

## ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРООБОГРЕВАТЕЛИ ДЛЯ АПК

А.Б. Дорош, Т.М. Халина

*Решена задача направленного проектирования энергоэффективных дисперснонаполненных полимерных материалов с наноструктурным наполнителем в виде технического углерода на основе определения параметров структурно-ориентированной модели с нахождением количественных и качественных характеристик комплексными методами оптической, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии.*

*Ключевые слова: дисперснонаполненный полимерный материал, энергоэффективный композиционный электрообогреватель, саморегулирование*

Проблема создания энергоэффективных технологий и технических средств локального обогрева в АПК при неуклонном росте цен на энергоносители приобретает в современных условиях особую актуальность. Выбор рациональной системы локального обогрева заданного объекта представляет собой сложную научно-техническую задачу, включающую составление энергетического баланса зоны обогрева, анализ условий и способов теплопереноса, используемых технических средств, технико-экономическое обоснование выбранного способа обогрева [1].

Недостаточно разработанным к настоящему времени является вопрос создания энергоэффективных технологий локального обогрева объектов на предприятиях АПК. В связи с этим предлагается использование систем поверхностно-распределенного обогрева на основе наноструктурных многоэлектродных композиционных электрообогревателей (МКЭ), обеспечивающих эффект саморегулирования. Резистивный слой МКЭ изготавливается на основе бутилкаучука БК 1675 с наполнителем в виде технического углерода (ТУ) промышленных марок.

Работа МКЭ в технологическом режиме саморегулирования позволяет регулировать расход электроэнергии на локальный подогрев, например: зернового материала, обогрев молодняка животных, в зависимости от условий теплообмена. Принцип действия саморегулируемого МКЭ состоит в том, что теплоотдача в зоне контакта объектов обогрева с тепловыделяющей поверхностью МКЭ снижается, что приводит к увеличению температуры и увеличению удельной электропроводности МКЭ, что сопровождается дополнительным увеличением мощности и установлением необходимой температуры обогрева [2]. Для реализации режима само-

регулирования электропроводящий слой МКЭ должен обладать отрицательным температурным коэффициентом  $\alpha_r$ .

Вследствие того, что процесс регулирования происходит за счет самоорганизации структуры электропроводящего слоя МКЭ с изменением условий теплообмена, отпадает необходимость в дополнительных элементах автоматики и линий связи для регулирования температуры. Зависимость удельной электропроводности  $\gamma$  резистивного слоя МКЭ, изготовленных в соответствии с [2], от температуры  $T$  представлена на Рисунке 1.

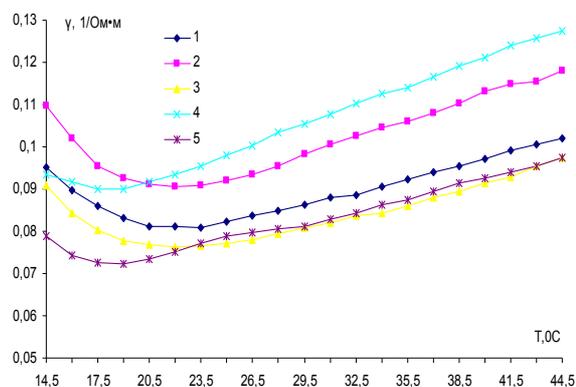


Рисунок 1 - Зависимости удельной электропроводности резистивного слоя партии образцов МКЭ от температуры

Значения температурных коэффициентов  $\alpha_r$  образцов МКЭ сведены в таблицу 1.

Характер приведенных зависимостей  $\gamma=f(T)$  после выхода на рабочий режим (рисунок 1) свидетельствует об отрицательном температурном коэффициенте  $\alpha_r$ , присущем полимерным полупроводниковым материалам и показывает, что электропроводность слабонаполненных полимеров осуществляется по схеме проводник - диэлектрик -

проводник, перенос зарядов осуществляется туннелированием.

Это обстоятельство и делает возможным работу МКЭ в энергоэффективном режиме саморегулирования. Установлено, что характер зависимости  $\gamma = f(T)$  аналогичен для образцов всей партии [1, 2].

Таблица 1 - Значения температурных коэффициентов  $\alpha_r$ , образцов МКЭ

T, °C	$\alpha_r$ , град <sup>-1</sup>				
	1	2	3	4	5
14,50	0,09	0,11	0,11	0,03	0,09
16,00	0,07	0,10	0,08	0,03	0,04
17,50	0,05	0,04	0,05	0,00	0,01
19,00	0,03	0,03	0,02	-0,03	-0,02
20,50	0,00	0,01	0,01	-0,03	-0,04
22,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,03	-0,03
23,50	-0,02	-0,02	-0,01	-0,04	-0,03
25,00	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02
26,50	-0,02	-0,03	-0,03	-0,04	-0,02
28,00	-0,03	-0,04	-0,03	-0,03	-0,01
29,50	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03	-0,03
31,00	-0,01	-0,03	-0,03	-0,04	-0,03
32,50	-0,03	-0,03	-0,01	-0,03	-0,03
34,00	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	-0,02
35,50	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
37,00	-0,02	-0,03	-0,02	-0,03	-0,03
38,50	-0,03	-0,04	-0,03	-0,03	-0,02
40,00	-0,03	-0,02	-0,03	-0,03	-0,02
41,50	-0,02	-0,01	-0,04	-0,02	-0,02
43,00	-0,02	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03
44,50	-0,02	-0,03	-0,03	-0,02	-0,03

Таким образом, направленным изменением композиции электропроводящего слоя МКЭ и параметров технологического режима его изготовления могут быть получены электрообогреватели МКЭ с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления  $\alpha_r$  без потери необходимых эксплуатационных и электрофизических характеристик.

С этой целью был произведен ряд экспериментов и испытаний, в том числе для выявления мероприятий, которые позволили бы повысить качество и расширить область применения выпускаемых МКЭ, обеспечивающих стабильные удельные объемные сопротивления, химическую и биологическую инертность, высокие диэлектрические характеристики, устойчивость к электрохимической коррозии.

Необходимость обеспечения вышеуказанных свойств потребовала решения задач оценки организации наноструктур электропроводящего наполнителя в бутылкаучуковой матрице с нахождением количественных и качественных характеристик, формирования и управления свойствами КМ.

В связи с тем, что размеры частиц промышленных марок технического углерода, применяемых для изготовления МКЭ, составляют 29÷100 нм, указанные исследования проводились комплексными микроскопическими методами на нескольких масштабных уровнях, включая методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Методами дифракционной электронной микроскопии проведены исследования частиц исходных порошков ТУ и образцов вулканизатов электропроводящего слоя МКЭ с ТУ марок №220, 330 на просвечивающем электронном дифракционном микроскопе ЭМ-125, а исследование толстых срезов образцов полимеров проводилось методом экстрактивных угольных реплик [2-4].

Фазовый анализ КМ, проведенный путем идентификации микроэлектроннограмм, показал, что основной фазой, экстрагированной методом реплик, является ТУ, сгруппированный в первичные и вторичные агрегаты или структуры. В большинстве случаев частицы ТУ в образцах имеют гексагональные кристаллические решетки (рисунок 2, а), в отдельных случаях - кубические (рисунок 2, в).

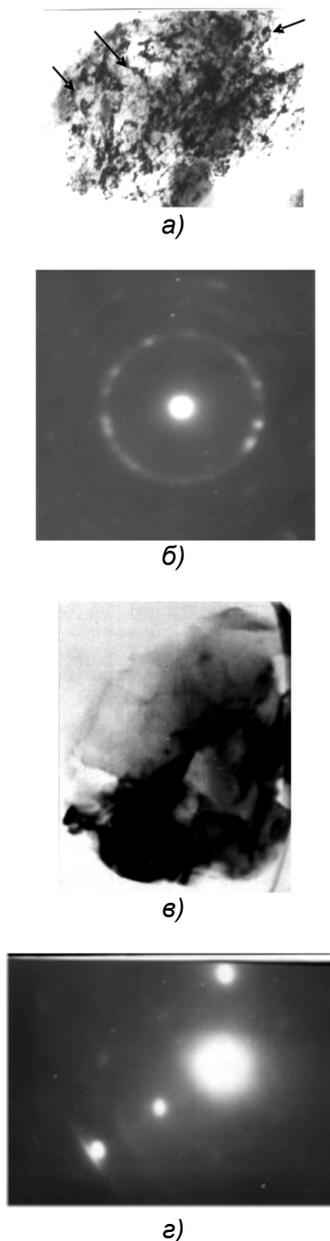
На рисунке 2 представлены изображения полученные методом угольных реплик, где: а, в, – светлопольные изображения; б, г, – микроэлектроннограммы к а, в соответственно. На а,б представлены частицы ТУ с гексагональной (г.ц.к.) кристаллической решеткой, на в, г – с кубической (о.ц.к.) кристаллической решеткой.

Следует отметить, что частицы ТУ с гексагональной кристаллической решеткой имеют нанокристаллическое строение, о чем также свидетельствует характерное кольцевое строение микроэлектроннограммы (рисунок 2, б). Стрелками указаны кристаллиты ТУ, средние размеры которых составляют 20÷25нм (суб-микроуровень). Частицы ТУ с кубической кристаллической решеткой представляют собой крупнокристаллические образования, средние размеры кристаллитов которых составляет 0,4÷0,5 мкм (рисунок 2, в). На микроэлектроннограмме, полученной с такой частицы, наблюдаются отдельно расположенные точечные рефлексии, принадлежащие кри-

## ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРООБОГРЕВАТЕЛИ ДЛЯ АПК

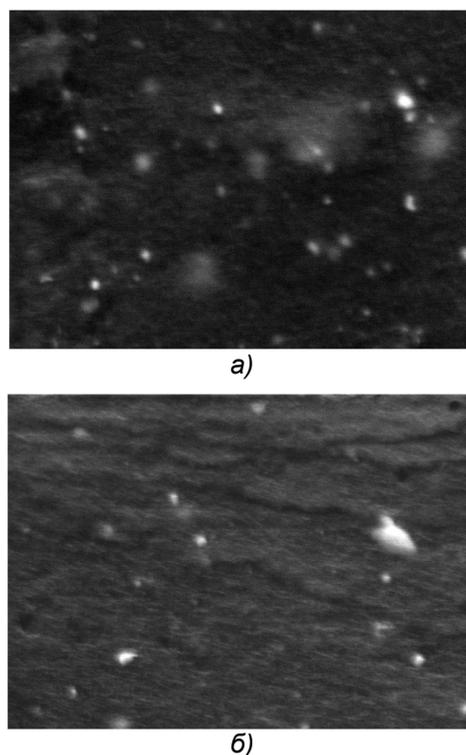
сталлической решетке данной фазы (рисунок 2,г).

По данным оптической микроскопии размеры наблюдаемых частиц ТУ изменяются в диапазоне  $0,4 \div 100$  мкм, это свидетельствует о том, что исходные сферические частицы ТУ обычно группируются в образования, представляющие первичную структуру (агрегаты элементарных частиц). Ряд авторов [5, 6] полагает, что электропроводность полимерных материалов определяется размером и организацией этих агрегатов.



*Рисунок 2 – Электронно-микроскопическое изображение структуры частиц, присутствующих в исследуемых образцах.*

Анализ электронных микрофотографий (рисунок 3) позволил установить количественные и качественные характеристики структурных элементов электропроводящего слоя композиционного материала (рисунок 4), полученные результаты сведены в таблицу 2. Данные электронной просвечивающей микроскопии коррелируют с результатами растровой микроскопии (таблица 2).



*Рисунок 3 - Микрофотографии вулканизатов на основе бутилкаучука: а) - с содержанием 34-массовых долей ТУ №330 на 100 массовых долей полимера, б) - с содержанием 58 массовых долей ТУ №330 на 100 массовых долей полимера. Увеличение 5000 крат.*

На основе электронных микрофотографий установлено, что частицы ТУ имеют более высокую плотность распределения при концентрации 58 м.д. с образованием электропроводящих цепочек в виде пространственной сетчатой структуры, распределенной в бутилкаучуковой матрице. Проводящая сетчатая структура образуется и при концентрации ТУ  $30 \div 35$  м.д., но с увеличенными микрообъемами каучуковой фазы, попавшей в сквозные каналы проводимости (Рисунок 3,б; данные таблицы 2). Проведенная оценка структурообразования дисперсного наполнителя в полимерной матрице позволяет формировать КМ с заданными электро-, теплофизическими свойствами.

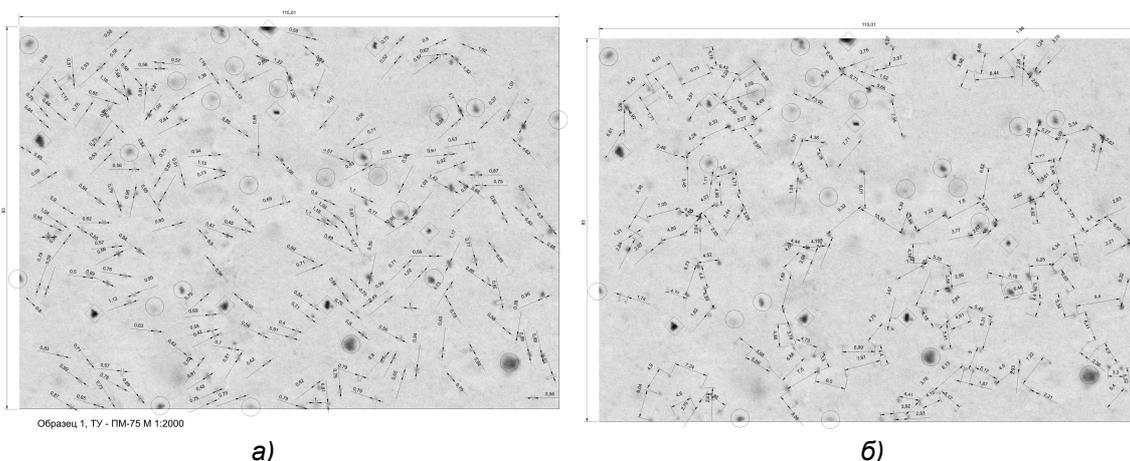


Рисунок 4 - Инвертированное электронно-микроскопическое изображение структуры образца ТУ N330 концентрацией 34.м.д. с данными для определения а) диаметров частиц б) расстояний между ними. Увеличение 2000 крат.

Таблица 2 – Типы частиц ТУ, их средние размеры, среднее расстояние между частицами для вулканизата на основе БК с ТУ №330 по результатам растровой и просвечивающей микроскопии

Метод исследования	Название уровня	Анизотропия, номер типа частиц, форма частиц	Среднее расстояние между частицами (мкм)	Средний размер частиц (мкм)
Растровая электронная микроскопия	Мезоуровень II	Изотропные, 1 тип, округлая форма	57,5	8,7
	Микроуровень	Анизотропные, 2 тип, эллиптическая форма	4,5	0,8
		Изотропные, 3 тип, плоская многогранная форма	3,84	0,75
Растровая и просвечивающая электронная микроскопия	Субмикроуровень	Прослойки, 4 тип, округлая форма	5 нм	38÷42нм

В связи с тем, что энергоэффективные наноструктурные полимеры на основе БК с содержанием 30÷35 м.д. ТУ обладают сниженными физико-механическими характеристиками по сравнению с высоконаполненными полимерами был проведен комплекс исследований по определению физико-механических показателей (ФМП) МКЭ, изготовленных по рецептуре и технологии [2].

Основные ФМП электрообогревателей определяются для вулканизатов резин (изоляционной ПРИ и электропроводной ПРЭ) следующим образом:

- Условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяются в соответствии с ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и измерения удлинения образца в момент разрыва.

- Твердость по Шору А определяется в соответствии с ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А. Сущность метода заключается в измерении сопротивления резины погружению в нее индентора.

- Пластичность - способность резиновой смеси изменять свою форму под действием деформационной нагрузки и сохранять свою форму после снятия нагрузки. Пластичность определяется на пластометре в соответствии с ГОСТ 415-75 Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластоэластических свойств на пластометре. Сущность метода заключается в сжатии образца между двумя плоскопараллельными плитами под воздействием нагрузки при заданной температуре и измерении высоты образца до приложения нагрузки, под нагрузкой и после снятия нагрузки и «отдыха».

ФМП вулканизатов ПРИ и ПРЭ, изготовленных в соответствии с рецептурой и технологией [2], сведены в таблицу 3 .

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
ЭЛЕКТРООБОГРЕВАТЕЛИ ДЛЯ АПК**

*Таблица 3 – Физико–механические показатели вулканизатов ПРИ и ПРЭ*

Смесь	Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	Твердость по Шору А, усл. ед., не менее	Пластичность, ед
ПРИ	8,0	500	50	0,30
Норма	≥8	≥500	≥50	0,30 +/-0,05
ПРЭ	9,0	450	50	0,30
Норма	≥9	≥300	≥50	0,30 +/-0,05

Таким образом, задача направленного проектирования энергоэффективных дисперсонаполненных полимерных материалов на основе бутилкаучука с наноструктурным наполнителем в виде технического углерода может быть успешно решена на основе определения параметров структурно-ориентированной модели электропроводного композиционного материала с нахождением количественных и качественных характеристик комплексными методами оптической, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Халина, Т.М. Разработка проектно-конструкторской документации для создания устройств и установок на основе многоэлектродных композиционных электрообогревателей: отчет о НИОКР / Т.М. Халина, М.В. Халин, А.Б. Дорош, М.Н. Строков, Е.И.Востриков, М.Ю. Зыбцев // ЭнергоЭффектТехнология - ГР № 02200953368, ГК № 5922р/6815. - Барнаул, 2009. - 178 с.

2. Пат. 2476033 РФ, МПК Н 05 В 3/28. Способ изготовления композиционного электрообогревателя / Т.М. Халина, М.В. Халин, А.Б. Дорош - № 2011136621/07; заявл. 02.09.2011; опубл. 20.02.2013, Бюл. №5. – 9 с.

3. Разработка энергоэффективных технологий обогрева и опытных образцов изделий на основе многоэлектродных композиционных электрообогревателей: отчет о НИОКР / Т.М. Халина, М.В. Халин, А.Б. Дорош, и др. // ЭнергоЭффектТехнология - ГР № 01201164482, ГК №8796р/6815. - Барнаул, 2012. - 123 с/

4.Халина, Т.М. Многоэлектродные системы низкотемпературных композиционных электрообогревателей для агропромышленного комплекса: дис... докт. техн. наук / Т.М. Халина. - Барнаул, 2005. - 445 с.

5. Гуль, В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции/ В.Е.Гуль, Л.З. Шенфиль/М.: Химия, 1984. – 240 с.

6. Bugress, K.A. Rubb / K.A, Bugress, C.E., Scott, W.M.Hesse/ World, 1971, v,164, N 2 p.48-53

**Дорош А.Б.** - ассистент кафедры «Электротехника и автоматизированный электропривод» АлтГТУ им. И.И. Ползунова  
E-mail: [temf@yandex.ru](mailto:temf@yandex.ru)  
Тел. (3852)290778

**Халина Т.М.** - д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Электротехника и автоматизированный электропривод» АлтГТУ им. И.И. Ползунова,  
E-mail: [temf@yandex.ru](mailto:temf@yandex.ru)  
Тел. (3852)290778