопе SMENA-A (производства фирмы NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактной моде в режимах топографии и «фазового контраста» [108]. Измерения проводились кантилевером серии DCP-20 (диаметр 25 нм) с резонансной частотой  $F=462$  кГц без дополнительного «затачивания».

Объектом исследования являлся полимер-углеродный материал из углерода марки П267Э и полиэтилен низкого давления ПЭНД-МА-1 после стадии прессования.

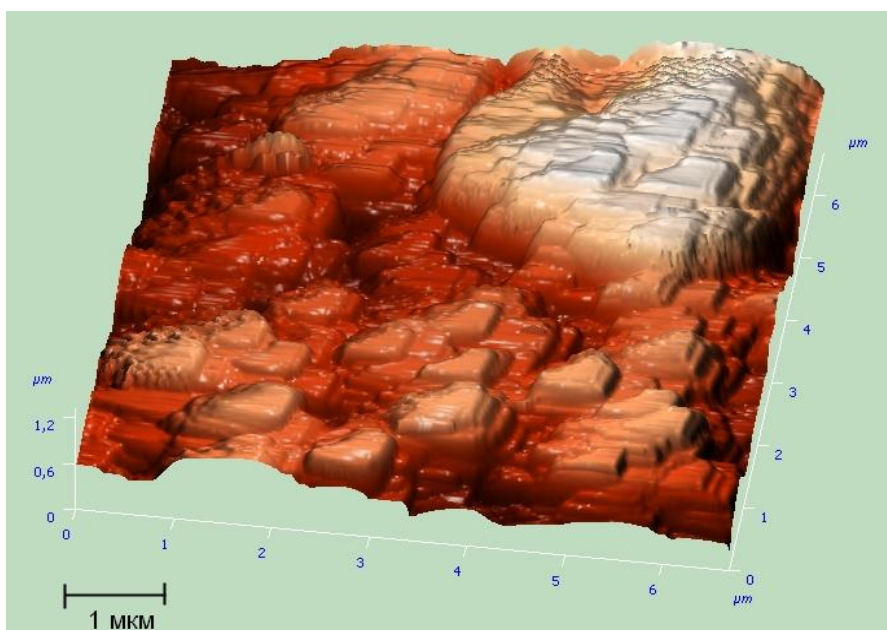


Рисунок 3.15 – АСМ изображение композита СВП в 3D

В соответствии с предложенным методом прогнозирования номинального сопротивления СВП разработано алгоритмическое (рисунок 3.18), позволяющее на основе результатов обработки информации о структуре полимер-углеродного материала, полученной при АСМ-анализе, осуществить прогнозирование электротехнических свойств полимер-углеродного материала [109].

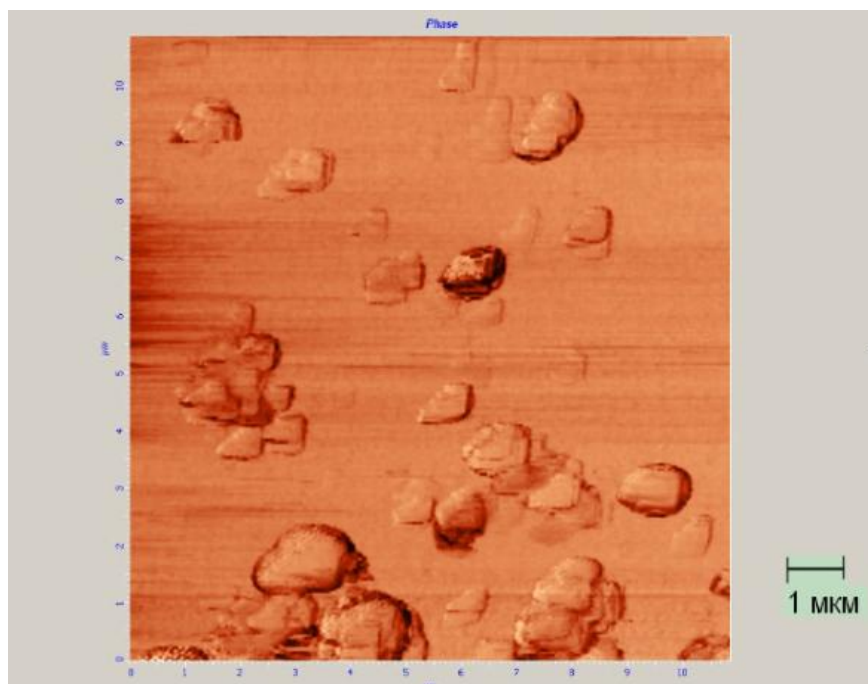


Рисунок 3.16 – АСМ изображение частиц углерода в фазовом контрасте

Алгоритмическая реализация метода доведена до программной реализации в виде программного модуля, входящего в состав программного продукта «Tehnolog\_SVP» применяемого в производственном процессе [110].

Ниже приведена оценка эффективности применения предложенной методики прогнозирования номинального сопротивления СВП

До применения:

Стоимость 1 СВП серии P1-200	100 руб.,
Партия- 2400 шт	240 000 руб.,
Перерасход на брак 34%	81 600 руб.,

После внедрения технологии:

Перерасход на брак 14%	33 600 руб.
Экономия с 1 партии	48 000 руб.
с 8 партий в месяц	384 000 руб.
за 12 месяцев	4 608 000 руб.



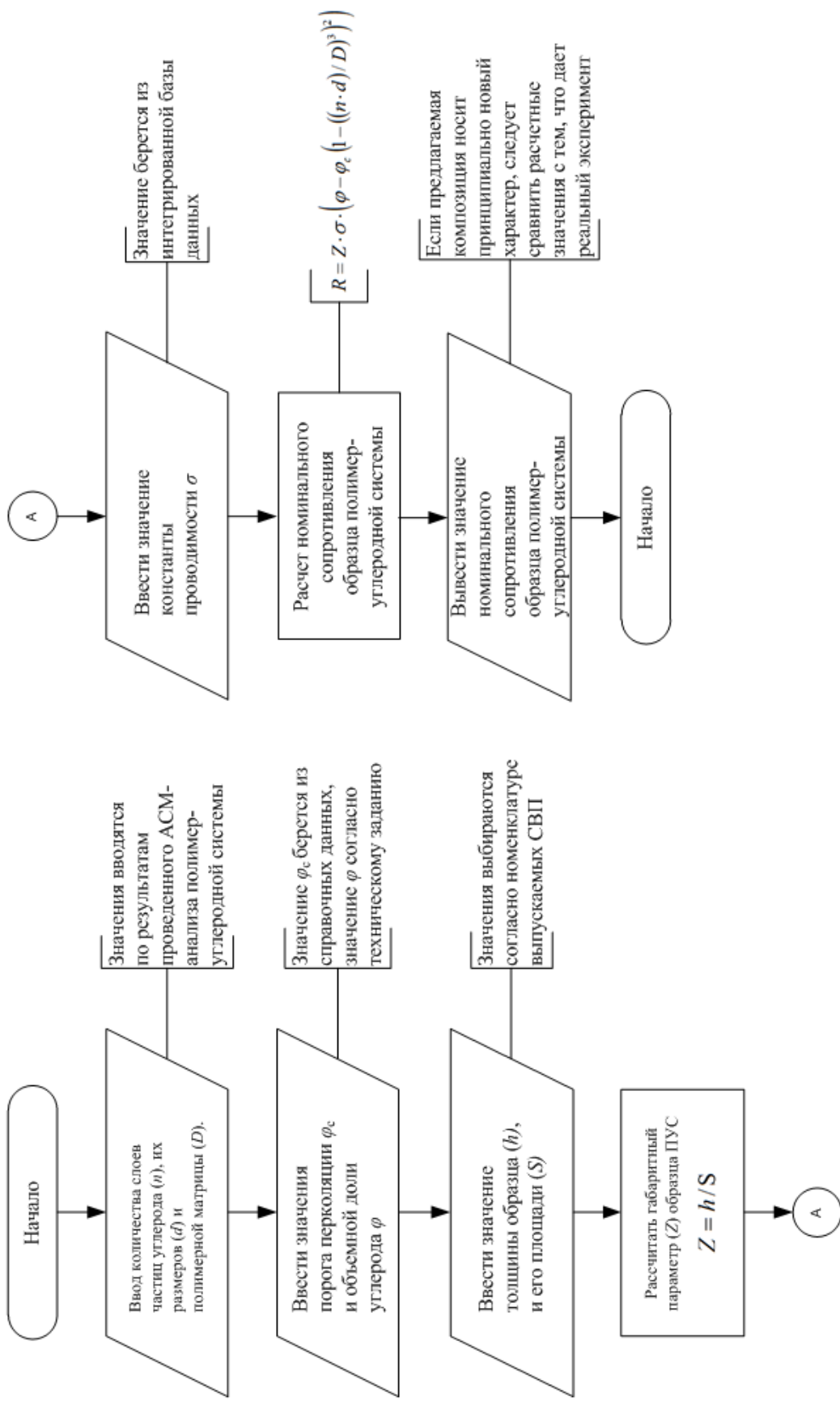


Рисунок 3.18– Алгоритм программного обеспечения прогнозирования номинального сопротивления СВП

### 3.4 Технология производства самовосстанавливающихся предохранителей с высоким позисторным эффектом

Результаты проведенных исследований [85, 91, 92, 103, 105, 108 – 110] позволили предположить, что эффективно управлять свойствами полимер-углеродного материала можно изменяя его морфологический состав, что позволило предложить обобщенную схему использования методологии управления получением СВП с заданными свойствами, которая представлена на рисунке 3.19. Ее суть заключается в следующем. По заданным электротехническим параметрам СВП инженер-технолог осуществляет подбор исходных материалов для полимер-углеродного материала (на основе известных методов [85, 105, 111 – 113]). Далее следует производство образца. Традиционно после этого из полученного полимер-углеродного материала изготавливают экспериментальную партию СВП, после оценки электротехнических параметров которой, можно сделать вывод о целесообразности запуска в производство опытной партии.

Для того чтобы повысить соответствие фактических параметров заданным здесь используется рассмотренная ранее авторская методика прогнозирования номинального сопротивления СВП на основе АСМ-анализа морфологии полимер-углеродного материала [85, 105]. Положительный эффект применения методики заключается в том, что при существенном расхождении требуемого результата с прогнозируемым, можно изменить состав полимер-углеродного материала до начала дорогостоящего этапа производства экспериментальной партии СВП.

Кроме этого, в технологический процесс впервые введен этап гамма облучения полимер-углеродного материала. Это необходимо для того, чтобы повысить величину позисторного эффекта СВП. Выбор интенсивности, дозы и времени облучения проводится на основе авторской методики и соответствующего программного обеспечения [110], внедренного в производственную деятельность.

Следует также отметить, что согласно экспериментальным данным полученными в «НИИ Атомных реакторов» (г. Дмитровград) оптимальная доза облучения составляет 5 Мрад (рисунок 2.1). Во время проведения эксперимента образцы ПУС были подвергнуты воздействию  $\gamma$ -излучения на время от 25 мин до 150 мин, а поглощенная доза  $\gamma$ -излучения составила от 5 до 25 Мрад, соответственно. После облучения эффект наведенной радиации в образцах отсутствовал.

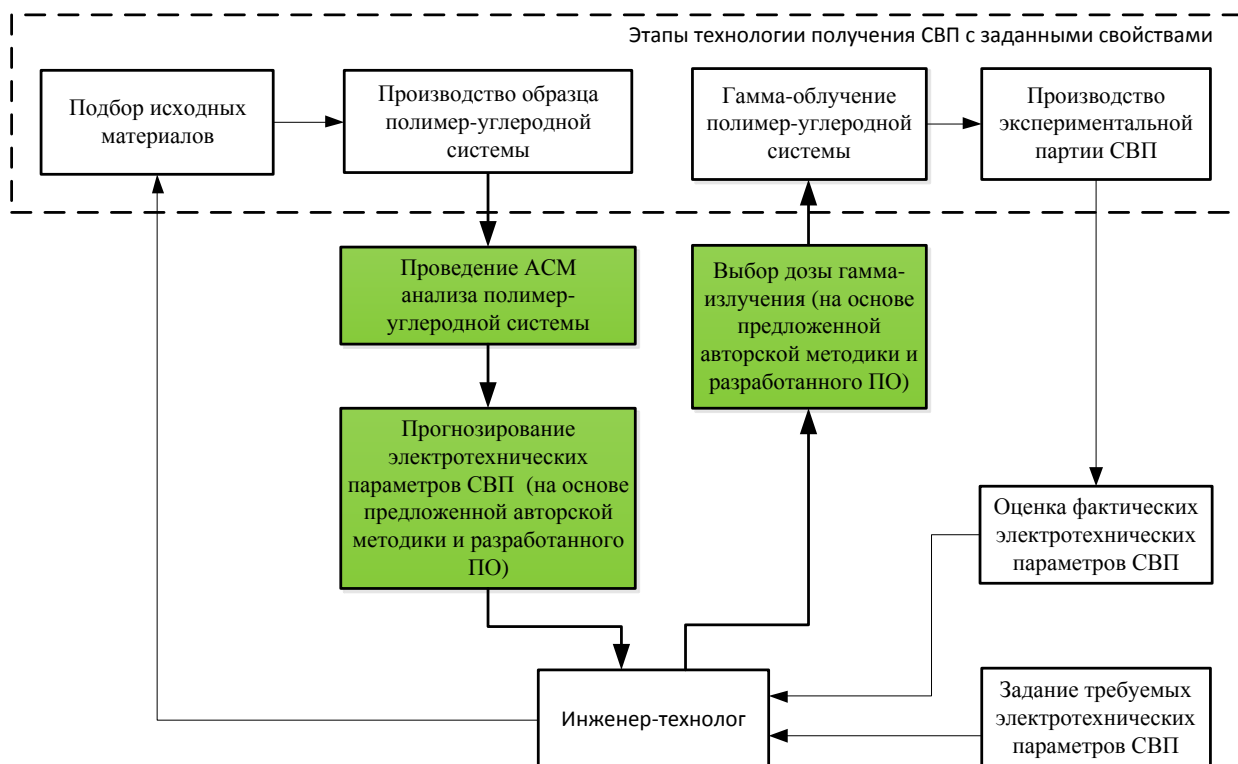


Рисунок 3.19 – Методика управления получением СВП с заданными параметрами (заливкой выделены блоки, показывающие место авторского метода прогнозирования номинального сопротивления СВП в общей структуре методологии)

Процесс приготовления углеродно-наполненной полимерной композиции осуществляется по следующей схеме.

1. В реакционную камеру микросмесителя, нагретую до 200 °С, через загрузочное отверстие при вращающихся с минимальной скоростью роторах небольшими порциями поступает гранулированный полиэтилен [92].

2. В расплавленную массу полиэтилена вводятся небольшие (0,5 – 1%) количества специальных веществ-добавок.

Термостабилизирующая добавка (оверокс ФН-41, диафен НН и т.п.) вводятся с целью предотвращения деструкции полиэтилена как в процессе приготовления композиции на начальном этапе, так и в процессе эксплуатации резисторов.

Назначение второй добавки (стеариновой кислоты) состоит в обеспечении лучшего диспергированию частиц углерода и, следовательно, более равномерному распределению наполнителя в полимерной матрице композита.

3. Далее в реакционную камеру смесителя небольшими порциями при постоянном перемешивании добавляется порошкообразный углерод. После полного смачивания наполнителя расплавом скорость вращения роторов смесителя увеличивается до максимальной (~70 – 75 об./мин) и процесс перемешивания продолжается в течение 5 – 7 минут при максимальной скорости.

4. Приготовленная масса выгружается из смесительной камеры, охлаждается, измельчается и вновь загружается в разогретую до 200°C камеру смесителя.

Такая многократность перемешивания, охлаждения, измельчения и вновь перемешивания в расплаве способствует формированию структуры композита с более равномерным распределением углеродных частиц в полиэтилене [92]. Полный технологический процесс приготовления композиции состоит из 3 – 4 таких циклов.

5. Приготовленная композиция затем прессуется в соответствии с разработанным технологическим процессом в пластины-диски толщиной 0,4 – 0,5мм, диаметром не более 10 см в гидравлическом прессе (давление не выше 10 атм.) с обогреваемой пресс-формой.

Приготовленный полимерно-углеродный композит в виде пластинок поступает далее на следующую технологическую операцию по

прессованию электродов, которая предполагает припрессовку композита к проводящей фольге.

### 3.5 Выводы по главе 3

На основе проведенных исследований были получены аналитические зависимости порога перколяции от параметров структуры полимер-углеродного материала, а также получены концентрационные зависимости сопротивления СВП. Показано, что порог перколяции полимер-углеродного материала определяется его структурой и рецептурой.

Разработанная методика прогнозирования номинального сопротивления СВП доведена до алгоритмической и программной реализации.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что ее применение позволяет после обработки информации о структуре полимер-углеродного материала, полученной в результате АСМ-анализа, осуществить эффективное прогнозирование номинального сопротивления для экспериментальной партии изделий.

Методика прогнозирования номинального сопротивления СВП с использованием технологий атомно-силовой микроскопии, учитывающая структуру системных связей полимер-углеродных материалов на этапе производства, позволила получить высокий позисторный эффект и высокую повторяемость выходных параметров СВП (снижение брака с 34 до 14%).

## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ ПРЕДОХРАНИТЕЛЕЙ С ВЫСОКИМ ПОЗИСТОРНЫМ ЭФФЕКТОМ

### 4.1 Экспериментальные исследования по выбору компонентов полимер- углеродных материалов для СВП

Фазовый состав и микроструктура материалов исследованы методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-4М ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta$  15 – 60°. Полнопрофильный анализ спектров проведен с помощью пакета программ WinXrow [103].

Спектр рентгеновской дифракции композита Bourne представлен на рисунке 4.1. Все имеющиеся в спектре рефлексы отвечают фазе кристаллического полиэтилена (PE). Широкое гало с максимумом в области  $2\theta$  22 – 23° свидетельствует о присутствии рентгеноаморфной фазы, в качестве которой может выступать как аморфный полиэтилен, так и присутствующий в образце аморфный углерод. По данным полнопрофильного анализа соотношение полных интенсивностей  $I_{100}/I_{\text{hal}}$  ( $I_{100}$  – интенсивность наиболее интенсивного рефлекса, соответствующего кристаллической фазе,  $I_{\text{hal}}$  – интенсивность гало) составило  $I_{100}/I_{\text{hal}} = 3,835$ .

Сравнение спектров рентгеновской дифракции композита Bourne, полиэтилена высокого давления и полиэтилена низкого давления приведено на рисунках 4.2 и 4.3 соответственно. В обоих случаях наблюдается смещение положения максимума гало в область  $2\theta$  19 – 21°, а также увеличение доли аморфной фазы. Величина  $I_{100}/I_{\text{hal}}$  составила 0,368 и 1,767 для полиэтилена высокого давления и полиэтилена низкого давления соответственно [103].

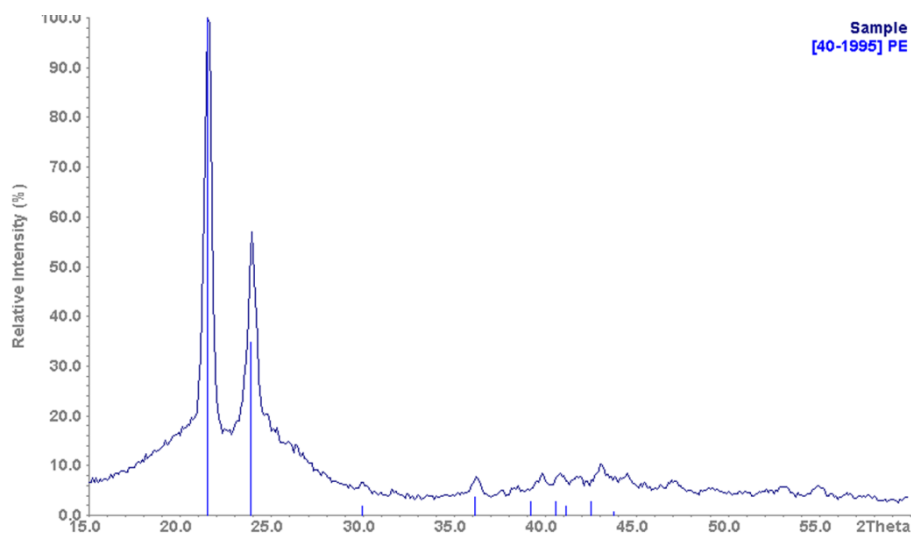


Рисунок 4.1– Дифрактограмма композита Bourne

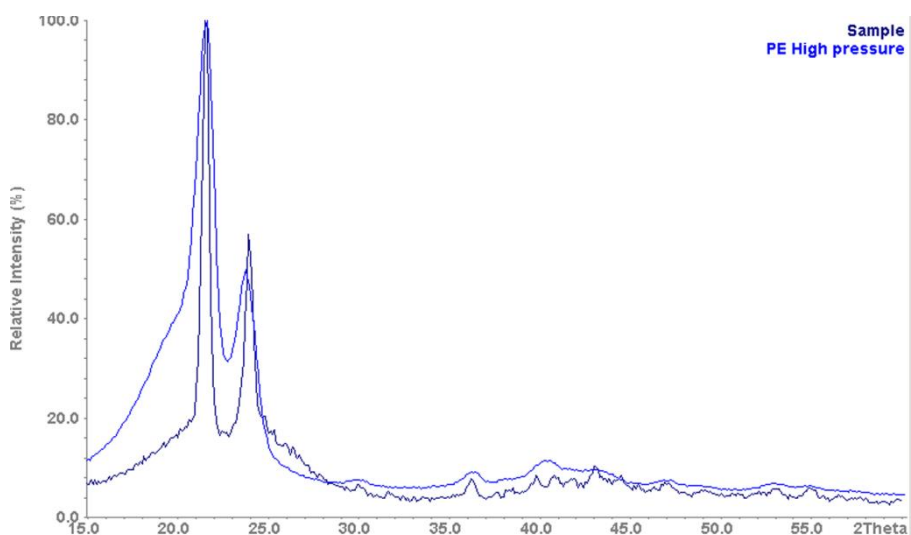


Рисунок 4.2 –Дифрактограмма полиэтилена высокого давления

Сравнение фазового состава различных образцов углерода приведено на рисунке 4.4. 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  $2\theta$  21 – 22° [103]

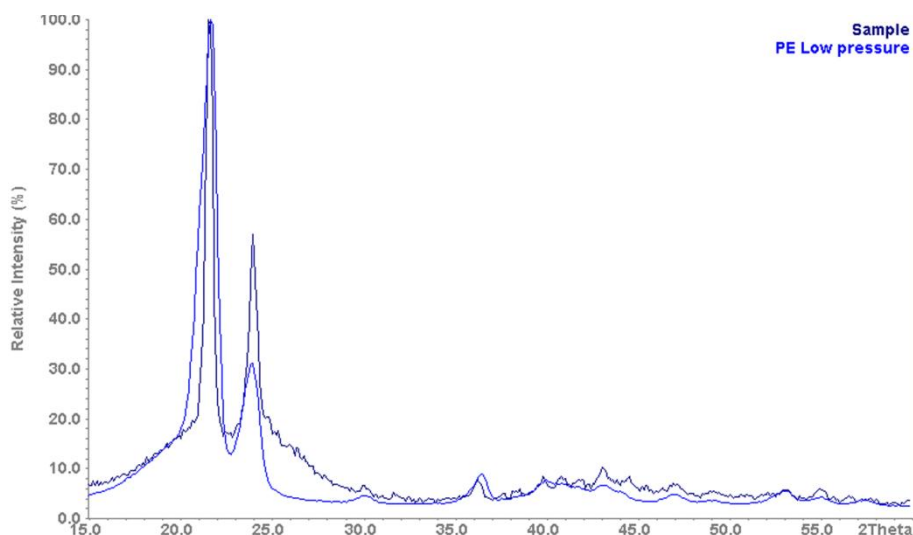


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма полиэтилена низкого давления

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 образца рефлекса при  $2\theta = 26.5^\circ$  (рисунок 4.3) свидетельствует о том, что в нем использован углерод, не содержащий кристаллический графит.

Термический анализ композита проведен на термоанализаторе PerkinElmer. Полученные результаты представлены на рисунках 4.5 и 4.6.

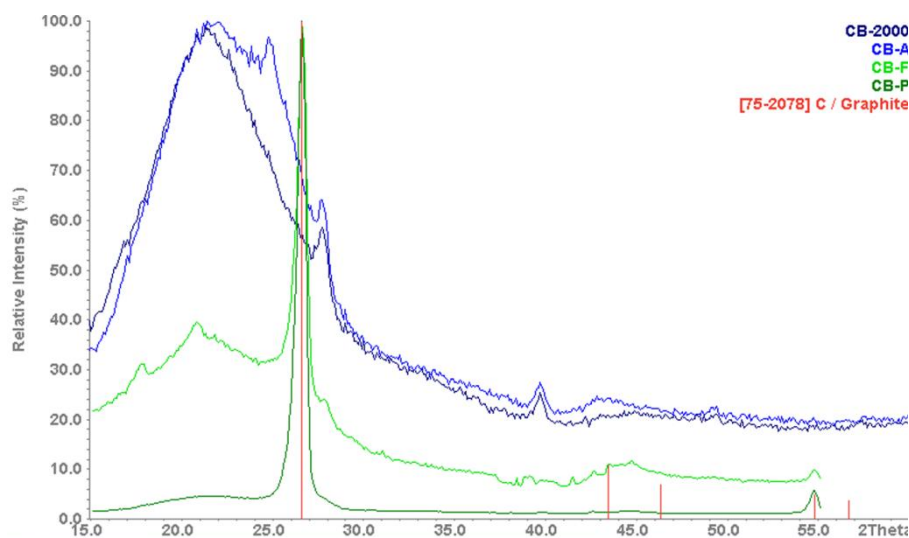


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы образцов углерода



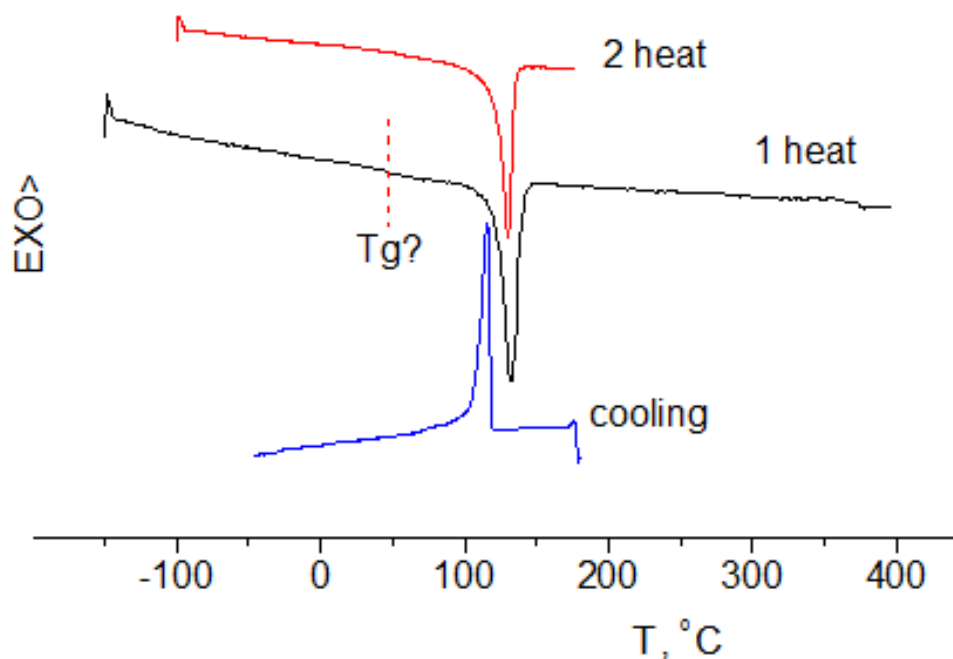


Рисунок 4.5 – Кривые дифференциально-термического анализа нагревания и охлаждения полимер-углеродного композита

При первом нагреве наблюдается слабый скачок теплоемкости в районе 46 °С, который возможно отнести к  $T_{ст}$ , а так же эндотермический пик плавления при  $T=133^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H=75,2\text{Дж/г}$ ; 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  $\approx 70\%$   $\Delta H=200\text{ Дж/г}$ .

Были проведены измерения кинетики срабатывания предохранителей с разными предельными значениями рабочего тока [92]. Схема измерений приведена в верхней части рисунка 4.7.

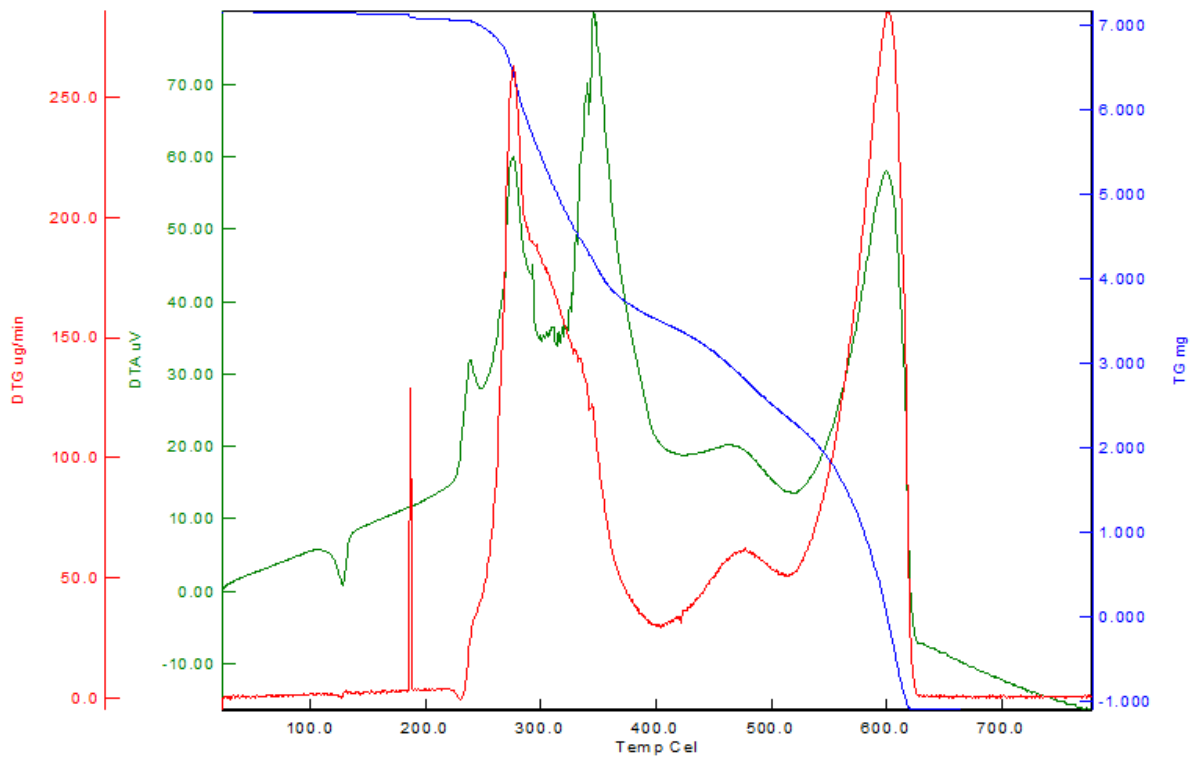


Рисунок 4.6 – Дифференциально-термический анализ полимер-углеродного КОМПОЗИТА

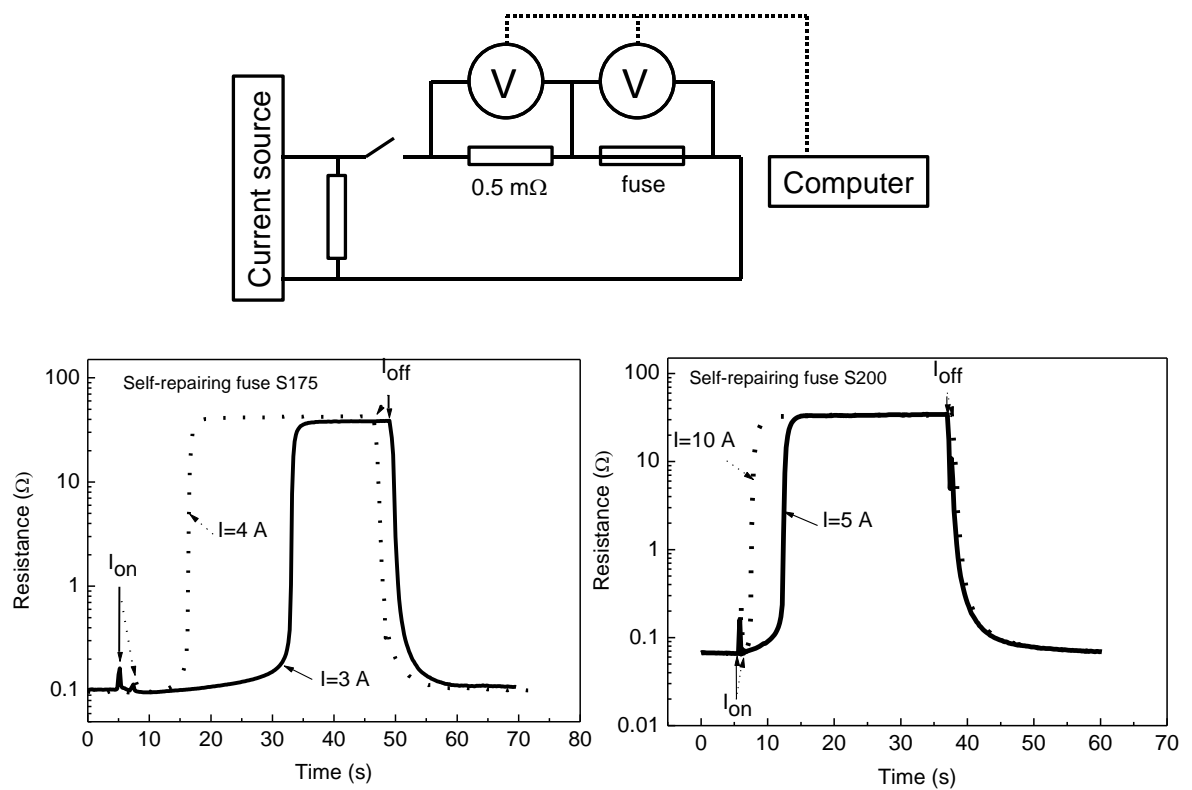


Рисунок 4.7 – Исследования кинетики срабатывания предохранителей.

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  $R = R_1 \times (U_2 / U_1)$ . 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 (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.

#### 4.2 Изготовление экспериментальных образцов СВП

Серия образцов полимер-углеродного композита изготовлена по расплавной технологии с использованием микро-экструдера «DACA Instruments», производство США. Особенностью установки является малый объем загрузки – 4 см<sup>3</sup>.

Были использованы следующие материалы:

–полиэтилен низкого давления высокой плотности (ПНД 277-73 . ГОСТ 16338 -83)

– ацетиленовая сажа (ВНИИГАЗ, Газпром)

– углерод – препарат коллоидно-графитовый сухой марки С-2.

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 проводилось в течение 10 мин со средней скоростью 70 - 90 об/мин. Давление в камере в процессе синтеза достигало 6000 дин/см<sup>2</sup>. Полученная масса чистого полиэтилена и композита экструдировалась на воздух через фильеру диаметром 2 мм. Предварительные исследования показали, что нанокompозит проводит электрический ток и значительно более хрупкий по сравнению с исходным полиэтиленом.

Для образцов, полученных на основе ацетиленовой сажи 1, 3, 5 исследовано изменение сопротивления образцов при повышении температуры в термостате. Сопротивление измерялось классическим четырехконтактным методом [92, 114].

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.

Для выбора марки полиэтилена, определения оптимальной длины цепи полимера было проведено сравнительное исследование отечественных и импортных образцов полиэтилена [92, 103, 108, 109]. Выбор полиэтилена проведен по величине эффекта возрастания сопротивления при нагревании

тестового образца до 130°C ( $R_{130}/R_{20}$ ) – Все образцы были приготовлены по расплавной технологии методом экструзии смеси полиэтилена с фиксированным содержанием ацетиленовой сажи 36 вес.%.

Материал, приготовленный с использованием отечественного полиэтилена низкого давления марки ПЭНД 277-73, ГОСТ 16338-85, характеризуется наибольшим позисторным эффектом. Импортные марки полиэтилена, производства Германии, Голландии и США, несмотря на большую степень кристалличности и большую длину цепи, не превосходят отечественный полиэтилен ПЭНД 277-73 по величине эффекта. В дальнейшем основная часть исследований проведена с использованием этой марки полиэтилена.

Были использованы следующие материалы:

1. полиэтилен низкого давления высокой плотности (ПНД 277-73 ГОСТ 16338 -83);
2. ацетиленовая сажа (ВНИИГАЗ Газпром);
3. углерод - препарат коллоидно-графитовый сухой марки С-2;
4. углерод марки УМ-76 ТУ 38-10002-02;
5. фуллерен С 60, производства Fluka, Германия.

Синтез проведен при температуре 170 °С, сухой высокодисперсный углерод добавлялся постепенно в расплав полиэтилена, перемешивание проводилось в течение 10 мин со средней скоростью 70 – 90 об/мин. Давление в камере в процессе синтеза достигало 6000 дин/см<sup>2</sup>. Полученная масса чистого полиэтилена и композита экструдировалась на воздух через фильеру диаметром 2 мм. Некоторые образцы после экструзии подвергались дополнительной гомогенизации в процессе отжига и горячему прессованию. Все образцы были выполнены в виде прутков диаметром 2 мм и длиной 3 – 4 см. Для всех составов методом горячего прессования из прутков были получены пластины толщиной 3,3мм и диаметром 2 см, из которых были изготовлены тестовые образцы размером 3x7x0,3мм.

Морфология материала изучена методом сканирующей электронной микроскопии с локальным анализом состава рентгеноспектральным методом с энергодисперсионным анализатором [82]. На рисунке 4.8 представлен вид поверхности композита во вторичных электронах. Морфология поверхности экструдированного образца показывает, что в структуре материала присутствуют макропустоты, размер которых составляет 5 – 10 мкм.

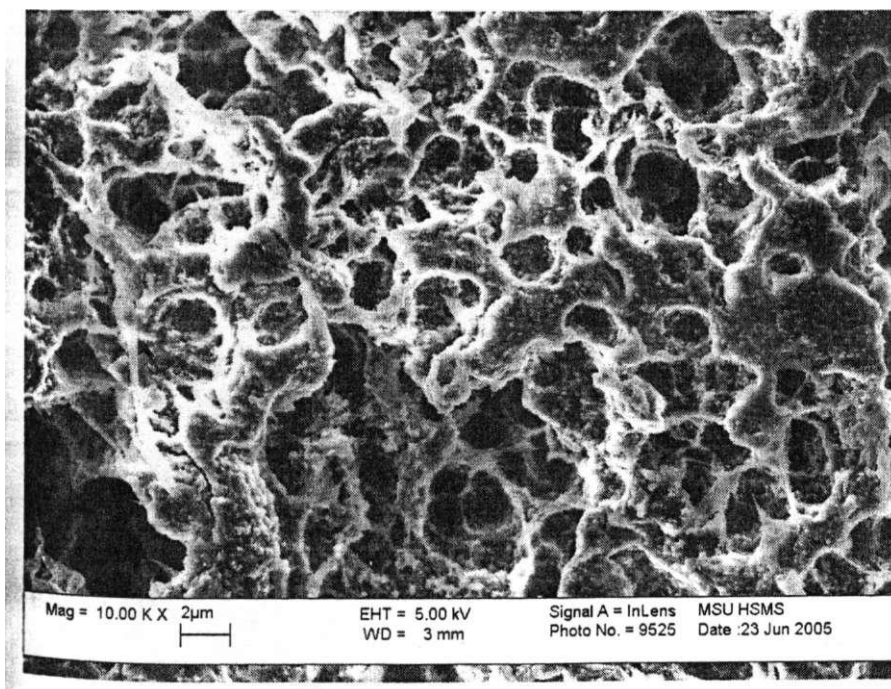


Рисунок 4.8 – Вид поверхности композита во вторичных электронах

Структура полученных образцов сохраняется после многократного циклирования температуры в диапазоне 20 -140°C. Локальный анализ состава экструдированного образца не обнаружил, в отличие от анализа материала BOURNS, включений примесей хлоридов металлов. Это может указывать на то, что полиэтилен подвергался предварительному химическому модифицированию перед использованием в синтезе СВП.

Проведение экспериментальных работ по синтезу специальных композитов по растворной технологии включают в себя:

1. Диспергирование углерода в декане под действием ультразвука.
2. Растворение полиэтилена в декане на масляной бане при  $T = 130^{\circ}\text{C}$ .

3. Введение суспензии углерода в декане в раствор полиэтилена при постоянном перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки при  $T = 130^{\circ}\text{C}$ .

4. Дополнительная гомогенизация системы с использованием диспергатора при  $T = 130^{\circ}\text{C}$ .

5. Упаривание раствора при  $T = 130^{\circ}\text{C}$ .

6. Высушивание полученной массы при  $T = 80^{\circ}\text{C}$  в течение 8 часов в муфельной печи.

7. Горячее прессование полученной массы (навеска 0,3 г) для получения пластин диаметром 32 мм и толщиной 0,3 мм. Температура греющих плит  $180^{\circ}\text{C}$ , давление  $3000 \text{ кг/см}^2$ , длительность выдержки 30 мин, охлаждение до комнатной температуры под давлением.

Во всех случаях по растворной технологии были получены образцы с использованием углерода УМ-76 и полиэтилена низкого давления ПЭНД 277-73.

Во всех случаях отмечается немонотонность кривых зависимостей  $R(T)$ , плохая воспроизводимость кривых при охлаждении образцов и высокое номинальное сопротивление. Все эти эффекты могут быть связаны с присутствием части растворителя в композите, который может существенно влиять на электрические свойства материала. Максимальное значение позисторного эффекта не превышает  $10^3$ . Образец № 31 оказался очень высоко резистивным и его электрические свойства не были измерены.

Все зарубежные ведущие фирмы в мире – производители СВП в качестве токопроводящих электродов, гарантирующих равномерное распределение электрического потенциала по всей площади СВП, используют медные пластинки толщиной 0,04 – 0,05 мм, имеющие малое удельное сопротивление.

Наиболее перспективным методом формирования токопроводящих электродов является метод горячего прессования медной фольги на полимерно-углеродный композит. Процесс заключается в следующем. В

разогретую до температуры  $170 \div 180$  °С пресс-форму укладывается заготовка медной фольги толщиной 35 мкм, на нее помещается пластина из полимерно-углеродного композита, а сверху укладывается вторая заготовка фольги. Пресс-форма устанавливается на горячий пресс, который сдавливает пресс-форму с давлением до  $200 \text{ т/см}^2$ , выдерживается под давлением одну минуту, затем снимается с пресса. Заготовка резистивного элемента с отпрессованными электродами изымается из пресс-формы. Затем эта заготовка разрезается на резистивные элементы необходимых размеров.

Следует отметить, что в ходе отработки формирования токопроводящих электродов на полимерно-углеродный композит методом горячего прессования определилась проблема, связанная с недостаточной адгезией фольги к полимеру. Фольга, изготовленная традиционным способом прокатки через валки, имеет с обеих сторон гладкую поверхность и, прилегая поверхностью к полимерному слою, она имеет недостаточную адгезию к нему. Поэтому была найдена специальная фольга NT-TW-THE (IPC-4562/3) CuE3, которая изготавливается по специальной технологии. Одна сторона этой фольги имеет развитую шероховатую поверхность.

При горячем прессовании основа полимерно-углеродного композита подплавляется и внедряется между гранулами шероховатости, что создает надежный электрический контакт с требуемыми адгезионными свойствами.

Для монтажа самовосстанавливающихся предохранителей в электронной аппаратуре к токопроводящим электродам резистивного элемента припаиваются ленточные выводы, изготовленные из никеля толщиной 0,15 мм [92].

Ввиду специальных свойств полимер-углеродного композита не допускается длительный перегрев композита. Поэтому традиционные методы пайки выводов паяльником или окунанием в расплав припоя в данном случае неприемлемы, т.к. температура жала паяльника или расплава припоя в ванне при пайке должна быть не менее 250 °С. За основу взят метод пайки припойными пастами.



Припойные пасты наносятся на спаиваемые поверхности тонким слоем, толщиной приблизительно от 0,5 до 0,8 мм, затем соединяются и подвергаются кратковременному нагреву в течение  $0,8 \div 1,0$  мин. Паста при этом оплавляется, обеспечивая надежное соединение деталей. Учитывая, что процесс оплавления припойных паст сравнительно кратковременный и происходит при температурах не выше 220 °С, такой метод присоединения выводов к резистивному элементу может быть использован при изготовлении самовосстанавливающихся предохранителей.

#### 4.3 Проведение экспериментальных исследований характеристик СВП полученных по разработанной технологии

В соответствие с максимальной величиной позисторного эффекта, три состава полимерного композита, синтезированного по расплавной технологии, с содержанием 36вес.% ацетиленовой сажи № 7 и 17, а также 45 вес.% графита № 16 были использованы для изготовления макетных образцов. Образцы представляли собой плоские пластины толщиной 0,3мм и линейными размерами 3 x 7 мм. Плоские контакты были изготовлены из Ni фольги. Зависимость электрических свойств макетных образцов от температуры представлена на рисунке 4.9. Обнаружено, что образцы характеризуются позисторным эффектом не более  $10^3$ , при этом номинальное сопротивление образцов может быть уменьшено за счет уменьшения толщины слоя только до величины нескольких Ом, что недостаточно для создания самовосстанавливающихся предохранителей. Анализ величины тока в цепи от приложенного напряжения (рисунок 4.9) обнаружил эффект уменьшения величины тока с ростом напряжения (соответствующий позисторному эффекту), однако при дальнейшем повышении приложенного напряжения наблюдается пробой материала, что крайне нежелательно для предохранителей и не наблюдается в материале BOURNS.

Обнаруженные отрицательные свойства синтезированного материала: высокое номинальное сопротивление и электрический пробой могут быть связаны с малой энергией химической связи углерода с полиэтиленом.

Повышение температуры может привести к разрыву связи и потере позисторных свойств.

В соответствии с патентной литературой для повышения энергии связи может быть использован химически модифицированный полиэтилен. Малеиновый ангидрид, привитый к полиэтилену, может существенно повысить взаимодействие полиэтилена с частицами углерода, увеличить вероятность связывания углерода и повысить энергию связи. Химически модифицированный малеиновым ангидридом полиэтилен выпускается фирмой Дюпон под маркой Фюзабонд.

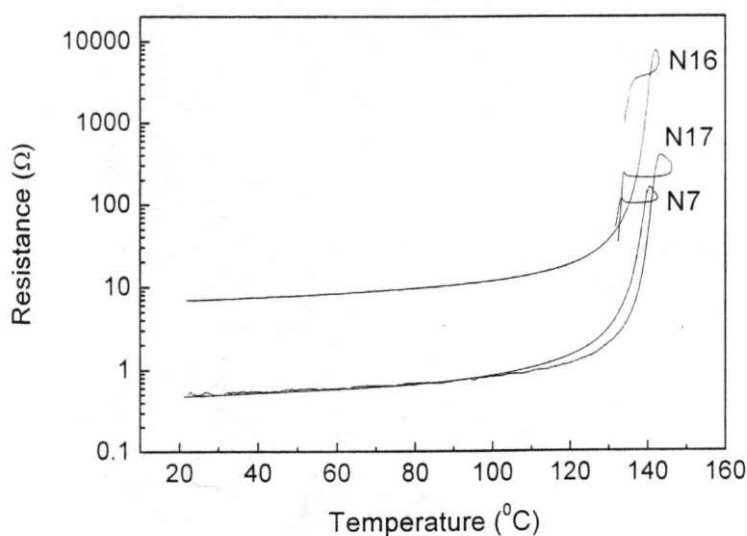


Рисунок 4.9 – Зависимость электрических свойств макетных образцов от температуры

Измерение 5 тестовых структур, изготовленных с использованием полимера Фюзабонд и углерода УМ-76 по расплавной технологии, показало ряд существенных преимуществ этого полимера. Прежде всего следует отметить достижение необходимого сопротивления при комнатной температуре. Сопротивления образцов при комнатной температуре варьируются от нескольких сотых до нескольких Ом. Положительным является отсутствие эффекта падения величины сопротивления после перехода, как это наблюдалось на образцах, изготовленных на отечественном

полиэтилене. Позисторный эффект - отношение сопротивления при 130 °С к сопротивлению при комнатной температуре варьируется от 10 до 300.

При понижении концентрации углерода это отношение увеличивается, причем полученные значения отношения сопротивлений близки по величине к полученным ранее на образцах из отечественного сырья. Исключение из этой тенденции - образец ПЭУМ-1. По-видимому максимальное увеличение сопротивления при увеличении температуры следует ожидать при концентрации углерода около 32 % как и образцах из отечественного сырья.

Применение информационной технологии прогнозирования выходных параметров СВП на основе двухуровневой макромодели полимер-углеродных материалов позволило получить изделия, обладающие следующими характеристиками (таблица 4.1). Внешний вид изготовленных образцов изображен на рисунке 4.10 [92].

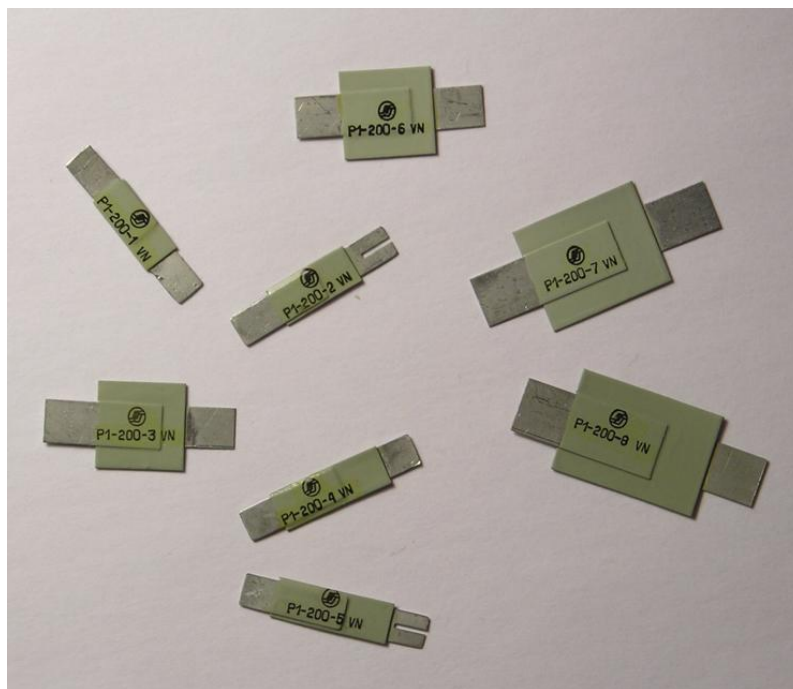


Рисунок 4.10 – Внешний вид СВП

Таблица 4.1 – Параметры полученных СВП

Условное обозначение резисторов	Номинальное сопротивление, $R_{\text{НОМ}}, 10^{-2} \text{ Ом}$	Допускаемое отклонение сопротивления, $\delta R_{\text{НОМ}}, \%$	Номинальный ток, $I_{\text{НОМ}}, \text{ А}$	Ток размыкания, $I_{\text{РАЗМ.}}, \text{ А}$	Время размыкания (быстродействие), $t_{\text{РАЗМ.}}, \text{ с}$ , не более
P1-200-1	1,5	$\pm 10$	1,2	2,7	5,0
P1-200-2					
P1-200-3	8,2		1,5	3,0	4,0
P1-200-4			1,75	3,8	
P1-200-5					
P1-200-6	5,6		2,0	4,4	3,0
P1-200-7	2,7		3,5	6,3	
P1-200-8	2,2		4,2	7,6	

На рисунках 4.11 и 4.12 приведены кривые температурной зависимости сопротивления образцов резисторов восьми разработанных модификаций.

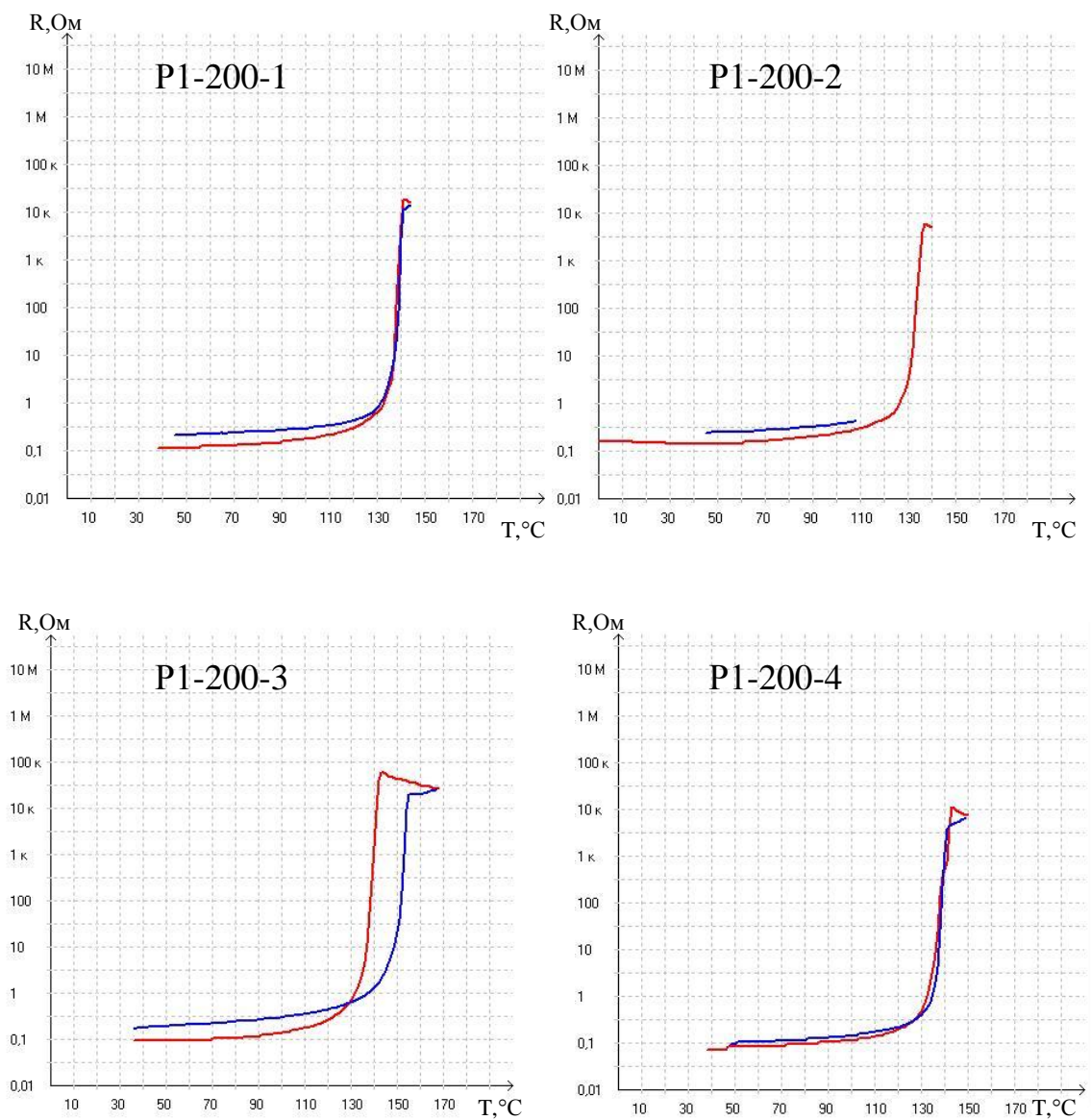


Рисунок 4.11– Температурные зависимости сопротивления образцов P1-200-1, 31-200-2, P1-200-3, P1-200-4

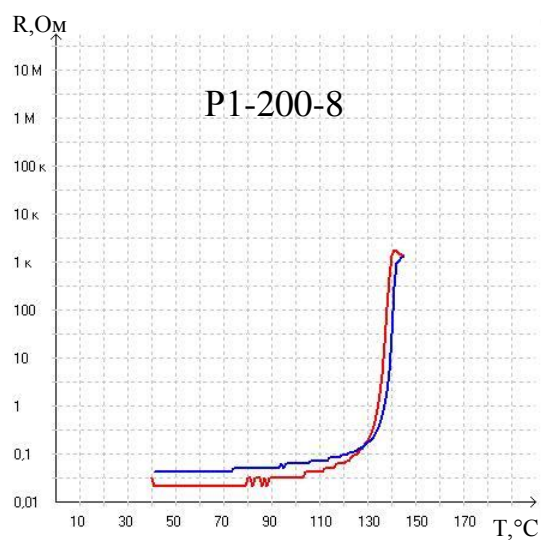
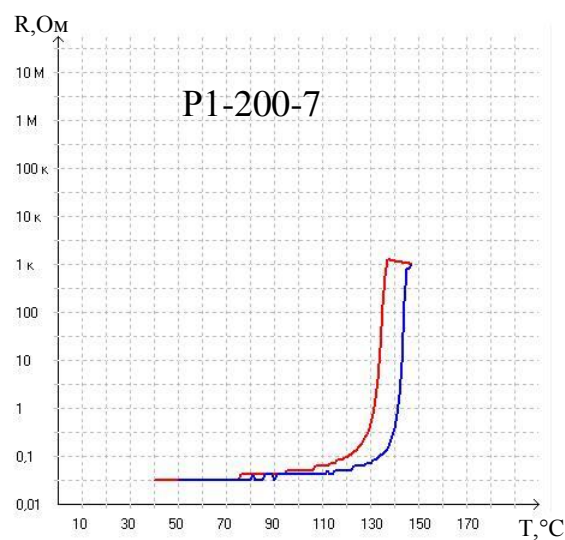
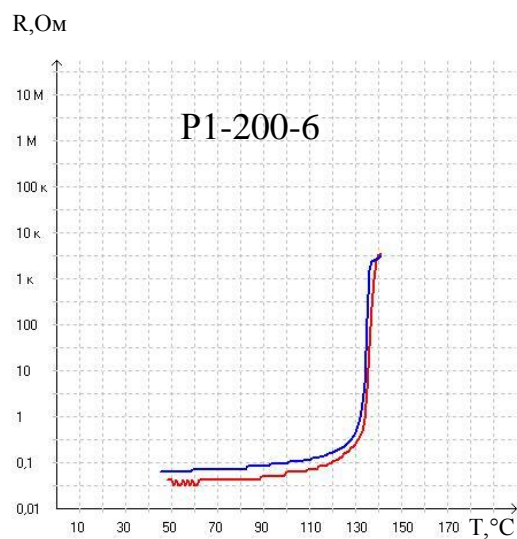
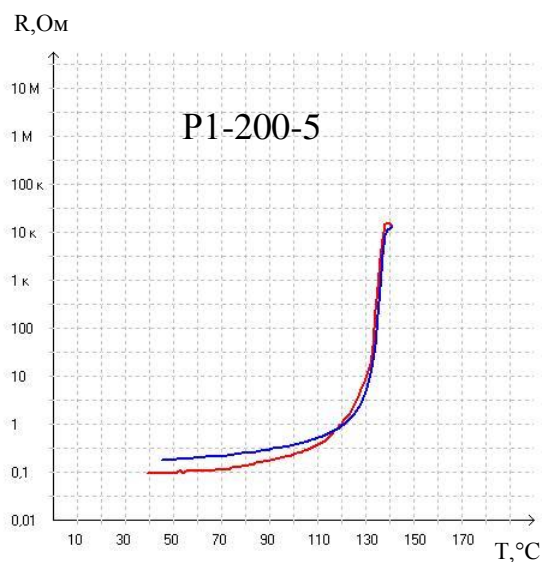


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость сопротивления образцов P1-200-5, P1-200-6, P1-200-7, P1-200-8.

Ниже приведена оценка эффективности применения предложенной технологии создания СВП.

До внедрения технологии:

Стоимость 1 СВП серии P1-200	100 руб.,
Партия – 2400 шт	240 000 руб.,
Перерасход на брак 20%	48 000 руб.,

После внедрения технологии:

Перерасход на брак 10%	24 000 руб.
Экономия с 1 партии	24 000 руб.
с 8 партий в месяц	192 000 руб.
за 12 месяцев	2 304 000 руб.

#### 4.4 Выводы по главе 4

Экспериментальные исследования по выбору компонентов полимер-углеродных материалов для СВП показали что в качестве полимеров (основы композитного материала) наиболее подходящим материалом являются разнообразные полиэтилены. Эта группа включает в себя такие подгруппы: полиэтилены низкого давления, т.е. высокой плотности – с числом молекулярных звеньев до 2000; полиэтилены высокого давления (ПВД) с числом молекулярных звеньев, более 2500 и различные блок-сополимеры на их основе. Сополимеризация полиэтилена или смеси полиэтилена с другими полимерами понижает температуру плавления; повышает значения показателя текучести расплава. Во всех случаях объемная доля углерода (наполнителя) в полиэтилене не должна превышать 5 объемных процентов.

В качестве углерода (точнее углеродистого наполнителя композитного материала) целесообразно применение углерода марки П267Э и полимера ПЭНД-МА-1.

В качестве добавок оправдано применение олеиновой кислоты. Установлено, что нанесение одного процента (от общей массы смеси) олеиновой кислоты на поверхность гранул полиэтилена низкого давления уменьшает его вязкость на 40 – 60 %. Общее количество смазок и реологических добавок не должно превышать одного объемного процента

Изготовление и испытание макетных образцов показало повторяемость данной технологии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ современного состояния технологий изделий специального приборостроения с полимер-углеродными материалами, определены задачи исследования. Сделан вывод, что использование СВП в ЭС позволяет увеличить ремонтпригодность, снизить среднее время восстановления системы, а также снизить количество обслуживаемых элементов в системе, т. к. сработавший СВП не требует замены.

К сдерживающим факторам широкого распространения СВП следует отнести следующее:

- сложность прогнозирования выходных параметров СВП (в частности номинального сопротивления) связанная с недостаточно изученными механизмами формирования морфологии полимер-углеродных материалов;

- недостаточно эффективные технологии управления величиной позисторного эффекта;

- отсутствие технологий производства полимер-углеродных материалов обеспечивающих необходимую повторяемость их выходных параметров СВП.

Все современные подходы к формированию структуры (морфологии) полимер-углеродных материалов видят решение задачи получения полимер-углеродных СВП с требуемыми параметрами только за счет подбора известных или получения новых типов исходных материалов, а так же комбинации их процентного соотношения, что исчерпало свои технологические возможности.

Проведены исследования влияния поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения на величину позисторного эффекта полимер-углеродных материалов для СВП. Было установлено, что оптимальная доза облучения составляет 5 Мрад, позволяющая повысить позисторный эффект. Дальнейшее увеличение поглощенной дозы не дает положительных результатов, что говорит о нецелесообразности увеличения времени выдержки и доз поглощения.



Исследование образцов, подвергшихся облучению дозой 5 Мрад показало отсутствие в них наведенной радиации.

Технологический процесс формирования структуры сложных систем СВП, был дополнен методикой управления процессом сшивки полимер-углеродных материалов, позволяющая повысить их позисторный эффект, СВП до 5 порядков, а также программное обеспечение, позволяющее прогнозировать выходные характеристики СВП. Эти алгоритмы и программное обеспечение были внедрены в технологический процесс производства СВП.

На основе проведенных исследований были получены аналитические зависимости порога перколяции от параметров структуры полимер-углеродного материала, а также получены концентрационные зависимости сопротивления СВП. Показано, что порог перколяции полимер-углеродного материала определяется его структурой и рецептурой.

Разработанная методика прогнозирования номинального сопротивления СВП доведена до алгоритмической и программной реализации. Проведенные экспериментальные исследования показали, что ее применение позволяет после обработки информации о структуре полимер-углеродного материала, полученной в результате АСМ-анализа, осуществить эффективное прогнозирование номинального сопротивления для экспериментальной партии изделий.

Экспериментальные исследования по выбору компонентов полимер-углеродного материала для СВП показали, что в качестве полимеров (основы композитного материала) наиболее подходящим материалом являются разнообразные полиэтилены. Эта группа включает в себя такие подгруппы: полтиэтилены низкого давления (ПНД), т.е. высокой плотности - с числом молекулярных звеньев до 2000; полиэтилены высокого давления (ПВД) с числом молекулярных звеньев, более 2500 и различные блок-сополимеры на их основе. Сополимеризация полиэтилена или смеси полиэтилена с другими полимерами понижает температуру плавления; повышает значения

показателя текучести расплава. Во всех случаях объемная доля углерода (наполнителя) в полиэтилене не должна превышать 5 объемных процентов.

В качестве углерода (точнее углеродистого наполнителя композитного материала) целесообразно применение углерода марки П267Э и полимера ПЭНД-МА-1.

В качестве добавок оправдано применение олеиновой кислоты. Установлено, что нанесение одного процента (от общей массы смеси) олеиновой кислоты на поверхность гранул полиэтилена низкого давления уменьшает его вязкость на 40-60 %. Общее количество смазок и реологических добавок не должно превышать одного объемного процента

Изготовление и испытание макетных образцов показало повторяемость данной технологии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Затылкин А.В. Управление исследованиями моделей радиотехнических устройств на этапе проектирования / А.В. Затылкин, А.Г. Леонов, Н.К. Юрков // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – № 1. – С. 138 – 142.
2. Брумштейн Ю.М. Анализ и управление энергобезопасностью деятельности медицинских учреждений / Ю.М. Брумштейн, Д.А. Захаров, И.А. Дюдиков // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2015. – №1 – С. 93 – 104.
3. Недорезов В.Г. Основные тенденции развития керметных резисторов и резистивных компонентов / Недорезов В.Г., Чаадаев Г.Н. // Электронная промышленность. – 2008. – №4. – С. 33 – 45.
4. Арканов А.В. Метод оценки показателей качества испытываемых сложных технических систем с использованием априорной информации / А.В. Арканов, В.И. Лобейко, А.В. Старусев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2012. – №2 – С. 94 – 103.
5. Производство композиционных материалов на основе метода определения оптимальных размеров частиц: Отчет по ГК П416 от 12 мая 2010 / Н.К. Юрков, В.Г. Недорезов, К.И. Домкин, и др. – Москва: ГОУ ВПО «РГУИТП», 2011. – 130 с.
6. Домкин К.И. Изделия электронной техники и нанотехнологии / Домкин К.И., Каминская Т.П. // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. – 2010. – № 1. – С. 37 – 39.
7. Недорезов В.Г., Подшибякин С.В., Каминская Т.П., Сабаев А.А., Кичигина И.Н. Исследование и разработка самовосстанавливающихся предохранителей на фазовом переходе. // Труды международной конференции «Материалы, изделия и технологии пассивной электроники». – Пенза – 18 – 21.09. 2007 – С. 83 – 90.

8. Полимерные композиционные материалы: научное издание / Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. – Долгопрудный: Изд. «Интеллект», 2010. – 352 с.
9. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 99 с.
10. Low resistivity PTC composition // Patent USA. – № 114433 А.
11. Cardinaletal, SA. Devices comprising conductive polymer / S. Cardinaletal // Patent USA. – № 4314230.
12. Polymer PTC devices capable of returning to its initial resistance after over current protection /J. Fuller [et al.] // Patent USA. – № 20050001207.
13. Fererra M. et. all. Influence of the electrical field applied during thermal cycling on the conductivity of LLDPE/CNT composites. – Physica E 37 (2007). – P. 66 – 71.
14. S.H. Foulger Reduced Percolation Threshold of immiscible conductive blends. // J. Polymer Science. – 1999. – vol .39. – P. 1899 – 1910.
15. D.H. McQueen, K.M. Jager, M. Peliskova Multiple threshold percolation in polymer/filler composites // J. Phys. D. – 2004. – vol. 37. – P. 2160 – 2169.
16. K.M. Jager, D.H. McQueen. Ac conductance and capacitance of carbon black polymer composites during thermal cycling and isothermal annealing // J. Phys. D. – 2002. – vol. 35. – P. 1068 – 1075.
17. Алферов Ж.И. Россия нуждается в своих нанотехнологиях / Ж.И. Алферов // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, № 11,12. – С. 8 – 12.
18. Андрюшин Е.А. Сила нанотехнологий. Наука и бизнес / Е.А. Андрюшин. – М.: Фонд «Успехи физики», 2007. – 160 с.
19. Крушенко Г.Г. История, состояние и перспективы развития нанотехнологий (Nana curriculumvitae) / Г.Г. Крушенко // Нанотехника. – 2006. – № 4(8). – С. 16 – 22.
20. D.S. McLachlan, M.B. Heaney. Complex ac conductivity of a carbon black composite as a function of frequency, composition and temperature.// Phys. Rev. – 1999. – vol. 60. – P. 12746 – 51.

21. ТАКТИКА-2015: отчет о НИР/ Шумило А.В., Исхаков М.Ф., Домкин К.И. и др. – Пенза: ОАО «НПП «Рубин», 2014. – 107 с.
22. Попов В.В. Наномеханообработка. Возможности и перспективы / В.В. Попов, А.М. Салецкий // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №9,10. – С. 32 – 35.
23. Rahman F. Nanostructures in Electronics and Photonics / F/ Rahman // Pan Stanford Publishing. – 2008. – 302 p.
24. Раков Э.Г. Состояние производства углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №9, 10. – С. 89 – 94.
25. Fu S. Y., Feng X. O., Lauke B., and Mai Y. W., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites // Composites B. – Vol. 39. – 2008. – P. 933 – 961.
26. Mapkar J. A., Belashi A., Berhan L. M., and Coleman M. R., Mechanical and electrical properties of high loading functional carbon nanofiber sheets, submitted to Composite Science and Technology, 2011.
27. Sun Y., Bao H. D., and Guo, Z. X., and Yu J., Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites // Macromolecules. – Vol. 42. – 2009. – P. 459 – 463.
28. Xing H, Sun, L., Song G., Gou J., and Hao Y, M., Surface coating of carbon nanofibers / nanotubes by electrode position for multifunctionalization // Nanotechnology. – Vol. 19 – 2008.
29. G. Boiteux, Ye.P. Mamunya, E.V. Lebedev, C. Boullanger, A. Adamczewski, P. Cassagnau, G. Seytre. / Synthetic Metals. – 2007. – 157(24). – P. 1071 – 1073.
30. McGrattan K., Forney G. P., Floyd, J. F., Hostikka, S., and Prasad, K., Fire Dynamics Simulator (Version 5) – User's Guide, NIST 1019-5, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2010.

31. Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K. & Galiotis, C. (2010). Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. // *Progr. Polym. Sci.* – Vol. 35, No 3. – P. 357 – 401.
32. С.В. Подшибякин Композиционные керметные резистивные, проводниковые и защитные материалы для толсто пленочных резисторов // *Электронная промышленность.* – 2008. – № 4. – С. 46 – 56.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика ч. I М.: «Наука», 1976. – 584 с.
34. Горин Ю. Указатель применения физических эффектов и явлений / Ю. Горин // *Наука и техника.* – 1981 – 1982.
35. Домкин К.И. Самовосстанавливающиеся предохранители для автомобильной электроники / К.И. Домкин, Т.П. Каминская // *Журнал «Электронные компоненты».* – 2008. – №5. – С. 80 – 82.
36. Тагер А.А. Физико–химия полимеров. М.: «Химия», 2е изд., 1983. – 545 с.
37. К.И. Домкин. Разработка самовосстанавливающихся предохранителей для защиты электрических цепей вычислительной техники / Домкин К.И., Недорезов В.Г. // *Вестник АГТУ. Сер.: Управление, вычислительная техника и информатика.* – 2011. – № 2. – С. 90 – 96.
38. Blaiszik, B.J., et al., Self-Healing Polymers and Composites. *The Annual Review of Materials Research.* – 2010. – P. 33.
39. Rajesh I.; Ahuja T. & Kumar D. (2009). Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications // *Sensors and Actuators.* – Vol. B136. – P. 275 – 286.
40. J.A. Thomas, R.M. Iutzi, A.J.H. McGaughey, Thermal conductivity and phonon transport in empty and water-filled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B* 81 (2010) 045413.
41. C. W. Nan, Y. Shen and Jing Ma. Physical properties of composites near percolation // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2010. – 40: 3.1 – 3.21.

42. Serra N. Epoxy–graphite resistive composites: formulation, characterization and applications // PhD thesis. – Ecole Polytechnique Federale de Lausanne; 2012.
43. A.M. Marconnet, N. Yamamoto, M.A. Panzer, B.L. Wardle, K.E. Goodson, Thermal conduction in aligned carbon nanotube–polymer nanocomposites with high packing density, *ACS Nano* 5 (2011) 4818.
44. Kaveh, A., *Advances in Thermal Interface Materials (TIMs)*. Qpedia, 2011. V(III).
45. Marcos-Gomez D., Ching-Lloyd J., Elizalde M.R., Clegg W.J., Molina-Aldareguia J.M. Predicting the thermal conductivity of composite materials with imperfect interfaces // *Compos. Sci. Technol.* – 2010. – 70(16): – P. 2276 – 2283.
46. Leidi T., Scocchi G., Grossi L., Pusterla S., D’Angelo C., Thiran J.-P., et al. Computing effective properties of random heterogeneous materials on heterogeneous parallel processors // *Comput. Phys. Commun.* – 2012. – 183(11). – P. 2424 – 2433.
47. Gu, P & Chen, W., Influence of thermal distortion to compression failure of polymer matrix panels in fire // *Composite Structures.* – 2012. – 94. – P. 2174 – 2180.
48. Вайнштейн Э.Ф. Определение температуростойкости резин на основе равновесной термодинамики // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2014. – № 4.– С. 45 – 50.
49. Effective Medium Theory of Nano dielectrics for embedded Energy Storage Capacitors, R. Bikky, N. Badi, A. Bensaoula // *COMCOL Conference 2010 Boston, Newton, MA – October 7 – 9. – 2010.*
50. Anke Krueger, Ed. *Carbon Materials and Nanotechnology.* 2010 WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
51. Северцев Н.А. Моделирование безопасности функционирования динамических систем / Северцев Н.А., Бецков А.В. // М.: ТЕИС, 2015. – 328 с.

52. Т.П. Каминская. Новые разработки. Самовосстанавливающиеся предохранители на фазовом переходе. / Каминская Т.П., Недорезов В.Г. // Электронная промышленность. – 2008. – № 4. – С. 57 – 61.
53. Способ обработки полиэтилена / Коршунов А.Б., Зезин Ю.П., Кустиков О.Т., Гаськов А.М., Голубцов И.В., Шестериков С.А. // Патент на изобретение RUS 2127742.
54. Способ обработки полимерных материалов / Коршунов А.Б., Зезин Ю.П., Кустиков О.Т., Гаськов А.М., Голубцов И.В., Шестериков С.А. // Патент на изобретение RUS 2128194.
55. Perrier O, Rocle D, Delacourt G, Galiano H, Mazabraud P, Descarsin D. Method for preparing an electrically conducting article // US Patent Application 20120038079; 2012.
56. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties. Edited by Vikos Mittol. 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
57. Аверин И.А. Управляемый синтез гетерогенных систем: получение и свойства: монография / И.А. Аверин. – Пенза: Изд-во Пенз. Гос. Ун-та, 2006. – 316 с.
58. Hager, M.D., et al., Self-Healing Materials // Advanced Materials. – 2010. – 22(47). – P. 5424 – 5430.
59. Mittal, V. (Ed.). Polymer nanotube composites. Synthesis, properties, and applications. Wiley & Scrivener Publishing, (2010) ISBN 978-0-470-62592-7, New Jersey & Massachusetts.
60. De Focatiis D. S. A., Hull D., Sanchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications // *Plastics, Rubber and Composites*. – 2012. – V. 41. No. 7. – P. 301 – 309.
61. Grossiord, N.; Wouters, M.E.L.; Miltner, H.E.; Lu, K.; Loos, J.; Van Mele, B. Koning, C.E. Isotactic polypropylene/carbon nanotube composites prepared by latex technology: Electrical conductivity study. // *Europ. Polym. J.* – 2010. – Vol. 46. – P. 1833 – 1843.



62. Ambrosetti G. On the insulator-conductor transition in polymer nanocomposites // PhD thesis. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne ; 2010.
63. Moreno Belle, C., Literature research: Self-healing on micro- and optoelectronic interface materials with conductive properties. 2012.
64. Han C., Gu A., Liang G., Yuan L. Carbon nanotubes/cyanate ester composites with low percolation threshold, high dielectric constant and outstanding thermal property // *Composites*. – 2010. – 41. – P. 1321 – 1328.
65. D. Cai, M. Song. Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite // *Carbon*. – 2008. – 46. – P. 2107 – 2112.
66. Pasparakis, G. and M. Vamvakaki, Multiresponsive polymers: nano-sized assemblies, stimulisensitive gels and smart surfaces // *Polymer Chemistry*. – 2011. – 2(6). – P. 1234 – 1248.
67. Du, J.; Zhao, L.; Zeng, Y.; Zhang, L.; Li, F.; Liu, P. & Liu, C. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon*. – 2011. – Vol. 49, No 4. – P. 1094 – 1100.
68. Ambrosetti G, Balberg I, Grimaldi C. Percolation-to-hopping crossover in conductor–insulator composites // *Phys. Rev. B*. – 2010. – 82(13).
69. Ambrosetti G, Grimaldi C, Balberg I, Maeder T, Danani A, Ryser P. Solution of the tunneling-percolation problem in the nanocomposite regime // *Phys. Rev. B*. – 2010. – 81(15).
70. Švorčík V., Kolářová K., Slepíčka P., Macková A., Novotná M., Hnatowicz V. Modification of Surface Properties of High and Low Density Polyethylene by Ar Plasma Discharge. // *Polym. degr. stab.* – 2006. – 91. – P. 1219 – 1225.
71. *Composites and Their Properties*, Edited by Ning Hu 515 P. ISBN 978-953-51-0711-8.

72. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010 – 69 с.

73. Бородулин А.С. Полиэфирные связующие для производства изделий из полимерных композиционных материалов методами прессования // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 10. – С. 53 – 55.

74. Домкин К.И. Современные методы анализа гранулометрического состава порошков / Каминская Т.П., Домкин К.И // Журнал РАН «Перспективные материалы». Специальный выпуск (6) часть 1, декабрь 2008. – Интерконтакт Наука. – С. 237 – 240.

75. Домкин К.И. Физические основы гранулометрического анализа частиц с помощью прибора «ANALYSETTE 22» СОМПАСТ // Надежность и качество: тр. междунар. симп. – Пенза : ИИЦ ПГУ. – 2007. – Т. 2. – С. 63 – 64.

76. Домкин К.И. Моделирование процесса сухого измельчения порошковых материалов / К.И. Домкин, Н.К. Юрков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – №1(21). – С. 131 –138.

77. Домкин К.И. Дисперсионный анализ частиц методом лазерной дифракции на приборе «ANALYSETTE 22» // Ломоносов–2010: тр. междунар. конф. Секция «Физика» – М.: ИИЦ МГУ им. М.В Ломоносова. – 2010. – Т. 2. – С. 126 – 127.

78. Домкин К.И. Гранулометрическое распределение порошков стекол для толсто пленочной и чип-технологии // Надежность и качество: тр. междунар. симп. – Пенза: ИИЦ ПГУ. – 2011. – Т. 2. – С. 148 – 150.

79. Электронный учебник: Ультрадисперсные (нано-) порошки: получение, анализ, свойства: Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 17497/Домкин К.И. заявл. 14.10.2011.

80. Алгоритм и программа «Гранулометрический анализ микро- и нанодисперсных порошков»: Свидетельство о регистрации электронного ресурса № 18720/ Домкин К.И., Трусов В.А., Затылкин А.В. заявл. 27.11.2012.

81. Каминская Т.П. Исследование гранулометрического распределения порошков стекла для толсто пленочной технологии с применением лазерной дифракции на приборе «ANALYSETTE 22» COMPACT / Т.П. Каминская, С.В. Подшибякин, К.И. Домкин // Надежность и качество: тр. Междунар. симп. – 2007. – Т. 2. – С. 69 – 70.

82. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применения / под. Ред. У. Жу, Ж.Л. Уанга; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория базовых знаний, 2013. – 582 с.

83. J.F. Feller, I. Linossier, G. Levesque. Conductive polymer composites. // Polym. Adv. Technol. – 2002. – 13. – P. 714 – 724.

84. N. Grossiord et al. High-conductivity polymer nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers //Adv. Funct. Mater. – 2008. – 18. – P. 3226 – 3234.

85. Домкин К.И. Методология управления технологическим процессом получения СВП с заданными электротехническими параметрами / К.И. Домкин, А.В. Затылкин, Н.К. Юрков // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2015. – №2 (30). – С. 161 – 172.

86. Каминская Т.П. Сшивка полимерно-углеродных композитов для самовосстанавливающихся предохранителей / Каминская Т.П., Подшибякин С.В. // Труды международного симпозиума Надежность и качество. – 2008. – Т. 2. – С. 143 – 144.

87. Кабанов В.Я. Радиационная химия полимеров / В.Я. Кабанов, В.И. Фельдман, Б.Г. Ершов, А.П. Поликарпов, Д.П. Кирюхин, П.Ю. Апель // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, №1. – С. 5 – 21.

88. Иванов, В.С. Радиационная химия полимеров / В.С. Иванов. Л.: Химия, 1988. – 320 с.

89. Yoshie, N., et al., Thermo-responsive mending of polymers crosslinked by thermally reversible covalent bond: Polymers from bisfuranic terminated poly(ethylene adipate) and trismaleimide // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – 95(5). – P. 826 – 829.

90. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты / А.К. Пикаев. М.: Наука, 1987. – 448 с.

91. Домкин К.И. Влияние сшивки на электрофизические свойства самовосстанавливающихся предохранителей // *Ломоносов – 2011: тр. междунар. конф. Секция «Физика»* – М.: ИИЦ МГУ им. М.В Ломоносова. – 2011. Т. 2. – С. 70 – 71.

92. Домкин К.И. Полимерные композиционные материалы на основе проводящих нанопорошков углерода для самовосстанавливающихся предохранителей / К.И. Домкин, В.Г. Недорезов, Н.К. Юрков. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2012. – 128 с.

93. Марков В.А. Влияние деформирования на электрическое сопротивление композитов на основе полиэтилена и технического углерода / В.А. Марков, Л.Б. Кандрын // *Конструкции из композиционных материалов*. – №4. – 2013. – С. 40 – 44.

94. Плескачевский, Ю.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. / Ю.М. Плескачевский, В.В. Смирнов, В.М. Макаренко. Мн.: Наука и техника, 1991. – 190 с.

95. Методика функционального моделирования РД IDEF0-2000. Госстандарт России. М.: 2000.

96. Mamunya, Ye.; Boudenne, A.; Lebovka, N.; Ibos, L.; Candau, Y. & Lisunova, M. Electrical and thermophysical behaviour of PVC–MWCNT nanocomposites. // *Compos. Sci. Techn.* – 2008. – Vol. 68. – P. 1981 – 1988.

97. Mamunya E.P. Effect of geometric parameters of the framework formed by a dispersed filler on properties of filled polymer systems / Mamunya E.P., Davidenko V.V., Lebedev E.V. // *Colloid Journal*. – 1990. – V. 52. № 1. – P. 123 – 128.

98. Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // *Europ. Polym. J.* – 2002. – 38. – P. – 1887 – 1897.
99. Ye. Mamunya, M. Zanoaga, V. Myshak, F. Tanasa, E. Lebedev, C. Grigoras, V. Semynog. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – 101. – P.1700 – 1710.
100. Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, H. Zois, L. Apekis, A.A. Snarskii, K.V. Slipchenko // *Polym. & Polym. Comp.* – 2002. – 10. – P. – 219 – 228.
101. Ye. Mamunya, Yu. Musychenko, P. Pissis, E.V. Lebedev. // *Shut. Polym. Eng. Sci.* – 2002. – 42. – P. 90 – 106.
102. Зерщиков К.Ю. Влияние размеров, формы и содержания наполнителей на структуру дисперсно-наполненных фторопластовых композиционных материалов / К.Ю. Зерщиков, Ю.В. Семенов // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2014. – №2. – С. 55 – 59.
103. Каминская Т.П. Физико-химические исследования полимер-углеродных нанодисперсных композиций / Т.П. Каминская, А.М. Гаськов, С.В. Подшибякин, М.Н. Румянцева, К.И. Домкин. // *Перспективные материалы. Специальный выпуск (6) часть 2, декабрь 2008. М.* – Интерконтакт Наука. – С. 200 – 202.
104. Yihu Song et.al. Reversible nonlinear conduction in high-density polyethylene/acetylene carbon black composites at various ambient temperatures. // *J. Polymer Sci.* – 2004. – vol. 42. – P. 1212 – 1217.
105. Домкин К.И. Информационная технология прогнозирования выходных параметров СВП на основе двухуровневой макро модели полимер-углеродных систем. // *Надежность и качество сложных систем.* – 2014. – №4(8). – С. 93 – 97.
106. Багров Д. Атомно-силовая микроскопия полимерных материалов / Багров Д., Яминский И. // *Наноиндустрия.* – 2008. – № 5. – С. 32 – 36.
107. Каминская Т. П. Атомно-силовая микроскопия для электроники / Т.П. Каминская // *Производство электроники.* – 2010. – № 6. – С. 37 – 39.

108. Домкин К.И. Исследование структуры полимерно-углеродного композита методом атомно-силовой микроскопии / Домкин К.И., Каминская Т.П. // Журнал РАН «Перспективные материалы». Специальный выпуск (11), апрель 2011 . – Интерконтакт Наука. – С. 164 – 168.

109. Домкин К.И. Исследование морфологии частиц различных форм углерода для полимер-углеродных композиций методом атомно-силовой микроскопии / Т.П. Каминская, В.В. Попов, М.А. Степович, К.И. Домкин // Сборник тезисов докладов XXV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЕМ–2014). – 2 – 6 июня 2014 г., Черноголовка, 2014. – С. 302 – 303.

110. Программный модуль прогнозирования электрических параметров электрорадиоизделий с полимерно-углеродными гетерогенными структурами: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015617917 / Домкин К.И., Затылкин А.В., Юрков Н.К. заявл. 04.06. 2015.

111. Курганов А.В.. Методика Особенности выбора оптимальных технологических решений для создания специального полимерного композита / А.В. Курганов, К.И. Домкин, А.И Долотин, В.А. Трусов, С.И. Торгашин // XXI век: итоги прошлого, проблемы настоящего. – 2014. – №1(03). – С. 122 – 128.

112. Домкин К.И. Оптимизация разработки керметных резисторов с помощью моделирования. / К.И. Домкин, В.Г. Недорезов // Надежность и качество сложных систем. – 2013. – №1. – С. 64 – 68.

113. Аверин И.А. Управление составом многокомпонентных систем / И.А. Аверин, Р.М. Печерская // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Сер. Естественные науки. – 2006. – №6. – С. 5 – 11.

114. Воронов А.П. Проблемы метрологического обеспечения контроля качества электроизоляции / Воронов А.П., Кострикина И.А., Подшибякин С.В. // Мир измерений. – 2010. – № 10. – С. 47 – 50.

Приложение А  
Акты внедрения

«УТВЕРЖДАЮ»  
Заместитель генерального  
директора ОАО «НПП «Рубин»

А.С. Цофин  
«17» \_\_\_\_\_ 2015 г.  


### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов исследований, полученных в диссертационной работе Домкина Кирилла Ивановича, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Комиссия в составе:

председателя - к.т.н., доцента Ганина А.А. - заместителя начальника  
отделения НТЦ-2;

членов:

- к.т.н., доцента Исхакова М.Ф. - начальника отдела НТЦ-2;
- к.т.н. Шуило А.В. - начальника сектора НТЦ-2.

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Домкина Кирилла Ивановича, выполненной на тему «Технология производства самовосстанавливающихся предохранителей с высоким позисторным эффектом на основе полимерных материалов», внедрены в ОАО «НПП «Рубин» при выполнении НИР «Тактика 2015» в виде:

1. Методика прогнозирования номинального сопротивления СВП с использованием технологий атомно-силовой микроскопии, отличающаяся учетом структуры системных связей полимерно-углеродных материалов на этапе производства, позволяющая оценить эффективность проектируемых СВП.

2. Методика модификации структуры полимерно-углеродных материалов СВП, отличающаяся применением гамма-излучения, что позволило повысить порог перколяции (позисторный эффект).



3. Технология создания СВП, построенная на основе анализа двухуровневой макромодели полимерно-углеродных систем, позволяющая обеспечить необходимую повторяемость выходных параметров изделий.

Использование указанных результатов позволило:

- увеличить позисторный эффект гетероструктур на новых составах полимерно-углеродных композициях на основе полиэтилена ПНДМА и углерода П267Э;


- подбирать рецептуру для полимерно-углеродных систем проектируемых самовосстанавливающихся гетероструктур по заданным выходным параметрам.

Председатель комиссии



Ганин А. А.

Члены комиссии



Исхаков М. Ф.

Шумило А. В.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по НР и ИД

ФГБОУ ВПО «Пензенский

государственный университет»

д.т.н., профессор

И.И. Артемов



### АКТ

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОМИССИИ О РЕАЛИЗАЦИИ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ И ВЫВОДОВ ДИССЕРТАЦИИ

Домкина Кирилла Ивановича,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

г. Пенза

«22» июня 2015 г.

Комиссия в составе д.т.н., профессора, зав. каф. «КиПРА» Юркова Н.К., к.т.н., доцента Трусова В.А., к.т.н., доцента каф. «КиПРА» Затылкина А.В. составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Домкина Кирилла Ивановича выполненной на тему «Технология производства самовосстанавливающихся предохранителей с высоким позисторным эффектом на основе полимерных материалов» и представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, внедрены в учебный процесс кафедры «Конструирование и производство радиоаппаратуры» ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет».

Полученные автором научные результаты:

1. Методика прогнозирования номинального сопротивления самовосстанавливающихся предохранителей с использованием технологий атомно-силовой микроскопии, отличающаяся учетом структуры системных связей полимерно-углеродных материалов на этапе производства, позволяющая оценить эффективность проектируемых самовосстанавливающихся предохранителей.

2. Технология создания самовосстанавливающихся предохранителей, построенная на основе анализа двухуровневой макромодели полимерно-углеродных систем, позволяющая обеспечить необходимую повторяемость выходных параметров изделий.

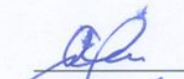
Научные результаты внедрены в учебный процесс кафедры «КиПРА» при проведении лекционных и практических занятий по дисциплине «Технология производства электронных средств». Внедрение полученных автором результатов научных исследований позволило повысить качество учебного процесса.


д.т.н., профессор

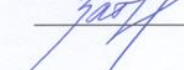
зав. каф. «КиПРА»

к.т.н., доцент

к.т.н., доцент каф. «КиПРА»

  
\_\_\_\_\_  
Н.К. Юрков

  
\_\_\_\_\_  
В.А. Трусов

  
\_\_\_\_\_  
А.В. Затылкин

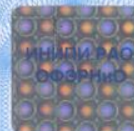
Приложение Б  
Свидетельства о государственной регистрации результатов  
интеллектуальной деятельности



ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ФОНД ЭЛЕКТРОННЫХ РЕСУРСОВ "НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ"

## СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО РЕСУРСА

№ 18720



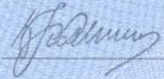
Настоящее свидетельство выдано на электронный ресурс, отвечающий требованиям новизны и приоритетности:


**Алгоритм и программа «Гранулометрический анализ микро- и нанодисперсных порошков»**

Дата регистрации: 27 ноября 2012 года

Авторы: Домкин К.И., Трусов В.А., Затылкин А.В.

Организация-разработчик: ФГБОУ ВПО Пензенский государственный университет

Директор ИНИПИ РАО,  
академик РАО, д.ю.н., проф.  В.Е. Усанов

Руководитель ОФЭРНиО, почетный  
работник науки и техники РФ  А.И. Галкина

Дата выдачи 27.11.2012





ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ  
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ И МОНИТОРИНГА  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ФОНД ЭЛЕКТРОННЫХ РЕСУРСОВ "НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ"

## СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО РЕСУРСА

№ 17497



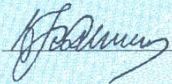
Настоящее свидетельство выдано на электронный ресурс, отвечающий требованиям новизны и приоритетности:


**Электронный учебник: Ультрадисперсные (нано-) порошки: получение, анализ, свойства**

Дата регистрации: 14 октября 2011 года

Автор: Домкин К.И.

Организация-разработчик: ГОУ ВПО Пензенский государственный университет

Директор ИНИМ РАО,  
академик РАО, д.ю.н., проф.  В.Е. Усанов

Руководитель ОФЭРНиО, почетный  
работник науки и техники РФ  А.И. Галкина

Дата выдачи 18.10.2011



# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2015617917**

**Программный модуль прогнозирования электрических параметров электрорадиоизделий с полимерно-углеродными гетерогенными структурами**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пензенский государственный университет» (ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет»)* (RU)

Авторы: *Домкин Кирилл Иванович (RU), Затылкин Александр Валентинович (RU), Юрков Николай Кондратьевич (RU)*

Заявка № **2015614753**

Дата поступления **04 июня 2015 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **24 июля 2015 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*

