

На правах рукописи



Карпеев Андрей Александрович

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Ульяновск – 2023

Работа выполнена на кафедре экспериментальной и теоретической физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Научный руководитель: Зюзин Александр Михайлович,
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: Соловьев Владимир Гаевич,
доктор физико-математических наук, ФГКВОУ
ВО «Военная орденов Жукова и Ленина Красно-
знаменная академия связи имени Маршала Со-
ветского Союза С.М. Будённого» Министерства
обороны Российской Федерации, кафедра физи-
ки, профессор кафедры

Хатипов Сергей Амерзянович,
доктор физико-математических наук, ООО
«Научно-производственное предприятие
«АРФЛОН», генеральный директор

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное обра-
зовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегород-
ский государственный университет им. Н.И. Ло-
бачевского» Министерства науки и высшего об-
разования Российской Федерации

Защита состоится 16 февраля 2024 г. в «11» час. «30» мин. на заседании диссер-
тационного совета 24.2.422.01 на базе ФГБОУ ВО «Ульяновский государствен-
ный университет» по адресу: г. Ульяновск, ул. Набережная реки Свияги, д. 106,
корп. 1, ауд. 703.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Ульянов-
ского государственного университета и на сайте ВУЗа — <https://www.ulsu.ru>, с
авторефератом на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве
науки и высшего образования Российской Федерации
<https://vak.minobrnauki.gov.ru>

Отзыв на автореферат просим направлять по адресу: 432017, г. Ульяновск, ул.
Л. Толстого, д. 42, УлГУ, Отдел подготовки кадров высшей квалификации.

Автореферат разослан _____ 202__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Вострецова Любовь Николаевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Электропроводящие полимерные композиты представляют несомненный научный интерес и имеют обширную область практических применений. Такие материалы широко используются при изготовлении экранных оболочек силовых кабелей высокого напряжения, саморегулирующихся нагревательных элементов, устойчивых к воздействию агрессивных сред проводников заземления, оболочек электромагнитного экранирования, антистатических элементов, резисторов и ряде других. Большой интерес представляет изучение влияния материалов, используемых в качестве электропроводящих наполнителей, в частности, технического углерода (ТУ), а также других компонентов, их содержания и условий внесения на электрические и физико-механические свойства. В этой связи исследование механизмов электропроводности и специфики её температурных зависимостей в углеродосодержащих полимерных композитах представляется актуальной задачей.

Новые знания по механизмам влияния электронного состояния наполнителей, компонентного состава, а также сшивки полимерной матрицы на электрофизические характеристики композитов имеют важное значение для более глубокого понимания физических механизмов электропроводности и других характеристик полимерных композитов, наполненных техническим углеродом. Большой интерес представляет изучение динамики термостимулированных преобразований надмолекулярной структуры, происходящих в таких материалах и существенным образом влияющих на их электропроводность.

Важной представляется и задача изучения высокочастотных характеристик таких материалов, в частности, параметров резонансного поглощения энергии электромагнитного поля.

В основе особых термоэлектрических свойств полимерных композитов с ТУ, используемых в саморегулирующихся нагревательных элементах, лежит резкое повышение электрического сопротивления при приближении к температурам плавления полимерной матрицы – эффект повышенного положительного температурного коэффициента электрического сопротивления (ПТКС). Однако при более высоких температурах у подобных композитов наблюдается резкое падение электрического сопротивления – эффект отрицательного температурного коэффициента электрического сопротивления (ОТКС), который может привести к перегреву и выходу нагревательного элемента из строя. В связи с этим, представляется важным исследовать температурные зависимости электропроводности углеродсодержащих полимерных композитов.

Исследованиям физических свойств таких материалов посвящено большое количество работ как у нас в стране, так и за рубежом [1-3]. Однако, многие вопросы остаются недостаточно изученными. Мало изучено влияние температуры и пероксидной сшивки на электрофизические характеристики полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. Недостаточно исследовано влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линии резонансного поглощения СВЧ-поля, особенно с учетом специфики механиз-

мов проводимости таких материалов. В связи с выше изложенным, тема данной диссертационной работы представляется актуальной.

Целью данной работы являлось исследование влияния содержания технического углерода на электрофизические характеристики и основные параметры резонансного поглощения энергии электромагнитного поля в полимерных композитах на основе матрицы из этиленвинилацетата.

Решаемые в работе **задачи**:

1. Исследовать влияние содержания технического углерода в полимерных композитах на особенности резонансного поглощения энергии СВЧ-поля. Провести экспериментальную проверку корректности предложенной модели, позволяющей учитывать влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий резонансного поглощения.

2. Исследовать влияние содержания технического углерода и пероксидной сшивки на фазовый состав полимерных композитов.

3. Изучить зависимость вольт-амперных характеристик и механизмов проводимости от содержания технического углерода.

4. Исследовать влияние содержания технического углерода на электропроводность и характер ее температурной зависимости в композитах на основе матрицы из этиленвинилацетата.

Объект и предмет исследования.

Объектом исследования являлись полимерные композиты на основе матрицы из этиленвинилацетата (марки «СЭВИЛЕН») наполненные техническим углеродом марки «С40» производства «OMCARB». Предмет исследования – особенности влияния содержания технического углерода в составе композита на параметры резонансного поглощения энергии электромагнитного поля, электрофизические характеристики и их температурные зависимости.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Предложен подход учитывающий влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линии резонансного поглощения СВЧ-поля. Показано, что в веществах с заметной проводимостью удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта.

2. Обнаружено существование дополнительной, более высокотемпературной полимерной кристаллической фазы в композите на основе матрицы из этиленвинилацетата. Относительная доля указанной фазы прямо связана с содержанием технического углерода. Такой характер зависимости, а также данные рентгеноструктурного анализа свидетельствует о том, что частицы технического углерода инициируют зародышеобразование дополнительной полимерной кристаллической фазы.

3. Обнаружена ярко выраженная трансформация вольт-амперных характеристик композитов, происходящая при изменении концентрации ТУ. Показано, что при концентрациях технического углерода, соответствующих области перколяции, определяющим является вклад в проводимость обусловленный полевой эмиссией.

4. Установлено, что изменение содержания технического углерода существенным образом влияет на температурную зависимость проводимости компо-

зита, обладающую гистерезисом. Сшивка макромолекул матрицы приводит к N-образному характеру температурной зависимости удельного сопротивления, существенно уменьшает величину гистерезиса и обеспечивает более высокую термостабильность.

Практическая значимость работы:

1. Предложенный подход, учитывает влияние скин-эффекта и активных потерь в образце и позволяет достоверно определять концентрацию парамагнитных центров в полупроводящих веществах по спектру электронного парамагнитного резонанса.

2. Выявленные корреляции между температурными зависимостями удельного сопротивления и кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии могут быть использованы для анализа фазовых превращений в электропроводящих углеродсодержащих композитах по температурным зависимостям удельного сопротивления.

3. Обнаруженная специфика температурных зависимостей электропроводности полимерных композитов представляет интерес для разработки саморегулирующихся нагревательных элементов.

4. Разработанный высоковольтный электронный ключ, на который получен патент на изобретение, позволяет существенно расширить диапазон значений напряженностей электрического поля при изучении электрофизических характеристик материалов.

Основные положения, выносимые автором на защиту:

1. С увеличением содержания технического углерода в полимерном композите, происходит усиление зависимости удельной интенсивности линии резонансного поглощения СВЧ поля от объема исследуемого образца. Удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта и активных потерь.

2. Относительная доля дополнительной, более высокотемпературной кристаллической фазы в полимерном композите прямо связана с содержанием технического углерода, частицы которого инициируют зародышеобразование данной фазы.

3. Нелинейные вольт-амперные характеристики композитов с концентрациями ТУ, соответствующими области перколяции, связаны с вкладом в проводимость, обусловленным полевой эмиссией и с хорошей точностью описываются выражением Фаулера-Нордгейма. При больших концентрациях проводимость приобретает омический характер, связанный с образованием проводящей сетки из частиц ТУ и их агломератов.

4. Содержание технического углерода существенным образом влияет на температурную зависимость удельного сопротивления полимерного композита. Процесс кристаллизации полимерной матрицы композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц технического углерода, по сравнению с процессами, сопровождающими плавление.

Личный вклад автора.

Цель и задачи работы, а также основные теоретические положения разработаны совместно с научным руководителем доктором физ.-мат. наук, профессором А.М. Зюзиным. Экспериментальные и расчетные результаты получены автором самостоятельно. Анализ полученных результатов проведен вместе с научным руководителем.

Достоверность.

Результаты исследований, проведенных в работе, являются достоверными, поскольку получены с использованием корректных и проверенных методик на современном экспериментальном оборудовании, расчеты проведены с помощью апробированных методов и согласуются с экспериментальными результатами.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях: «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2019), «International Conference Magnetic Resonance: current state and future perspectives (EPR-75)» (Kazan, 2019), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2020), «International Conference Modern Development of Magnetic Resonance» (Kazan, 2020), «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2020), «XLVIII Огарёвские чтения» (Саранск, 2020), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2021), «Всероссийская с международным участием научная конференция L Огарёвские чтения» (Саранск, 2021), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2022), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2023).

Публикации.

Основные научные результаты по теме диссертации изложены в 19 работах, из них 5 статей опубликованы в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, включенных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата и доктора наук, 3 из которых опубликованы в изданиях, включенных в международную реферативную базу Scopus и WoS; 14 работ опубликованы в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций. Имеется 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы.

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение и список цитируемой литературы. Полный объем работы насчитывает 133 страницы, включая 46 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 170 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, определяется цель, ставятся задачи, формулируются научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В **главе 1** проведен анализ литературных данных. Рассмотрены механизмы и модели электропроводности полимерных композитов, влияние различных факторов на ее значения, а также проведен анализ результатов современных работ, посвященных исследованию электропроводящих полимерных композитов.

В **главе 2**, являющейся методической, описываются способы получения полимерных композитов и методы их исследования: электронный парамагнитный резонанс, ДСК, рентгеноструктурный анализ, измерения электрофизических параметров.

Для проведения экспериментов были изготовлены образцы композиционного материала, матрицей которого являлся этиленвинилацетат марки «СЭВИ-ЛЕН». В качестве электропроводящего наполнителя использовался ТУ «С40» производства «OMCARB», содержание (С) которого варьировалось от 5 до 35 массовых долей (%), что обеспечивало прохождение через область перколяции. Получение композитного материала производили путем смешивания в расплаве полимерной матрицы на лабораторном экструдере EX30. Затем часть композитов выдерживали в расплаве дикумилпероксида, который используется для обеспечения сшивки макромолекул полимерной матрицы. Образцы вырезались из пластин толщиной 2 мм, изготавливаемых путем прессования.

В **главе 3** приведены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода и объема образца, а также температуры на величину резонансного поглощения энергии СВЧ поля.

В первом параграфе приведено описание предложенного подхода, учитывающего влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий ЭПР в полупроводящих веществах.

Необходимость такого учета обусловлена обнаруженной в работе достаточно резкой зависимостью удельной интенсивности линии резонансного поглощения от объема исследованных образцов.

Важное место в ряду веществ, исследуемых методом ЭПР, занимают материалы обладающие заметной электрической проводимостью. К числу последних относятся и углеродосодержащие полимерные композиты. Присутствие технического углерода в составе полимерного композита обуславливает не только электропроводность, но и достаточно интенсивный сигнал ЭПР, что свидетельствует о наличии неспаренных электронов в структуре частиц технического углерода [4, 5]. Это может быть использовано для исследования электронного состояния и, например, определения концентраций технического углерода в составе композита.

На интенсивность линии поглощения в полупроводящих веществах, кроме резонансного значения мнимой части высокочастотной восприимчивости и объема образца, большое влияние оказывают следующие факторы: скин-эффект, активные и диэлектрические потери, которые приводят к дополнитель-

ному вкладу в добротность системы резонатор-образец, а также потери, связанные с резонансным поглощением. Влияние скин-эффекта в металлических образцах на спектры ЭПР изучено достаточно подробно [6], однако в полупроводящих веществах со специфическими механизмами проводимости, к которым относятся и углеродсодержащие композиты, влияние скин-эффекта на характеристики ЭПР остается малоизученным.

Влияние скин-эффекта начинает существенно проявляться когда вещество обладает достаточно заметной электропроводностью (удельное сопротивление $\rho \leq 10^4$ Ом·см). В этом случае микроволновое поле h не является однородным по всему объему V образца, а будет уменьшаться внутрь от его поверхности. Это эквивалентно тому, что объем образца, эффективно взаимодействующий с полем h уменьшается, что можно рассматривать как уменьшение коэффициента заполнения образцом объема резонатора η , которому пропорциональна амплитуда сигнала ЭПР

$$I \sim \eta \chi_r'' Q_u \quad (1)$$

где Q_u – добротность системы резонатор-образец.

Таким образом, влияние скин-эффекта ведет к уменьшению интенсивности линии поглощения I . По этой причине величина интенсивности, соответствующая единице объема образца (удельная интенсивность) $J = I/V$, будет зависеть от объема этого образца, его формы и глубины скин-слоя Δ :

$$\Delta = \sqrt{2\rho/\omega\mu\mu_0}, \quad (2)$$

где ρ – удельное сопротивление, ω – круговая частота, μ – магнитная проницаемость, μ_0 – магнитная постоянная. С увеличением $V \sim l^3$ (l – линейные размеры образца) влияние скин-эффекта на удельную интенсивность линии поглощения ЭПР будет сказываться во всё большей степени.

Стоячую электромагнитную волну в резонаторе можно рассматривать как суперпозицию падающей и отраженной волн. Поле $h(x)$ волны, распространяющейся внутрь образца, из-за действия скин-эффекта затухает с расстоянием x от поверхности как $h(x) = h_0 \exp(-x/\Delta)$. Поле сигнала, отраженного от элемента объема dV , находящегося на глубине x , а следовательно, и величина его изменения, обусловленного резонансным поглощением в результате обратного прохождения к поверхности образца, будет также затухать как $\exp(-x/\Delta)$. Таким образом, результирующее ослабление величины изменения поля h_0 , вызванное резонансным поглощением системой парамагнитных центров в элементе объема dV на глубине x от его поверхности, будет определяться множителем $\exp(-2x/\Delta)$. Это эквивалентно тому, что путь, на котором происходит затухание удваивается.

Плотность мощности СВЧ поля, поглощаемой в образце при резонансе можно выразить как $w = \frac{\omega}{2} \chi_r'' h^2$, где ω – круговая частота поля.

В результате интенсивность сигнала ЭПР можно представить, как:

$$I \sim \frac{\omega}{2} \chi_r'' h_0^2 \int_{surf}^0 e^{-\frac{4x}{\Delta}} dV = \frac{\omega}{2} \chi_r'' h_0^2 V \beta(V), \quad (3)$$

где $\beta(V) = \frac{1}{V} \int_{surf}^0 e^{-\frac{4x}{\Delta}} dV$ – коэффициент учитывающий влияние скин-эффекта на удельную интенсивность линии поглощения ЭПР, точка О соответствует геометрическому центру образца.

Для образцов шарообразной формы расчет коэффициента $\beta(V)$, производили с помощью выражения:

$$\beta(V) = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R e^{-\frac{4(R-r)}{\Delta}} 4\pi r^2 dr, \quad (4)$$

где R – радиус шара.

Для образцов кубической формы:

$$\beta(V) = \frac{24}{a^3} \int_0^{a/2} e^{-\frac{4(\frac{a}{2}-x)}{\Delta}} x^2 dx, \quad (5)$$

где a – длина ребра куба. Понятно, что при одинаковом объеме V , значения β для образцов кубической формы будут больше, чем для шарообразных.

Другой фактор, влияющий на интенсивность линии ЭПР, связан с зависимостью от объема образца величины вклада в добротность Q_u системы резонатор-образец, обусловленного диэлектрическими и активными потерями в образце, а также резонансным поглощением. Это следует из выражения (1), в соответствии с которым интенсивность сигнала поглощения пропорциональна добротности Q_u . Последняя связана с добротностью ненагруженного резонатора с держателем образца Q_0 , и вкладом в величину добротности, обусловленным диэлектрическими и активными потерями в образце Q_s как:

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_s}, \quad (6)$$

Q_s в первом приближении можно представить, как:

$$Q_s = \frac{K}{V}, \quad (7)$$

где K – некоторый параметр, зависящий в основном от проводимости образца, V – объем образца. Из (6) и (7) следует, что коэффициент, учитывающий влияние изменения добротности Q_u из-за действия активных потерь в образце на сигнал поглощения будет равен:

$$\lambda(V) = \frac{Q_u}{Q_0} = \frac{K}{K+Q_0V}, \quad (8)$$

Таким образом, регистрируемая интенсивность линии поглощения будет пропорциональна следующему выражению:

$$I \sim \frac{\omega}{2} \chi_r'' h_0^2 \beta(V) \lambda(V) V, \quad (9)$$

а удельная, соответственно

$$J \sim \frac{\omega}{2} \chi_r'' h_0^2 \beta(V) \lambda(V), \quad (10)$$

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре PS 100.X при комнатной температуре на частоте 9.3 ГГц. Значения удельного сопротивления ρ образцов и глубина скин-слоя Δ , рассчитанная по формуле 2, с различным содержанием ТУ представлены в таблице 1.

Табл. 1 Удельное сопротивление и глубина скин-слоя композитов.

Исходные образцы			Насыщенные образцы	
C, %	ρ , Ом*см	Δ , м	ρ , Ом*см	Δ , м
5%	$1.28 \cdot 10^{11}$	73.431	$1.78 \cdot 10^{11}$	219.067
10%	$4.1 \cdot 10^8$	10.385	$1.03 \cdot 10^{11}$	166.642
15%	$2.5 \cdot 10^3$	0.026	$5.61 \cdot 10^{10}$	122.984
25%	68	$4.282 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^5$	0.213
30%	6	$1.272 \cdot 10^{-3}$	134	$6.011 \cdot 10^{-3}$
35%	3	$0.9 \cdot 10^{-3}$	4.8	$1.138 \cdot 10^{-3}$

Изменение спектра ЭПР при увеличении V для образца с $\rho = 6$ Ом·см представлено на рис. 1. Видно, что интенсивность линии поглощения ЭПР с увеличением объема образца возрастает не пропорционально его значению.

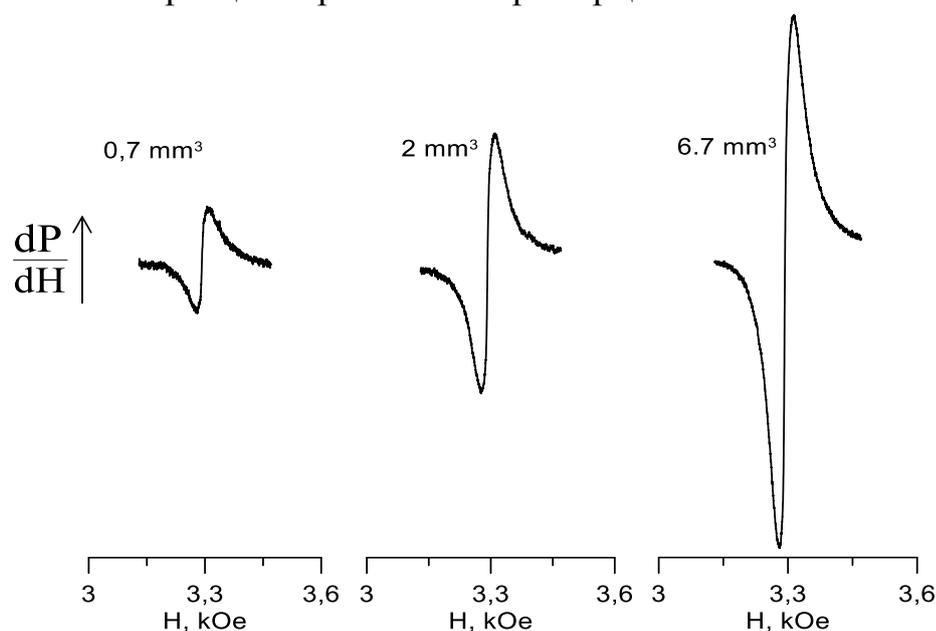


Рис. 1. Изменение спектра ЭПР при увеличении объема образца с $\rho=6$ Ом·см.

На рис. 2. приведены экспериментальные и расчетные $J/J_0 = \beta(V)\lambda(V)$ зависимости удельной интенсивности от объема образца для различных значений удельного сопротивления. Расчетные зависимости получали, используя соответствующие значения $\lambda(V)$ и $\beta(V)$, рассчитанные с помощью (4) и (5).

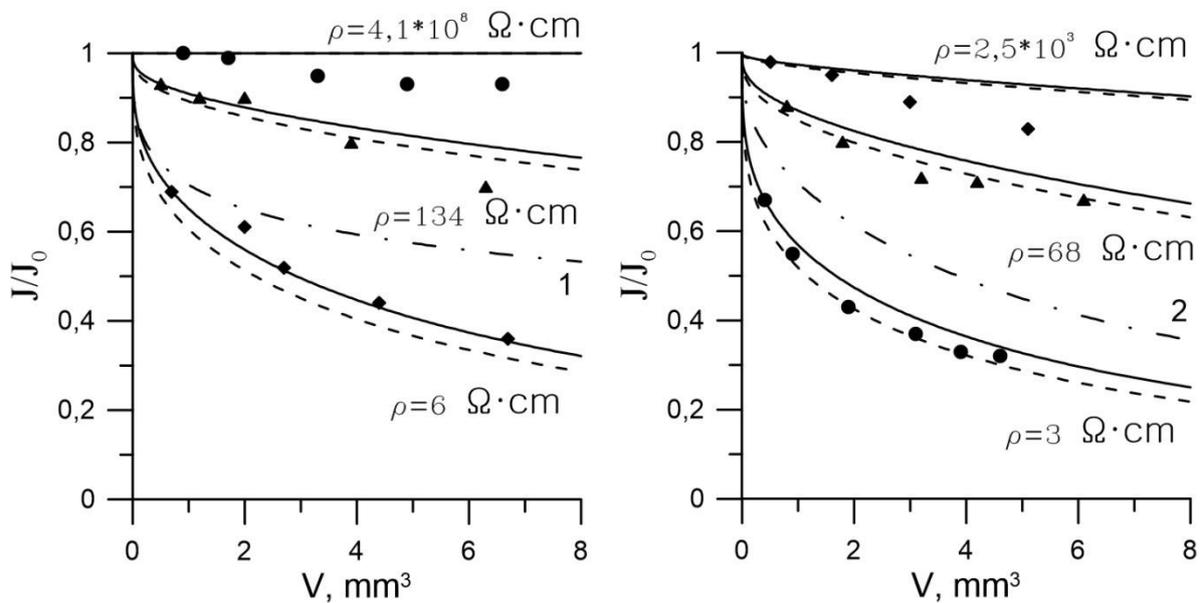


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные зависимости удельной интенсивности от объема образца для различных значений ρ . Сплошная кривая – образец кубической формы, штриховая – шарообразной. Штрих-пунктирная линия 1 – расчет для образца с $\rho=6$ Ом·см без учета активных потерь, штрих-пунктирная линия 2 – расчет для образца с $\rho=3$ Ом·см без учета затухания сигнала при обратном прохождении.

Из рис. 2. следует, что если при больших значениях ρ значения удельной интенсивности слабо зависят от объема образца, то с уменьшением ρ , влияние скин-эффекта и изменения добротности системы Q_u , из-за активных потерь становится весьма существенным. Видно, что экспериментальные и расчетные результаты, особенно для образцов с малым ρ , а следовательно большим содержанием ТУ, достаточно хорошо согласуются между собой.

Расчетная кривая без учета активных потерь – штрих-пунктирная кривая 1, существенно отличается от эксперимента. Расчет $\beta(V)$ для образца с $\rho=3$ Ом·см согласно выражению (5), то есть с учетом затухания сигнала поглощения при обратном прохождении – сплошная кривая, гораздо лучше согласуется с экспериментом по сравнению с расчетом без такого учета – штрих-пунктирная кривая 2.

Некоторое несоответствие расчетных и экспериментальных результатов, наиболее заметно проявляющееся в образцах с малым значением ρ может быть обусловлено дополнительным влиянием на поглощение и отражение микроволнового поля частиц и агломератов технического углерода в структуре композита. Такие агломераты обладают заметной электропроводностью в их внут-

ренней области, обеспечивая тем самым экранирующее влияние на действие СВЧ-поля, но не участвуют в образовании цепочек проводимости, а следовательно не уменьшают существенно значение ρ .

Во втором параграфе приведены результаты исследований влияния содержания ТУ на удельную интенсивность линии ЭПР.

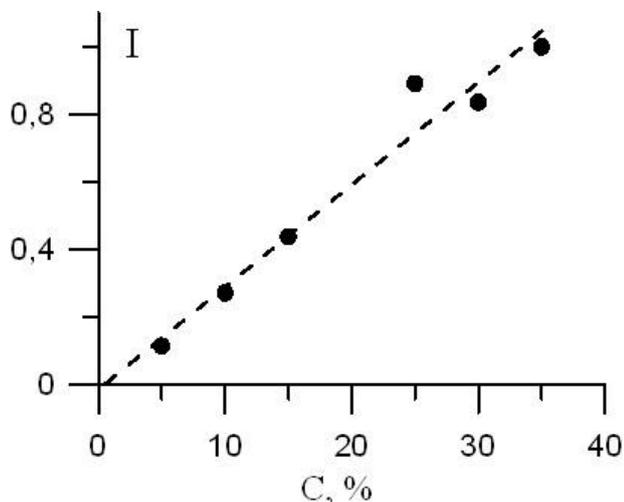


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии ЭПР от содержания ТУ.

Зависимость интенсивности линии поглощения I от содержания технического углерода приведена на рис. 3. Значения I рассчитывались по амплитуде производной I' и ширине линии поглощения, форма которой была близка к лоренцовой. При этом учитывалось влияние скин-эффекта, которое для образцов с большой концентрацией ТУ было достаточно существенным.

Видно, что имеет место практически линейная зависимость интенсивности линии поглощения ЭПР, а следовательно и концентрации парамагнитных центров (неспаренных электронов) от содержания ТУ.

В третьем параграфе приведены результаты исследований по влиянию температуры на параметры спектров ЭПР.

На рис. 4 представлены температурные зависимости интегральной интенсивности линии ЭПР A для технического углерода и образцов с разным содержанием ТУ.

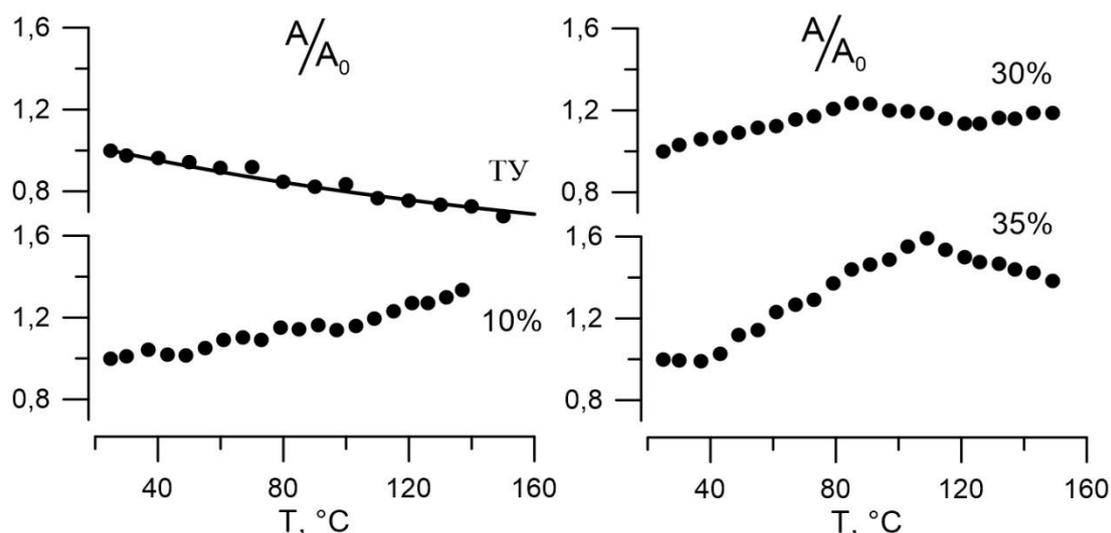


Рис. 4. Температурные зависимости нормированных значений площади под кривой поглощения A .

Видно, что интенсивность линии ЭПР чистого ТУ уменьшается с ростом температуры. Наблюдаемое уменьшение можно объяснить действием температурного фактора на разность заселенностей нижнего и верхнего энергетических

уровней спиновой системы неспаренных электронов во внешнем магнитном поле на величину сигнала ЭПР.

Интегральную интенсивность A линии поглощения ЭПР, которая пропорциональна разности заселенностей ΔN в общем случае можно записать как:

$$A \sim \Delta N = \frac{N}{2} \left(e^{\frac{g\mu_B H}{2kT}} - e^{-\frac{g\mu_B H}{2kT}} \right) = N \sinh \frac{g\mu_B H}{2kT} \simeq N \frac{g\mu_B H}{2kT}, \quad (11)$$

где N – концентрация неспаренных электронов, g – g -фактор, μ_B – магнетон Бора, H – напряженность магнитного поля, k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура.

Расчетная зависимость относительных значений $\Delta N(T)/\Delta N(T_0)$, где $T_0 = 295^\circ\text{K}$, для чистого ТУ приведена на рис. 4 в виде сплошной линии. Видно, что имеет место хорошее соответствие между экспериментальной зависимостью $A(T)$ и расчетной $\Delta N(T)$. Из этого можно сделать вывод, что концентрация неспаренных электронов в чистом ТУ в данном интервале температур не изменяется. На этом же рис. 4 приведены зависимости $I(T)$ для композитов с содержанием в их составе 10, 30 и 35% ТУ.

Видно, что по сравнению с ТУ, характер температурной зависимости изменяется, на начальных участках во всех образцах происходит возрастание интегральной интенсивности A с увеличением T , что свидетельствует о возрастании парамагнитных центров N . Это можно объяснить увеличением концентрации неспаренных электронов в результате разрушения корреляции пар электронов с противоположными спинами на близко расположенных частицах ТУ. Разрушение обусловлено возрастанием расстояния между частицами из-за различия коэффициентов температурного расширения ТУ и полимерной матрицы.

В главе 4 приведены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода в матрице полимерного композита на фазовый состав, электропроводность и ее температурные зависимости.

На рисунке 5.a,b представлены кривые ДСК для исходных образцов с разным содержанием ТУ, а также образцов, насыщенных пероксидом. Поскольку, при изменении температуры эндо- или экзотермические процессы в исследуемых образцах в определяющей степени связаны с изменениями состояния матрицы, кривые на рисунках приведены в пересчете на единицу массы и скорректированы по ординате на соответствующий коэффициент $k=1/(1-C)$, где C - содержание ТУ.

Как следует из полученных результатов, имеют место процессы плавления при возрастании температуры и, соответственно, кристаллизации при ее уменьшении. Два ярко выраженных пика на кривых для исходных композитов свидетельствуют о полиморфизме кристаллической структуры полимерной матрицы – наличии двух кристаллических фаз: – «1» и более высокотемпературной – «2». Видно, что доля фазы «2», которая пропорциональна площади соответствующего пика практически линейно возрастает с содержанием ТУ.

Такая ярко выраженная зависимость доли полимерной кристаллической фазы «2» от содержания ТУ позволяет сделать вывод о том, что ее формирование инициировано частицами ТУ или агломератами таких частиц.

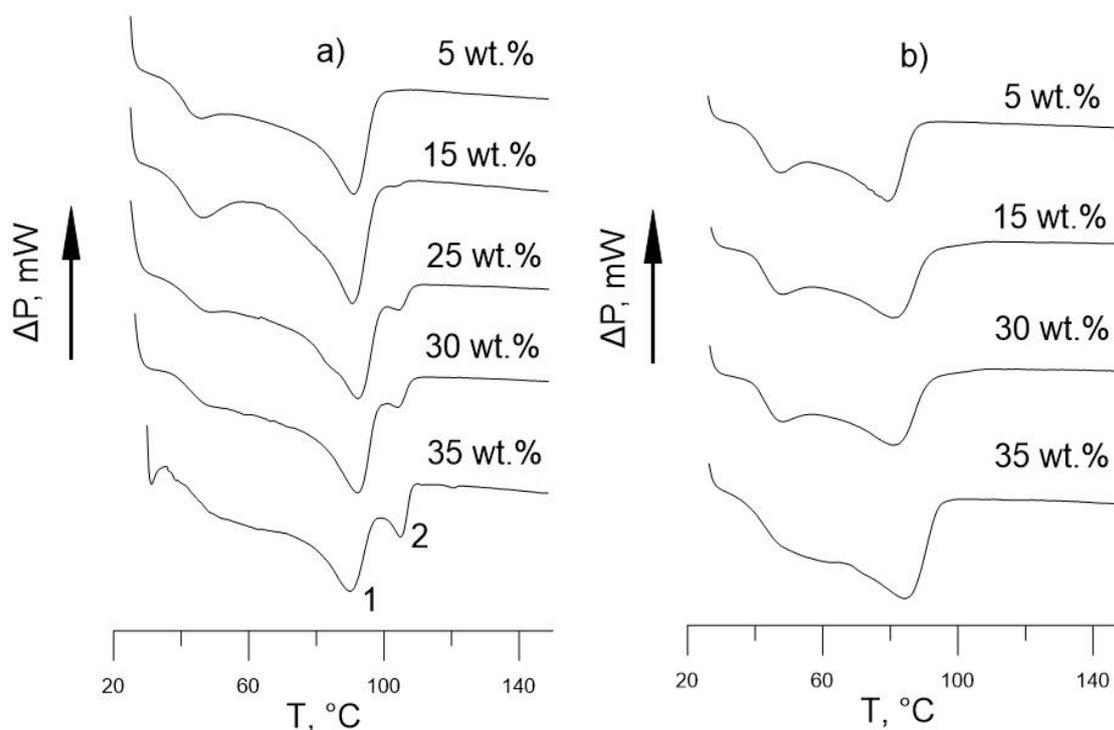


Рис. 5. Кривые ДСК для образцов с различным содержанием ТУ: а– исходных, б– насыщенных пероксидом.

Кривые ДСК для образцов композита, насыщенного пероксидом, имеют существенно отличный характер, имея один пик и свидетельствуя тем самым о наличии в таких образцах лишь одной полимерной кристаллической фазы. Отсутствие второй фазы в таком композите можно объяснить тем, что присутствие пероксида блокирует процессы, обусловленные взаимодействием макромолекул матрицы с частицами ТУ, и кроме того, сшивка макромолекул, обусловленная пероксидом, подавляет кристаллизацию, инициируемую частицами технического углерода.

Вышеприведенные выводы подтверждаются, также и результатами рентгеноструктурного анализа. На рис. 6. представлены рентгенограммы для исходного образца и образца, насыщенного пероксидом, в которых содержание ТУ составляло 30%.

Видно, что рентгенограмма исходного композита состоит из двух дифракционных максимумов и «гало», рентгенограмма композита, насыщенного пероксидом лишь из одного максимума, «гало», а также пика с очень малой интенсивностью. Характер рентгенограмм коррелируют с соответствующими кривыми ДСК и подтверждает вывод о том, что в исходных композитах существуют две полимерные кристаллические фазы.

Подобное наблюдалось в работе [7], где показано, что на углеродных нанотрубках образуется определенная упорядоченная структура в виде полимерных «нанобусинок». Так же сложная структура кривых ДСК наблюдалась в

работе [8], где исследовалось влияние технического углерода на фазовый состав композита с матрицей из поли(3-гидроксibuтирата).

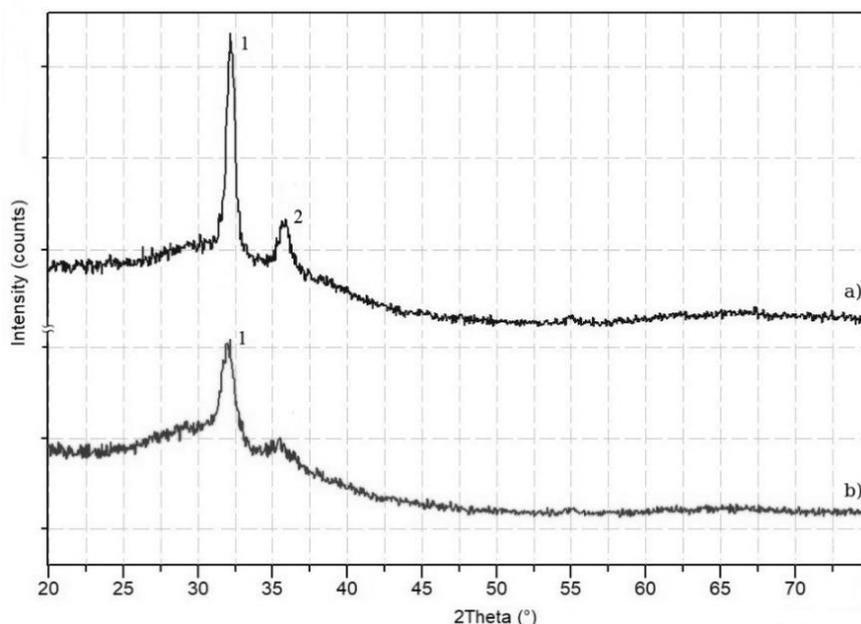


Рис. 6. Рентгенограммы образцов композита с содержанием ТУ, равным 30 wt. %: *a* – исходного, *b* – насыщенного пероксидом.

Результаты исследований по влиянию содержания ТУ, а также насыщения пероксидом на электропроводность композита представлены на рис. 7.

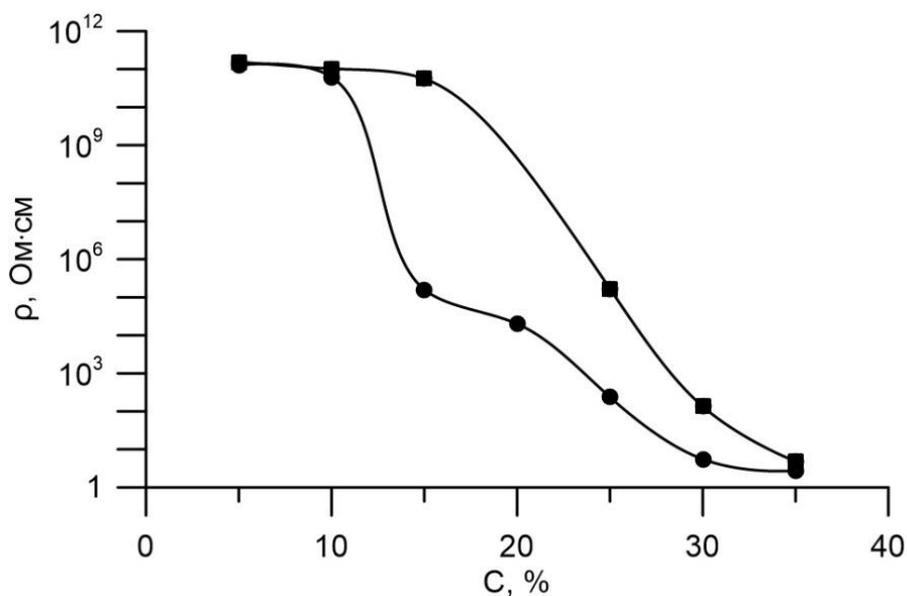


Рис. 7. Зависимости удельного сопротивления композита от содержания ТУ. Кружки – исходные образцы, квадраты – образцы, насыщенные пероксидом.

Видно, что удельное сопротивление, а также величина его изменения, обусловленного присутствием пероксида, сильно зависит от содержания ТУ. Наибольший эффект проявляется при концентрациях ТУ, соответствующих области перколяции. Это можно объяснить следующим. При малых концентрациях расстояние между частицами ТУ достаточно велико и проводимость, опре-

деляется лишь проводимостью диэлектрической матрицы. Поэтому наличие или отсутствие пероксида слабо влияет на значения ρ . При концентрациях ТУ, соответствующих области перколяции, определяющий вклад в проводимость начинает вносить механизм, обусловленный полевой (автоэлектронной) эмиссией с последующим туннелированием между частицами ТУ. Присутствие же молекул пероксида оказывает блокирующее действие, и как следствие – возрастание ρ на несколько порядков. При дальнейшем увеличении концентрации ТУ, все больший вклад в проводимость начинают давать цепочки непосредственно контактирующих между собой частиц ТУ, на проводящие свойства которых присутствие пероксида оказывает существенно меньшее влияние. При больших ($C \geq 25\%$) концентрациях этот вклад в проводимость становится доминирующим. Присутствие пероксида влияет на ρ , но уже в значительно меньшей степени, чем при концентрациях, соответствующих области перколяции.

Во втором параграфе представлены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода на вольт-амперные характеристики полимерных композитов.

На рис. 8.a,b,c. представлены зависимости плотности тока j от напряженности поля $j(E)$ для композитов с содержанием ТУ 5, 15 и 30%. Видно, что вольт-амперные характеристики претерпевают существенную трансформацию с увеличением содержания ТУ. Для образца с $C = 15\%$, что соответствует области перколяции, начиная с некоторого значения E , зависимость $j(E)$ резко возрастает.

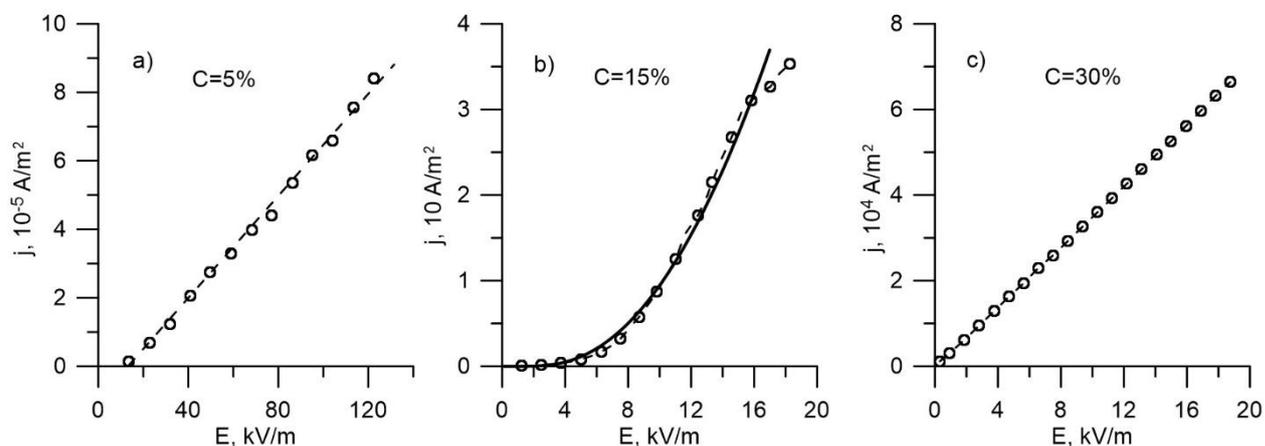


Рис. 8. Экспериментальные зависимости $j(E)$ в композитах с различным содержанием ТУ, сплошная линия – расчет.

Увеличение содержания ТУ до $C = 25\%$ и выше приводило к резкому возрастанию проводимости и, как следствие, сильно изменяло характер зависимости $j(E)$. Как видно из рис. 8.b, ВАХ для композитов с $C = 30\%$ являются линейными, плотность тока имеет порядок $\sim 10^4$ А/м².

Ярко выраженная нелинейность ВАХ композитов с $C = 15\%$, а именно, резкое возрастание проводимости с увеличением электрического поля обусловлено тем, что при такой концентрации ТУ расстояние между частицами становится достаточно для того чтобы при определенных значениях E начинал да-

вать заметный вклад в проводимость механизм, обусловленной полевой (авто-электронной) эмиссией. Как следует из модели Фаулера-Нордгейма, описывающей электропроводность, обусловленную полевой эмиссией, зависимость j от E можно выразить как [9]:

$$j = A \cdot \frac{E^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-\frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}}{E}\right), \quad (12)$$

где, A и B – константы, а φ – работа выхода электрона. Отметим, что локальное электрическое поле E_L , действующее между частицами, может иметь гораздо большее значение по сравнению с приложенным $E = U/L$, где L – расстояние между электродами.

Расчетная зависимость $j(E)$ для образца с $C = 15\%$ представлена на рис. 8 в виде сплошной линии. Видно, что установившаяся после второго цикла экспериментальная зависимость $j(E)$ хорошо согласуется с расчетной при соответствующих значениях A и B .

При концентрациях $C = 25\%$ и выше доминирующим вкладом в проводимость становится омический механизм, обусловленный проводящими цепочками непосредственно контактирующих частиц ТУ и их агломератов. Плотность тока для таких композитов на несколько порядков больше чем для композита с $C = 15\%$. На этом фоне вклад механизма, обусловленного полевой эмиссией становится практически незаметным, как результат – прямые и обратные ВАХ композитов с $C \geq 25\%$ являются линейными и совпадают между собой.

В третьем параграфе приведены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода и насыщения пероксидом на температурные зависимости электропроводности композитов.

Одной из важных задач представляется исследование факторов, влияющих на температурную зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ и ее стабильность при многократном повышении и понижении температуры (термоциклировании), что имеет особую важность для разнообразных применений таких композитов, в частности, в качестве саморегулирующихся нагревательных элементов и их функционирования. Полимерные электропроводящие композиты чаще всего обладают ярко выраженной температурной зависимостью удельного сопротивления, демонстрируя при этом как его уменьшение с ростом температуры ОТКС, так и возрастание значений этого параметра ПТКС. ТКС при этом определяется как:

$$\beta = \frac{1}{\rho_{20}} \frac{d\rho}{dT}, \quad (13)$$

где ρ_{20} – удельное сопротивление при $T = 20$ °С.

На рис. 9 приведены зависимости $\rho(T)$ для трех циклов нагревание – охлаждение исходных образцов композита, содержащих 15 и 30% технического углерода. Как следует из полученных данных, при увеличении температуры удельное сопротивление во всех образцах возрастает, достигает максимума и

затем уменьшается. В первом цикле нагревания образца с $C = 15\%$ ТУ (рис. 9.а) резкий рост удельного сопротивления начинается при температуре $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ и достигает максимума при $T = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$. Возрастание относительного значения $\rho(T)/\rho_{20}$ при этом составляет $1.6 \cdot 10^5$. Затем происходит резкое уменьшение ρ с температурой, ОТКС при этом имеет значение, большее чем ПТКС на участке возрастания $\rho(T)$. Обратная (при уменьшении температуры) зависимость $\rho(T)$ имеет вид, похожий на кривую при нагревании, но максимум $\rho(T)_{max}$ при этом имеет меньшее значение и наблюдается уже при $T = 74\text{ }^{\circ}\text{C}$ то есть происходит его смещение в область меньших температур примерно на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Второго и последующие циклы нагревания – охлаждения приводят к существенно меньшей трансформации температурной зависимости $\rho(T)$. С увеличением содержания ТУ в составе композита происходит значительное уменьшение величины максимальных относительных значений $\rho(T)_{max}/\rho_{20}$. Данное уменьшение можно объяснить тем, что с ростом C формируется более плотная проводящая сетка, образуемая частицами ТУ и их агломератами, а также тем, что с уменьшением доли полимерной матрицы уменьшается степень ее влияния на изменение состояния этой сетки.

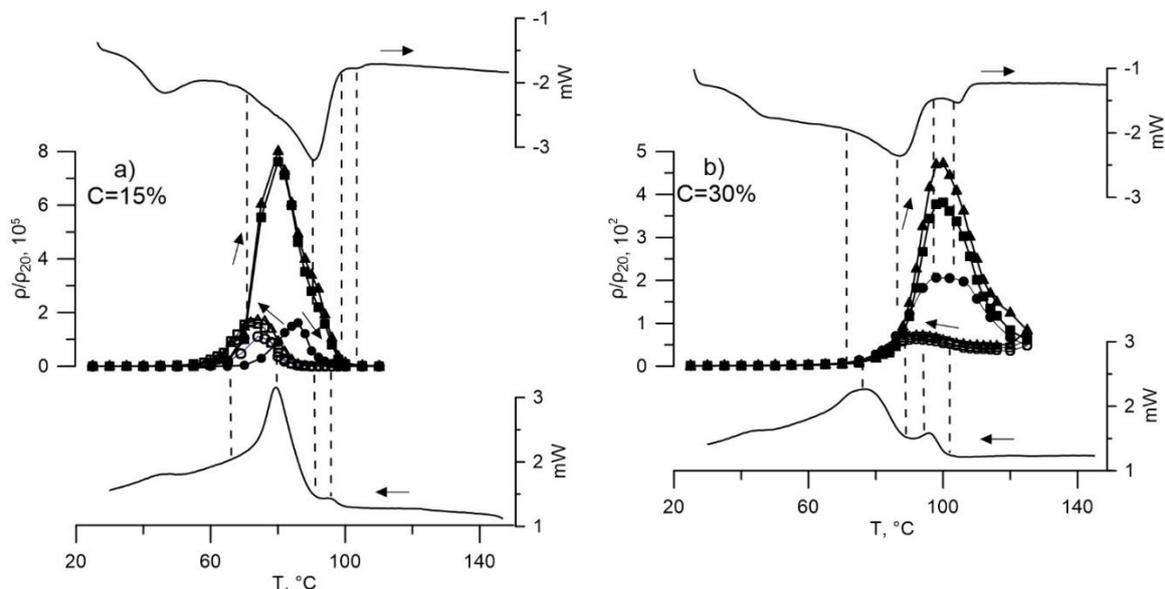


Рис. 9. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ исходного композита при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки – первый цикл, квадраты – второй, треугольники третий. Вверху и внизу – кривые ДСК.

Одно из характерных отличий температурной зависимости удельного сопротивления для композита с $C = 15\%$, состоит в том, что по сравнению с другими образцами, максимум $\rho(T)_{max}$ на прямой зависимости $\rho(T)$ наблюдается при температуре, существенно меньшей точки плавления основной полимерной кристаллической фазы. Положение $\rho(T)_{max}$ ($T=86\text{ }^{\circ}\text{C}$) примерно соответствует началу плавления этой фазы. В точке плавления наблюдается резкий спад $\rho(T)/\rho_{20}$. Указанное отличие можно объяснить спецификой механизма проводимости при такой концентрации ТУ. То есть в случае проводимости, обусловленной полевой эмиссией доминирующее влияние на значения ρ оказывают

термостимулированные процессы, происходящие в области температур, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы композита.

На рис. 10 представлены температурные зависимости относительных значений удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ для трех циклов нагревания – охлаждения композитов, содержащих 25 и 30% ТУ, которые были насыщены пероксидом. Из представленных результатов видно, что характер температурной зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ таких композитов существенно отличается от исходных.

Во втором и последующих циклах нагревания прямая зависимость $\rho(T)$ для всех образцов принципиально отличается от первоначальной и имеет уже N-образный вид, похожий на зависимость $\rho(T)$, регистрируемую в процессе охлаждения в первом цикле. В третьем и последующих циклах нагревания – охлаждения, изменение характера прямых и обратных зависимостей $\rho(T)$ было существенно меньшим.

Из рис. 9 и 10 видно, что зависимости $\rho(T)$ обладают гистерезисом, особенно ярко проявляющимся в образцах, ненасыщенных пероксидом. Возникновение гистерезиса можно объяснить спецификой процессов разрушения и формирования токопроводящей структуры, происходящей при нагревании и охлаждении образцов.

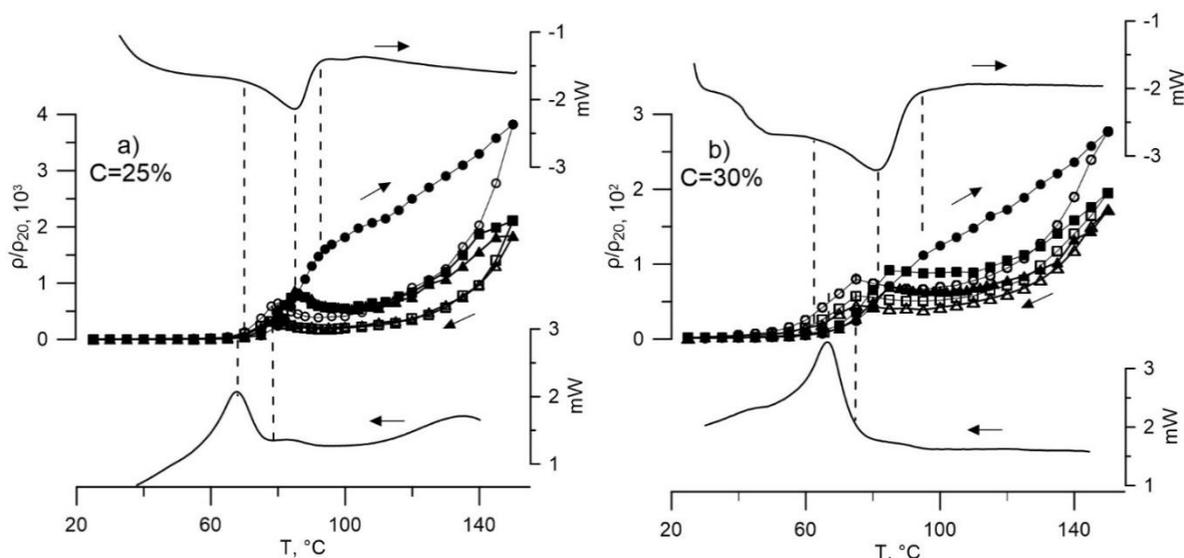


Рис. 10. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ композита, насыщенного пероксидом, при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки – первый цикл, квадраты – второй, треугольники – третий. Вверху и внизу – кривые ДСК.

Как было отмечено выше, возрастание $\rho(T)$ на начальном участке связано со значительно большим значением температурного коэффициента расширения (ТКР) полимерной матрицы и, в частности, полимерных кристаллических фрагментов по сравнению с частицами технического углерода и их агломератами, связанными с этими фрагментами. В результате, происходит разъединение частиц ТУ и тем самым частичное разрушение проводящих цепочек. Плавление полимерной кристаллической фазы приводит к резкому возрастанию $\rho(T)/\rho_{20}$. При дальнейшем увеличении T , вязкость полимерной матрицы уменьшается. В

результате возрастает подвижность частиц ТУ, происходит их агломерация и формирование новых проводящих траекторий, что сопровождается резким снижением $\rho(T)/\rho_{20}$. В обратном процессе, при понижении температуры, в результате взаимодействия агломератов ТУ с формирующимися кристаллическими фрагментами матрицы и тепловых флуктуаций, происходит частичное разрушение проводящих цепочек и возрастание $\rho(T)$, но до значений, гораздо меньших, чем при плавлении. Дальнейшее снижение температуры приводит к уменьшению $\rho(T)$ из-за вышеотмеченного различия ТКР полимерной матрицы и частиц ТУ. Таким образом, процесс образования полимерной кристаллической структуры композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц ТУ по сравнению с процессами, сопровождающими плавление. Насыщение пероксидом и сшивка макромолекул матрицы и, как следствие, образование более жесткого полимерного каркаса приводит к значительно меньшей величине гистерезиса зависимости $\rho(T)$ (рис. 10).

Основные результаты и выводы

1. Обнаружено, что с увеличением содержания технического углерода в полимерном композите, происходит усиление зависимости удельной интенсивности линии резонансного поглощения СВЧ поля от объема исследуемого образца. Установлено, что в таких веществах удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта и активных потерь. Предложен подход, учитывающий влияние вышеуказанных факторов на интенсивность линии резонансного поглощения в полупроводящих веществах, позволивший получить удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

2. Обнаружено существование дополнительной, более высокотемпературной кристаллической фазы в полимерном композите. Относительная доля такой фазы прямо связана с содержанием технического углерода. Параметры кривых ДСК, а также данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что частицы технического углерода инициируют зародышеобразование дополнительной кристаллической фазы в матрице этиленвинилацетата. Насыщение композита пероксидом влияет на полиморфизм кристаллической структуры полимерной матрицы.

3. Нелинейные вольт-амперные характеристики композитов с концентрациями ТУ, соответствующими области перколяции, связаны с вкладом в проводимость, обусловленным полевой эмиссией и с хорошей точностью описываются выражением Фаулера-Нордгейма. При больших концентрациях ТУ доминирующим становится омический механизм проводимости, в результате чего вольт-амперные характеристики становятся линейными.

4. Установлено, что при изменении концентрации технического углерода происходит существенная трансформация температурной зависимости удельного сопротивления композита. При малых концентрациях, когда механизм проводимости, обусловлен полевой эмиссией, определяющее влияние на вели-

чину изменения ρ оказывают термостимулированные процессы, происходящие при температурах, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы. При больших концентрациях технического углерода, когда механизм проводимости становится омическим, существенное влияние оказывают процессы, происходящие при температуре, соответствующей окончанию плавления этой фазы. Наблюдаемые особенности температурной зависимости проводимости коррелируют с трансформацией вида ВАХ, происходящей с изменением концентрации ТУ.

5. Возникновение гистерезиса зависимости $\rho(T)$ объясняется тем, что процесс кристаллизации полимерной матрицы композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц ТУ по сравнению с процессами, сопровождающими плавление. Сшивка макромолекул матрицы приводит к N-образному характеру температурной зависимости удельного сопротивления, существенно уменьшает величину гистерезиса и обеспечивает более высокую термостабильность.

Список цитируемой литературы

1. *M. Rahaman*. Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites / M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48, no 21. – Pp. 7466–7475.
2. *В. А. Марков*. Влияние технологических добавок на электрические характеристики полиэтиленовых композитов с техническим углеродом / В. А. Марков, Л. Б. Кандырин, А. В. Марков // *Вестник МИТХТ*. – 2013. – Т. 8, № 6. – С. 103–107.
3. Моделирование электропроводности композитных материалов, полученных на основе полипропилена и технического углерода / А. С. Степашкина, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк, А. Н. Алешин // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 41, В. 2. – С. 7–14.
4. Polycarbonate-Carbon Nanofibers Composites: An Electron Spin Resonance Study / M. Chipara, W. J. Brittain, K. T. Lau, M. D. Chipara // *Polymers & Polymer Composites*. – 2008. – Vol. 16, Iss. 8. – Pp. 519–526.
5. Electron spin resonance study of single-walled carbon nanotubes / A. A. Monge, N. Ferrer-Anglada, V. Lloveras [et al.] // *Physica Status Solidi*. – 2011. – Vol. 248, Iss. 11. – Pp. 2564–2567.
6. *F. J. Dyson*. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect / F. J. Dyson // *Physical Review*. – 1955. – Vol. 98, Iss. 2. – Pp. 349–359.
7. Механизмы влияния углеродных нанотрубок на физические свойства полимерных композитов / К. В. Гусев, А. И. Ванин, В. Г. Соловьев [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2020 – Т. 46, В. 11. – С. 8–10.
8. *R.M.R. Wellen*. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on

phase transition / R. M. R. Wellen, E. L. Canedo, M. S. Rabello // Journal of Materials Research. – 2015. – Vol. 21, Iss. 13. – Pp. 3211–3226.

9. Г. С. Бочаров. Нелинейное сопротивление полимерных нанокомпозитов с присадкой углеродных нанотрубок в условиях перколяции / Г. С. Бочаров, А. В. Елецкий, А. А. Книжник // Журнал Технической Физики. – 2016. – Т. 86, В. 10. – С. 64–68.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Зюзин А. М. Влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий ЭПР в полупроводящих веществах / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. В. 2. – С. 241-246.

2. Зюзин А. М. Влияние пероксида на температурные зависимости электропроводности углеродсодержащего полимерного композита / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен // Письма в журнал технической физики – 2020. – Т. 46. В. 12. – С. 3-5.

3. Влияние содержания технического углерода на фазовый состав и электропроводность полимерного композита / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен, В. В. Наумкин // Письма в журнал технической физики – 2020. – Т. 46. В. 24. – С. 27-29.

4. Зюзин А. М. Влияние содержания технического углерода на температурные зависимости электропроводности полимерного композита / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен // Письма в журнал технической физики – 2022. – Т. 48. В. 1. – С. 31-35.

5. Зюзин А. М. Влияние температуры на электрофизические характеристики углеродсодержащих полимерных композитов / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен // Журнал технической физики – 2022. – Т. 92. В. 6. – С. 829-837.

В других изданиях:

6. Исследование углеродсодержащего полимерного композита на основе этиленвинилацетата методом ЭПР / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. (Материалы XV Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2019. – С. 189-191.

7. A. M. Zyuzin. Intensity of EPR absorption lines in semiconducting substances / A. M. Zyuzin, A. A. Karpeev, N. V. Yantsen // International Conference Magnetic Resonance: current state and future perspectives (EPR-75). Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan, Russia. – 2019. – P. 31.

8. A. M. Zyuzin. EPR parameters temperature dependences of carbon-containing composites / A. M. Zyuzin, A. A. Karpeev, N. V. Yantsen // International Conference Magnetic Resonance: current state and future perspectives (EPR-75). Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan, Russia. – 2019. – P.176.

9. Исследование фазового состава в углеродсодержащих полимерных композитах / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен, В. В. Наумкин // Новые

полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. (Материалы XVI Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2020. – С. 164-166.

10. EPR in Conductive Polymer Composites with Carbon Nanotubes / A. M. Zyuzin, A. A. Karpeev, N. V. Yantsen, V. V. Naumkin // International Conference Modern Development of Magnetic Resonance. Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan, Russia, – 2020. – P.173.

11. Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность полимерного композита / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен, В. В. Наумкин // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. (Программа и материалы 18-й международной научной конференции-школы). Саранск. – 2020. – С. 165.

12. Кристаллические фазы в углеродсодержащем полимерном композите / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен, В. В. Наумкин // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. (Программа и материалы 18-й международной научной конференции-школы). Саранск. – 2020. – С. 166.

13. Влияние температуры на проводимость углеродсодержащего полимерного композита / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Е. В. Родионова [и др.] // XLVIII Огарёвские чтения. (Материалы научной конференции. В 3-х частях). Саранск. – 2020. – С. 82-86.

14. Влияние температуры на электропроводность углеродсодержащего полимерного композита / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, Е. В. Родионова, Н. В. Янцен // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. (Материалы XVII Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2021. – С. 92.

15. Исследование механизма проводимости в углеродсодержащих композитах на основе матрицы из этиленвинилацетата / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, К. Е. Игонченкова, Н. В. Янцен // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. (Материалы XVIII Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2022. – С. 151.

16. Влияние материала матрицы и типа наполнителя на температурные зависимости удельного сопротивления полимерных композитов / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, И. А. Горбунова, Н. В. Янцен // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. (Материалы XVIII Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2022. – С. 399.

17. Влияние деформации на проводимость углеродсодержащих полимерных композитов / А. М. Зюзин, Н. В. Янцен, А. А. Карпеев, К. Е. Игонченкова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. (Материалы XIX Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2023. – С. 474.

18. Влияние насыщения пероксидом на вольт-амперные характеристики углеродсодержащих полимерных композитов / А. М. Зюзин, К. Е. Игончен-

кова, А. А. Карпеев, Н. В. Янцен // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. (Материалы XIX Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2023. – С. 178.

19. А. М. Зюзин. Исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик углеродсодержащих полимерных композитов / А. М. Зюзин, А. А. Карпеев, К. Е. Игонченкова // (Материалы XIX Международной научно-практической конференции). Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик. – 2023. – С. 187.

Патенты:

20. А. М. Зюзин, А. А. Карпеев. Патент RU 2780816 С1, Российская федерация, СПК Н03К 17/00, Н03К 17/687, Н03К 3/00 «Высоковольтный электронный ключ»; заявл. 05.05.2022; опубл. 04.10.2022 Бюл. №28.