



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.03.160>

УДК: 541.66:541.67: 621.791

Євген МАМУНЯ¹

ORCID: 0000-0003-3855-2786

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

ymamunya@ukr.net

Олексій МАРУЖЕНКО²

ORCID: 0000-0002-3561-5916

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

вул. Казимира Малевича, 11, 03150, Київ, Україна

Андрій ПІДЛІСНИЙ²

ORCID: 0009-0009-5156-4221

Сергій СУПРУН²

ORCID: 0009-0005-7969-7975

Андрій ПИЛИПЕНКО^{1,3}

ORCID: 0000-0003-0538-1386

Ірина ПАРАЩЕНКО¹

ORCID: 0000-0002-9797-6530

Андрій МІСЮРА²

ORCID: 0000-0001-9918-1670

Максим ЮРЖЕНКО^{1,2}

ORCID: 0000-0002-5535-731X

Микола КОРАБ²

ORCID: 0000-0001-8030-1468

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

² Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
вул. Казимира Малевича, 11, 03150, Київ, Україна

³ Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України
просп. Науки 46, 03028, Київ, Україна

ТЕРМОПЛАСТИЧНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ З ПІРРЕЗИСТИВНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ЗВАРЮВАННЯ ПЛАСТМАС

Досліджено піррезистивні композити на основі поліетилену високої густини (ПЕВД) і полівінілхлориду (ПВХ), які містили два типи наповнювача — сажу (С) чи рубані вуглецеві волокна (ВВ) в кількості 8 об.%. Показано, що за докладання електричної напруги до зразка виділяється джоулеве тепло, яке нагріває композит до рівноважної температури (T_e). Залежність рівноважної температури від напруги (U) описується квадратичним рівнянням $T_e = T_0 + a \times U^2$, а від електричної потужності (P), яка подається до зразка, — лінійним рівнянням $T_e = T_0 +$

Ц и т у в а н н я: Мамуня Є., Маруженко О., Підлісний А., Супрун С., Пилипенко А., Паращенко І., Місюра А., Юрженко М., Кораб М. Термопластичні полімерні композити з піррезистивними властивостями та їх застосування для зварювання пластмас. *Полімерний журнал*. 2025. № 3. С. 160—171. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.03.160>

© Publisher PH “Akademperiodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence

+ $b \cdot P$, де T_0 — початкова температура, a , b — коефіцієнти. Однак за збільшення напруги вище певних значень спостерігали відхилення від квадратичного закону, і досяжна T_c значно нижча обчисленої за рівнянням. Причиною відхилень є прояв ПТКО ефекту (позитивний температурний коефіцієнт опору), внаслідок якого підвищення температури зі збільшенням напруги зумовлює термічне розширення полімерної матриці, що спричиняє руйнування провідних ланцюгів наповнювача та зростання опору зразка. Порівняння кривих для композитів на основі ПЕ і ПВХ демонструє значно вищий рівень впливу ПТКО ефекту для композитів на основі ПЕ, а також вищий вплив для композитів, що містять вуглецеві волокна, порівняно з наповненими сажею. Порівняльний розрахунок кількості енергії (Q), необхідної для нагрівання зразка композиту до T_c , і кількості джоулевої теплової енергії (E), що вивільняється у зразку під час докладання до нього електричної напруги, показав, що енергія Q становить 20 % від вивільненої у зразку джоулевої теплової енергії E , тобто основна частина джоулевої теплової енергії (80 %) розсіюється у навколишньому середовищі. Величина співвідношення E/Q залежить від інтенсивності обміну з навколишнім середовищем, а також від геометрії зразка. Показано можливості контактного зварювання пластмас з використанням нагрівального елемента (НЕ), виготовленого з пірорезистивного матеріалу. Цей метод продемонстрував максимальну адгезійну міцність зварного з'єднання, яка була на рівні міцності зварюваних полімерів як для ПЕВГ, так і для ПВХ, і є перспективним для використання в різних галузях промисловості.

Ключові слова: термопластичні полімери, вуглецеві наповнювачі, полімерні композити, пірорезистивний ефект, зварювання.

Вступ

Загалом полімери — це електроізоляційні матеріали, проте електропровідність можна надати шляхом додавання провідного наповнювача, утворюючи провідний полімерний композит (ППК). При цьому механічні й термічні властивості та способи перероблення залишаються подібними для полімерних матеріалів, натомість рівень електропровідності наближається до величин, характерних матеріалу наповнювача. Великою перевагою ППК є те, що їхні електричні, термічні й механічні властивості можна адаптувати відповідно до конкретних потреб застосування, обираючи різні полімери та провідні наповнювачі. Провідний композит має певний електричний опір (або резистивність), і якщо до нього докласти електричну напругу, то при проходженні струму буде виділятися тепло Q , кількість якого описується законом Джоуля $Q = I^2 R t$, де I — струм через зразок композиту, R — електричний опір зразка, t — час проходження струму. Нагрівання матеріалу при проходженні крізь нього електричного струму є результатом пірорезистивного ефекту.

Електропровідні полімерні композити з пірорезистивною поведінкою, які перетворюють електричну енергію на теплову завдяки джоулевому теплу, що створюється провідним наповнювачем, представляють інтерес для багатьох варіантів застосування. Вони можуть використовуватися як матеріали нового покоління для захисту електричних батарей від переохолодження, як плавкі запобіжники, датчики

температури, саморегульовані нагрівальні пристрої, термістори [1—5]. Завдяки легкому обробленню, низькій густині, регульованим електричним властивостям, хорошій стійкості до окиснення, а також високій гнучкості та міцності ППК із пірорезистивним ефектом є перспективним вибором у різних галузях застосування. Наприклад було запропоновано [6] використовувати тканину з мідними нановолокнами, покриту двома шарами полімерів, що надає плетінню високоеластичних властивостей, з необхідним рівнем провідності для виготовлення «розумного» одягу з можливістю регулювання температури. Пірорезистивні матеріали мають потенціал для використання в конструкції літаків як покриття проти обледеніння [7]. Також було запропоновано двошаровий матеріал, що складається з термопластичного поліуретану й вуглецевих нанотрубок, в якому наявність двох шарів дає змогу формувати високоеластичний композит з рівномірним нагріванням [8]. Можливість використання ППК на основі ПВХ, наповненого сажею, як нагрівального елемента у вигляді труб для води, також була проаналізована в роботі [9]. Загалом такі матеріали перспективні, оскільки відзначаються відносно низьким споживанням електроенергії [10], широким температурним діапазоном 200—250 °C [11, 12] і стабільною відтворюваністю циклів нагрівання-охолодження [13].

Пірорезистивний ефект досліджено в роботах [14—16], здебільшого публікації стосуються використання ППК на основі термореактивних

полімерів, таких як епоксидна смола [15—18], ПДМС [19, 20], ПБІ [12] та ін. Водночас відомі результати дослідження пірорезистивних композитів на основі термопластичних полімерів [9, 13, 21—24]. Термопластичним напівкристалічним полімерам властива наявність так званого ефекту ПТКО (позитивного температурного коефіцієнта опору), який полягає в зростанні опору ППК за підвищення температури за рахунок джоулевого тепла. Це відбувається внаслідок теплового розширення полімерної матриці, що спричиняє розрив провідних ланцюгів, утворених частинками провідного наповнювача. Різке зростання опору спостерігали за наближення температури композиту до температури плавлення полімерної матриці, що зупиняє подальше розігрівання композиту [25]. У роботах [26, 27] показано, що в напівкристалічних полімерах ПЕ, ПЕО та ПЕА інтенсивність прояву ефекту ПТКО набагато вища, ніж в аморфних полімерах, таких як ПС, ПММА та ПВС. Наявність ефекту ПТКО дає змогу створити саморегульовальні нагрівальні елементи [5, 28, 29].

Один із перспективних напрямів застосування провідних полімерних композитів — зварювання деталей, виготовлених з термопластичних полімерів [30—32]. Цей тип зварювання називається контактним зварюванням або зварюванням плавленням. Із ППК виготовляють нагрівальний елемент (НЕ), котрий закладають між зварюваними деталями і докладають тиск. На НЕ подається електрична напруга, внаслідок чого НЕ нагрівається джоулевым теплом і плавиться, а також розплавляє поверхневий шар полімерних деталей, унаслідок чого вони під тиском з'єднуються в суцільну конструкцію. Зазвичай НЕ виготовляють з того самого полімерного матеріалу, що й з'єднувані деталі, це забезпечує однорідність зварного шва та міцне з'єднання [21, 30]. Робилися спроби застосування цього методу для зварювання високотемпературних інженерних пластиків, таких як ПEEK і PEI [21, 33]. Автори виготовляли нагрівальні елементи на основі тих самих полімерів, а провідну фазу НЕ становили вуглецеві нанотрубки. В обох випадках було отримано достатньо високу міцність з'єднання деталей.

Мета цієї роботи — дослідження пірорезистивних властивостей композитів на основі

ПЕВГ і ПВХ, які містили сажу (С) чи рубані вуглецеві волокна (ВВ) як провідний наповнювач. Також досліджували можливості створення НЕ на основі цих провідних композитів і вивчали перебіг процесу зварювання полімерних деталей з ПЕВГ і ПВХ із використанням виготовлених нагрівальних елементів.

Матеріали та методика експерименту

Матеріали. Для формування полімерних композитів використовували такі складові:

полімери:

- поліетилен високої густини (ПЕ) у вигляді порошку з розміром частинок (D) 100—150 мкм, густиною (ρ) 0,95 г/см³. Температура плавлення ($T_{пл}$) становила 140 °С, показник текучості розплаву ПТР = 1,15 г/10 хв;

- порошкоподібний полівінілхлорид (ПВХ) С-70 із середнім розміром частинок (D) 90—110 мкм. Густина (ρ) ПВХ становила 1,2 г/см³, температура склування (T_g) — 90 °С.

електропровідні наповнювачі:

- сажу (С) ENSACO 250G виробництва IMERYS з $\rho = 1,7$ г/см³;

- рубане вуглецеве волокно (ВВ) діаметром ~10 мкм, довжиною 200—300 мкм і $\rho = 1,9$ г/см³.

Вміст С і ВВ у композитах становив 8 % за об'ємом.

Приготування зразків нагрівальних елементів. На першому етапі приготування композитів полімерний порошок механічно змішували з наповнювачем за заданого співвідношення, внаслідок чого дрібні частинки наповнювача покривали поверхню великих полімерних частинок. Потім механічну суміш полімер-наповнювач поміщали в сталеву форму, що має вигляд циліндра з поршнем, нагрівали до $T = 150$ °С і пресували під тиском 25 МПа протягом 3 хв. Пресовані зразки охолоджували у формі під тиском до кімнатної температури. Під час гарячого пресування структура механічної суміші зберігалася, частинки полімеру деформувалися й об'єднувалися в безперервну полімерну матрицю, а частинки наповнювача розташовувалися на межах між зернами полімеру, утворюючи безперервний провідний каркас усередині полімерної матриці. Таким чином, формується так звана сегрегована структура провідної фази в композиті

з локалізацією наповнювача в каркасі, на відміну від хаотично розташованих частинок наповнювача в полімерній матриці у звичайних статистичних системах [34]. У цьому разі локальна концентрація наповнювача в стінках каркаса значно вища за середню, віднесена до всього об'єму полімерної матриці, що забезпечує високу електропровідність за низького вмісту наповнювача [35]. Отримані композити, залежно від типу полімеру та наповнювача, позначали як ПЕ-С, ПЕ-ВВ, ПВХ-С і ПВХ-ВВ.

Пресовані зразки мали вигляд дисків діаметром 30 мм завтовшки 1,5 мм. Для дослідження пірорезистивних властивостей нагрівального елемента в об'єм суміші в пресформі закладали дрітні електроди, які запресовувалися в диски. З дисків вирізали зразки у вигляді смужок завширшки 15 мм таким чином, що дрітні запресовані електроди розміщувалися на кінцях вирізаної смужки. До електродів припаювали монтажні дроти, через які до зразка докладали електричну напругу.

Вимірювання пірорезистивних характеристик композитів. Під час дослідження пірорезистивних характеристик композитів до зразка подавали змінну напругу в діапазоні 0—20 В від лабораторного джерела живлення змінного струму — автотрансформатора ЛАТР. Напругу на зразку U (В) і струм крізь зразок I (А) реєстрували мультиметрами UT71В (виробник UNI-T), температуру T (°C) вимірювали термопарою, прикріпленою до поверхні зразка. Схему вимірювання параметрів НЕ зображено на рис. 1.

До електродів зразка докладали певну напругу і реєстрували зміну температури зразка з часом, тобто отримували кінетичні криві по температурі, при цьому протягом певного часу за заданої напруги досягалася стає значення рівноважної температури (T_e). Для різних значень напруги обчислювали електричну потужність, а з лінійних ділянок вольт-амперних характеристик розраховували значення опору зразка.

Результати експерименту та їх обговорення

Кінетичні криві температурної залежності.

На рис. 2 наведено криві залежності температура—час для композитів ПЕ-С і ПЕ-ВВ, а також ПВХ-С і ПВХ-ВВ для різних докладених

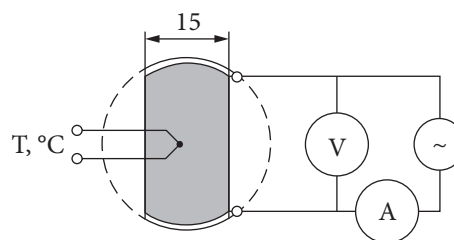


Рис. 1. Схема вимірювання параметрів нагрівального елемента

значень напруги. Такі характеристики вивчали в багатьох дослідженнях для композитів різної природи, наприклад у роботах [11, 16—19, 24, 36—40]. Як видно, коли до зразка композиту докладається певна напруга, температура швидко підвищується протягом ~ 100 с, а потім зростання температури сповільнюється і її значення, яке називається рівноважною температурою (T_e), досягає плато впродовж 400—500 с, що вказує на досягнення рівноваги між виділеним у зразку джоулевым теплом і тепловіддачею в навколишнє середовище.

Порівняння рисунків 2а і 2б свідчить про значний вплив ПТКО ефекту на кінетичні криві композиту ПЕ-ВВ. Вже при докладанні напруги 6,1 В до композиту ПЕ-ВВ порушується монотонність кривої рівноважної температури, а подальше зростання напруги веде до зниження величини T_e , тоді як для композиту ПЕ-С вплив ефекту ПТКО малопомітний, величина T_e монотонно зростає при підвищенні напруги. Таку відмінність можна пояснити тим, що в разі використання ВВ провідні ланцюги утворені з видовжених частинок мікрометрового розміру, тобто з невеликої кількості провідних елементів, і навіть нечисленні порушення контактів між такими частинками при тепловому розширенні призводять до істотного руйнування провідних шляхів. У разі використання С провідна фаза, утворена нанорозмірними частинками, більш розгалужена, що робить її стійкішою до термічного розширення полімерної матриці [41]. Тобто вирішальним фактором є розмір і форм-фактор частинок провідного наповнювача.

Якщо порівнювати композити на основі ПЕ (рис. 2а, 2б) і ПВХ (рис. 2в, 2г), то для композиту на основі ПВХ вплив ПТКО ефекту помітний менший. Справді, порівняння кінетичних кривих на рис. 2б і 2г показує зовсім іншу поведінку для композиту ПВХ-ВВ, ніж для композиту

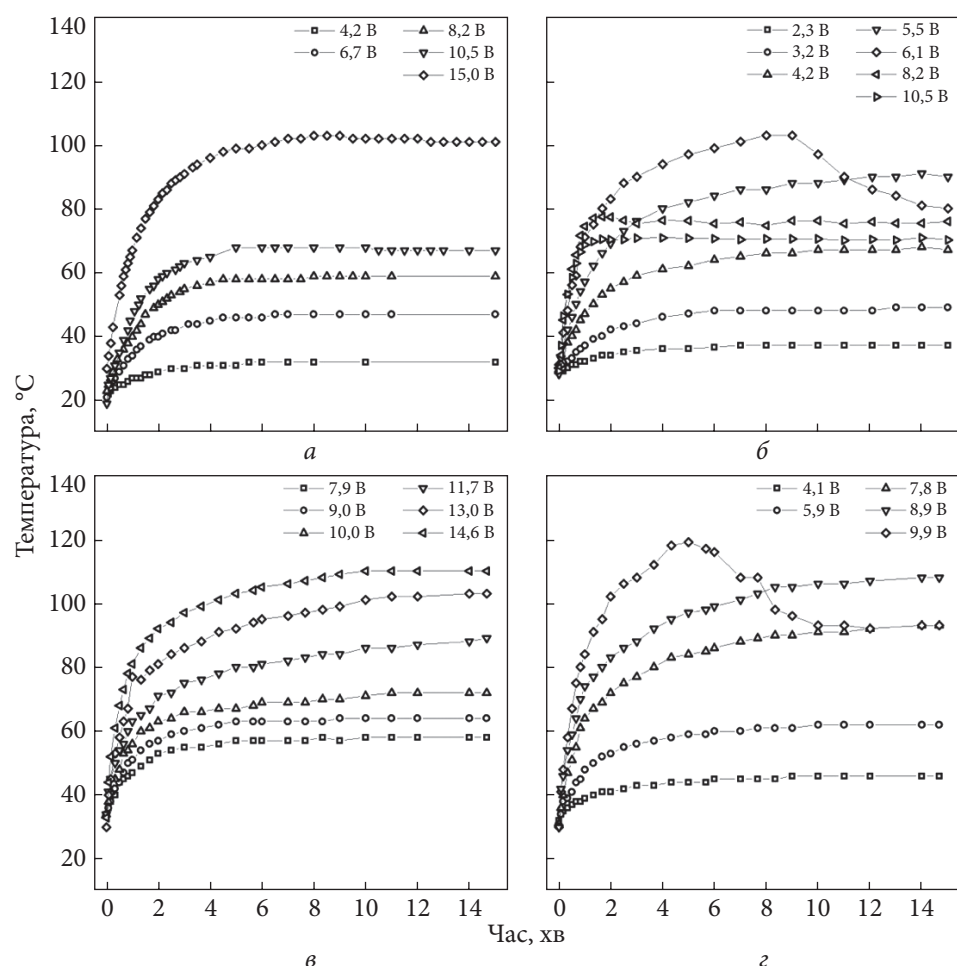


Рис. 2. Кінетичні криві температурної залежності для композитів: ПЕ-С (а); ПЕ-ВВ (б); ПВХ-С (в) і ПВХ-ВВ (г) від значень докладеної до зразка напруги

ПЕ-ВВ, зі значно меншими змінами кривих за збільшення вольтажу. Як згадувалося вище, ефект ПТКО для аморфних полімерів набагато менший, ніж для напівкристалічних полімерів. Оскільки ПВХ — аморфний полімер, то прояв ПТКО ефекту для композитів на основі ПВХ істотно менший, ніж для ПЕ композитів.

Величина T_e залежить від докладеної напруги (U) нелінійно і описується квадратичним рівнянням:

$$T_e = T_0 + a \cdot U^2, \quad (1)$$

де a — коефіцієнт; T_0 — початкова температура. Значення коефіцієнта a залежить від опору зразка: що нижчий опір зразка, то вище значення коефіцієнта a . Менший опір визначає більшу величину струму крізь зразок, а це, своєю чергою, зумовлює надходження більшої кількості електричної енергії у провідну фазу композиту. Значення коефіцієнта a для всіх досліджених композитів, а також величини досягнутої рівноважної температури, яка відповідає даним рис. 3, наведено в таблиці.

На рис. 3 показані криві залежності величини рівноважної температури від докладеної напруги для композитів на основі ПЕ і ПВХ. З рисунка видно відповідність експериментальних значень обчисленим за рівнянням (1). Однак при збільшенні напруги вище певних значень спостерігали відхилення від квадратичного закону, і досяжна температура T_e значно нижча за розраховану за рівнянням (1). Спричиняє відхилення прояв ПТКО ефекту, внаслідок якого підвищення температури зі збільшенням вольтажу зумовлює термічне розширення полімерної матриці, що викликає руйнування провідних ланцюгів. Це зупиняє підвищення рівноважної температури і надалі навіть зменшує її з часом. Порівняння кривих для композитів на основі ПЕ і ПВХ демонструє значно вищий рівень впливу ПТКО ефекту для композитів на основі ПЕ. Деякий внесок ПТКО ефекту виражений навіть у композиті з сажею (рис. 3а). З рисунка видно, що ефект ПТКО проявляється найменшою мірою для композиту ПВХ-С

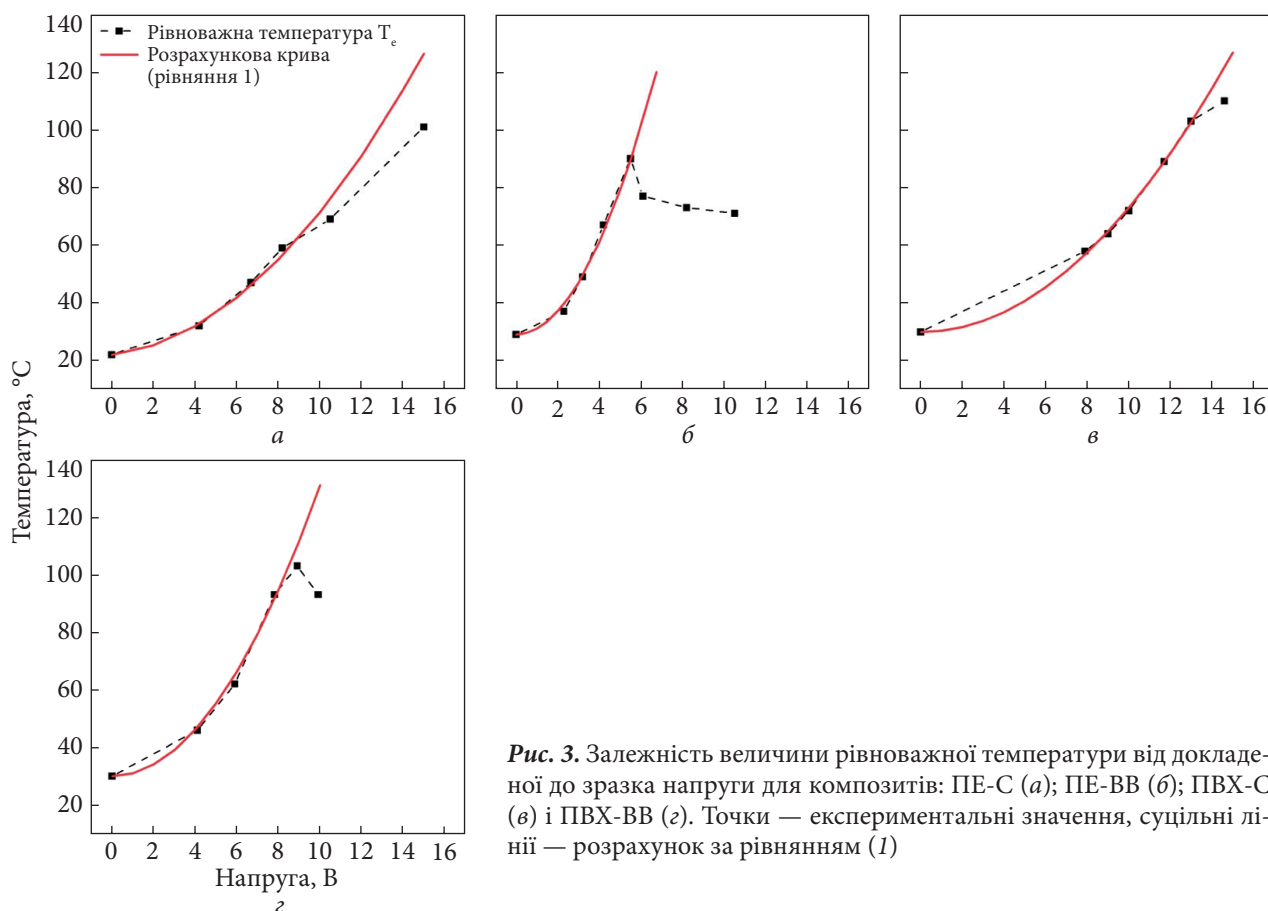


Рис. 3. Залежність величини рівноважної температури від докладеної до зразка напруги для композитів: ПЕ-С (а); ПЕ-ВВ (б); ПВХ-С (в) і ПВХ-ВВ (г). Точки — експериментальні значення, суцільні лінії — розрахунок за рівнянням (1)

(рис. 3в) і найбільшою мірою для композиту ПЕ-ВВ (рис. 3б). У роботах [42, 43] показано, що провідні наповнювачі типу ВВ за високого співвідношення сторін чинять більш виражений ефект ПТКО.

На рис. 4 показано залежність між P , що подається на зразок композиту, та досягнутою T_e . Як видно, вона описується лінійною функцією [36]

$$T_e = T_0 + b \cdot P \quad (2)$$

у всьому діапазоні температури й потужності незалежно від прояву ефекту ПТКО. Коефіцієнт b можна розрахувати за нахилом кривої лінійної залежності $T_e \sim P$, він вказує на ефективність нагрівання композиту джоулевым теплом. Величина рівноважної T_e визначається балансом між електричною потужністю, що подається на зразок (отриману зразком), та кількістю тепла, розсіяного в навколишньому середовищі за рахунок випромінювання й конвекції. Величина коефіцієнта b залежить від умов теплопередачі від наповнювача до полімерної матриці й рівня теплообміну

зразка з навколишнім середовищем. Форма зразка, його об'єм, тобто товщина й площа, також впливають на значення коефіцієнта b . Для плівкового зразка й об'ємного зразка значення b будуть різними (за однакового значення опору), оскільки теплообмін, що знижує T_e , вищий для плівки (вона має більшу поверхню, ніж об'ємний зразок). Автори робіт [19, 44, 45] також спостерігали лінійну залежність між

Експериментальні значення та розрахункові параметри для опису пірорезистивної поведінки зразків

Параметри	Одиниці вимірювань	Полімерна матриця	Наповнювач С	Наповнювач ВВ
R	Ом	ПЕ ПВХ	100 58,1	18,9 30,3
a	°C/B ²	ПЕ ПВХ	0,46 0,43	2,00 1,01
b	°C/Вт	ПЕ ПВХ	50 27	37 33
T_e	°C	ПЕ ПВХ	101 111	90 103

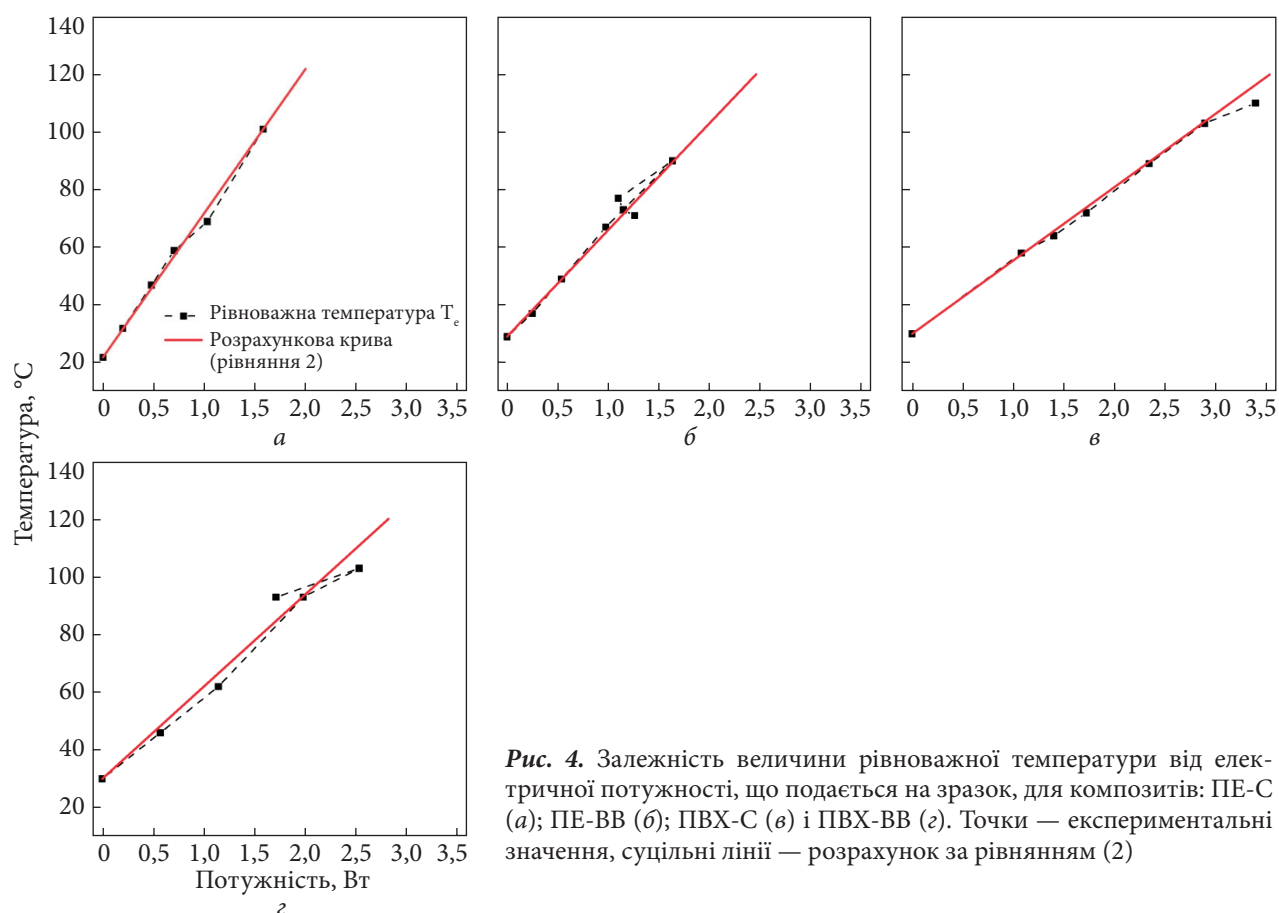


Рис. 4. Залежність величини рівноважної температури від електричної потужності, що подається на зразок, для композитів: ПЕ-С (а); ПЕ-ВВ (б); ПВХ-С (в) і ПВХ-ВВ (г). Точки — експериментальні значення, суцільні лінії — розрахунок за рівнянням (2)

потужністю та рівноважною температурою, а також квадратичну залежність між напругою і T_e .

Можна оцінити теплову енергію, необхідну для нагрівання зразків композиту, та енергію, яка розсіюється в навколишнє середовище. Наприклад, для нагрівання зразка композиту ПВХ-ВВ до значення T_e за докладання напруги $U = 8,9$ В (що дає рівноважну температуру $T_e = 108$ °С) необхідна кількість енергії дорівнює:

$$Q = C \cdot M \cdot (T_e - T_0), \quad (3)$$

де C — теплоємність композиту, складається з суми теплоємностей полімеру і наповнювача. $C = M_{\text{ПВХ}}C_{\text{ПВХ}} + M_{\text{ВВ}}C_{\text{ВВ}} = 0,86$ Дж/(г*°С), де $C_{\text{ПВХ}}$ і $C_{\text{ВВ}}$ — теплоємність чистого ПВХ і вуглецю відповідно, а $M_{\text{ПВХ}}$ і $M_{\text{ВВ}}$ — масові частки полімеру й наповнювача в композиті відповідно. Маса зразка $M = 0,75$ г, $T_e = 103$ °С і $T_0 = 30$ °С. Розрахунок згідно з рівнянням (3) дає кількість енергії, необхідної для нагрівання зразка ПВХ-ВВ до рівноважної температури, $Q_{\text{ПВХ-ВВ}} = 50,3$ Дж.

Кількість джоулевої теплової енергії (E), що виділяється у зразку, коли до нього докладається

електрична потужність $P = U \cdot I$ протягом часу t_e , за якого досягається T_e , можна розрахувати за формулою:

$$E = U \cdot I \cdot t_e. \quad (4)$$

Для параметрів потужності $U = 8,9$ В та $I = 0,28$ А, а також часу виходу на рівноважну температуру $t_e = 100$ с, значення $E = 249,2$ Дж. Отже енергія Q , необхідна для нагрівання зразка до T_e , становить 20 % від виділеного джоулевого тепла E (співвідношення $E/Q = 4,95$). Значення співвідношення E/Q залежить від інтенсивності обміну з навколишнім середовищем, а також від геометрії та маси зразка. У поточному дослідженні основна частина джоулевого тепла (80 %) розсіювалася у навколишнє середовище.

Зварювання полімерів за допомогою нагрівального елемента. Полімерні композити з пірорезистивними властивостями можна використовувати в різних галузях техніки, що висвітлено в огляді [1]. Ще однією перспективною сферою застосування пірорезистивних полімерних композитів є зварювання пластико-

вих деталей за допомогою НЕ [46, 47], зазвичай виготовленого з металевої сітки [48, 49]. Коли струм проходить через НЕ, він нагрівається джоулевым теплом, поверхневий шар полімерних деталей плавиться, що дає змогу з'єднати деталі і сформувати зварний шов. Оскільки сітка залишається в зварному з'єднанні, вона погіршує механічні властивості кінцевого продукту. Тому використання нагрівальних елементів з пірорезистивних композитів з такою самою полімерною матрицею, як і в з'єднуваних деталях, може забезпечити однорідність зварного з'єднання та його міцність [21, 30].

Для вивчення процесу зварювання пластикових деталей з використанням розроблених НЕ було обрано такі елементи на основі ПЕ-С для зварювання деталей з ПЕ. Слід зазначити, що НЕ, контактуючи зі зварюваними деталями, повинен виділяти таку кількість тепла, щоб розплавити себе, а також прилеглий полімерний шар з'єднуваних деталей. Однак низьке тепловиділення досліджуваних композитів не може забезпечити достатнє плавлення НЕ та поверхні зварюваних деталей. У зв'язку з цим для збільшення тепловиділення НЕ концентрацію сажі в композиті було збільшено до 30 об. % (ПЕ-30С). У такому разі опір зразка був менше на порядок порівняно зі зразком ПЕ-8С, тобто потужність, що подавалася на нагрівальний елемент, була на порядок вищою, що забезпечувало формування стабільного зварного з'єднання. У роботі [30] показано, що такий НЕ забезпечує розігрівання матеріалу в зоні зварювання до $T = 200\text{—}300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для визначення параметрів зварювання, які забезпечують формування зварного з'єднання з механічними властивостями, близькими до основного матеріалу, було проведено зварювання деталей з ПЕ внапуск з використанням НЕ на основі композиту ПЕ-30С. Використовували два режими зварювання: жорсткий режим, що характеризується коротким часом зварювання і високою напругою, поданою на НЕ, а також м'який режим зі ступінчастим збільшенням напруги та тривалим часом зварювання. Дані механічних випробувань зварних з'єднань, проведених у роботі [30], показали, що найменшу міцність мали зварні з'єднання, які формували протягом 30 с за високої напруги 20 В. З'єднання, які були сформовані з подачею ступінчастої напруги 10—15—20 В

протягом 120 с, продемонстрували найвищу міцність, на рівні матеріалу деталей. У режимі з коротким часом зварювання та високою напругою НЕ нагрівається до високої температури, але через низьку теплопровідність полімеру поверхневий шар матеріалу деталей розплавляється недостатньо внаслідок короткого часу зварювання, що знижує міцність зварного з'єднання в цьому режимі.

Процес зварювання для композитів на основі ПВХ досліджували з використанням НЕ на основі ПВХ-ВВ за збільшеного до 30 об. % вмісту наповнювача. Це забезпечувало високу провідність НЕ та, відповідно, виділення достатньої кількості джоулевої теплоти для досягнення температури вище точки плавлення НЕ і поверхні з'єднуваних деталей. Крім того, збільшення вмісту наповнювача в композиті зменшує прояв ефекту ПТКО [36], який обмежує нагрівання зони зварювання та знижує її температуру.

Деталі були виготовлені у вигляді смужок з пластин непластифікованого ПВХ завтовшки 5 мм розміром 60×15 мм. Зварювання проводили внапуск, НЕ укладали між смужками з площею зварювання 15×15 мм², до зони зварювання докладали силу притиску, еквівалентну 1 МПа. Було обрано м'який режим зварювання, напруга зростала ступінчасто 7—9—11—13 В через кожні 30 с, при цьому температура зростала від 90 до 140 $^{\circ}\text{C}$. Подальше збільшення напруги знижувало температуру через прояв ПТКО ефекту. Після механічних випробувань на розтягування НЕ залишився прикріпленим до однієї смужки і відбувся крихкий розрив тіла другої смужки, причому її кінцева частина залишилася прикріпленою до НЕ. Це свідчить про міцне адгезійне з'єднання деталей з ПВХ із НЕ, тобто міцність зварного з'єднання дорівнювала міцності матеріалу ПВХ смужки.

Висновки

Досліджено пірорезистивні властивості композитів на основі ПЕВГ і ПВХ, які містили 8 об. % сажі (С) або рубаних вуглецевих волокон (ВВ). Показано, що при докладанні електричної напруги до зразка композиту провідна фаза наповнювача виділяє джоулеве тепло, яке нагріває зразок до рівноважної температури (T_c). Було досліджено кінетичні закономірності нагріван-

ня провідних композитів (час-температура) і показано, що в процесі нагрівання композит швидко (~ 100 с) нагрівається до температури, близької до T_e , після чого відбувається тривалий (~ 400 — 800 с) вихід на плато T_e .

Рівноважна температура залежить від напруги, докладеної до зразка, і визначається балансом між електричною потужністю, докладеною до зразка, і кількістю тепла, розсіяного в навколишньому середовищі за рахунок випромінювання та конвекції. Показано, що значення T_e залежить від напруги (U), докладеної до зразка, за квадратичним законом, тоді як залежність T_e від потужності, що підводиться до зразка, описується лінійною залежністю.

Коли докладена U перевищує певне значення, T_e композиту сповільнює підвищення або навіть починає знижуватися. Це явище відбувається через наявність ефекту ПТКО (позитивного температурного коефіцієнта опору). Він полягає в тепловому розширенні полімерної матриці, яке частково руйнує провідні ланцюги наповнювача, збільшуючи електричний опір і, своєю чергою, зменшуючи електричну потужність, яка генерує джоулеве тепло. Встановлено, що провідна фаза, утворена сажею, менш чутлива до прояву ефекту ПТКО, ніж фаза вуглецевих волокон. Причиною є розгалужена провідна структура нанорозмірних частинок сажі, порівняно з мікророзмірними частинками вуглецевого волокна за великого

співвідношення довжина/діаметр. Тому найменший вплив ефект ПТКО має на композит ПЕ-С, а найбільший — на композит ПВХ-ВВ.

Порівняльний розрахунок кількості енергії (Q), необхідної для нагрівання зразка композиту (для прикладу взято зразок ПВХ-ВВ) до T_e , і кількості джоулевої теплової енергії (E), яка вивільняється у зразку під час докладання до нього електричної потужності, показав, що енергія Q становить 20 % від вивільненої у зразку енергії E (співвідношення $E/Q = 4,95$). Звідси видно, що основна частина енергії E (80 %) розсіюється до навколишнього середовища. Значення співвідношення E/Q залежить від інтенсивності обміну з навколишнім середовищем, а також від геометрії зразка.

Було продемонстровано можливість контактного зварювання полімерів ПЕВГ і ПВХ з використанням нагрівальних елементів, сформованих із композитів ПЕ-С і ПВХ-ВВ відповідно, за вмісту 30 об.% наповнювача в кожному. Зварювання проводили внапуск у ступінчастому режимі подачі напруги на НЕ за подовженого часу зварювання, що забезпечувало необхідний рівень розплавлення НЕ і поверхні зварюваних деталей. Зварні з'єднання продемонстрували максимальну адгезійну міцність, яка була на рівні міцності зварюваних полімерів. Отже, цей метод, що забезпечує високоякісне зварне з'єднання, є перспективним для використання в різних галузях промисловості.

REFERENCES

1. Liu Y., Zhang H., Porwal H., Busfield J. J. C., Peijs T., Bilotti E. Pyroresistivity in conductive polymer composites: A perspective on recent advances and new applications. *Polymer International*, 2019, **68**, 3: 299—305. <https://doi.org/10.1002/pi.5735>
2. Lu L., Guo H., Wang Y., Liu K., Martin-Fabiani I., Peijs T., Bilotti E., Zhang H., Liu Y. Dual enhancement of Joule heating and positive temperature coefficient behaviour in biodegradable nanocomposites via hybrid carbon nanofiller networks. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, 199: 109167. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2025.109167>
3. Kim H., Lee S. Characterization of Electrical Heating of Graphene/PLA Honeycomb Structure Composite Manufactured by CFDM 3D Printer. *Fashion and Textiles*, 2020, **7**: 8. <https://doi.org/10.1186/s40691-020-0204-2>
4. Wu X., Yin T., Liu W., Wan L., Liao Y. The Advances in Polymer-Based Electrothermal Composites: A Review. *Polymers*, 2025, **17**, 15: 2047. <https://doi.org/10.3390/polym17152047>
5. Liu Y., Zhang H., Porwal H., Tu W., Evans J., Newton M., Busfield J. J. C., Peijs T., Bilotti E. Universal Control on Pyroresistive Behavior of Flexible Self-Regulating Heating Devices. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**, 39: 1702253. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702253>
6. Cheng Y., Zhang H., Wang R., Wang X., Zhai H., Wang T., Jin Q., Sun J. Highly Stretchable and Conductive Copper Nanowire-Based Fibers with Hierarchical Structure for Wearable Heaters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**: 32925—32933. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09293>
7. Vertuccio L., De Santis F., Pantani R., Lafdi K. K., Guadagno L. Effective De-Icing Skin Using Graphene-Based Flexible Heater. *Composites Part B: Engineering*, 2019, **162**: 600—610. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.045>

8. Luo J., Lu H., Zhang Q., Yao Y., Chen M., Li Q. Flexible Carbon Nanotube/Polyurethane Electrothermal Films. *Carbon*, 2016, **110**: 343—349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.016>.
9. Noel H., Glouannec P., Ploteau J., Chauvelon P., Feller J. F. Design and Study of an Electrical Liquid Heater Using Conductive Polymer Composite Tubes. *Applied Thermal Engineering*, 2013, **54**: 507—515. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.02.022>.
10. Lee T., Lee S., Jeong Y. G. Carbon Nanotube/Cellulose Papers with High Performance in Electric Heating and Electromagnetic Interference Shielding. *Composites Science and Technology*, 2016, **131**: 77—87. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.06.003>.
11. Hu H., Zhao J., Jiang D., Jin Y., Xiong Z., Li S., Li C. Preparation and PTC properties of multilayer graphene/CB/HDPE conductive composites with different cross-linking systems. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, **173**: 108124. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108124>.
12. Park J., Jeong Y. G. Investigation of Microstructure and Electric Heating Behavior of Hybrid Polymer Composite Films Based on Thermally Stable Polybenzimidazole and Multiwalled Carbon Nanotube. *Polymer*, 2015, **59**: 102—109. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.003>.
13. Liu Y., Zhang H., Porwal H., Tu W., Wan K., Evans J., Newton M., Busfield J. J. C., Peijs T., Bilotti E. Tailored Pyroresistive Performance and Flexibility by Introducing a Secondary Thermoplastic Elastomeric Phase into Graphene Nanoplatelet (GNP)-Filled Polymer Composites for Self-Regulating Heating Devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**: 2760—2768. <https://doi.org/10.1039/C7TC05621D>.
14. Zhan Y., Meng Y., Li Y. Electric heating behavior of flexible graphene/natural rubber conductor with self-healing conductive network. *Materials Letters*, 2017, **192**: 115—118. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.045>.
15. Jung J.-M., Hong J.-H., Hwang I.-T. Facile construction of electrically-conductive carbon patterns from a cheap coal-type pitch and their application to electric heating devices. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **39**: 188—194. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.05.023>.
16. Jeong Y. G., An J.-E. Effects of mixed carbon filler composition on electric heating behavior of thermally-cured epoxy-based composite films. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, **56**: 1—8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.09.003>.
17. El-Tantawy F., Kamada K., Ohnabe H. A novel way of enhancing the electrical and thermal stability of conductive epoxy resin—carbon black composites via the Joule heating effect for heating-element applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **87**, 2: 97—109. <https://doi.org/10.1002/app.10851>.
18. Wang F. X., Liang W. Y., Wang Z. Q., Yang B., He L., Zhang K. Preparation and property investigation of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/epoxy composite films as high-performance electric heating (resistive heating) element. *Express Polymer Letters*, 2018, **12**, 4: 285—295. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.26>.
19. Yan J., Jeong Y. G. Synergistic Effect of Hybrid Carbon Fillers on Electric Heating Behavior of Flexible Polydimethylsiloxane-Based Composite Films. *Composites Science and Technology*, 2015, **106**: 134—140. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.11.016>.
20. Da Y., Wang Y., Dong H., Shang Q., Zhang Y., Wang H., Du Q., Gao J. Development of Carbon Nanotubes—Graphene—Polydimethylsiloxane Composite Film with Excellent Electrothermal Performance. *Energies*, 2024, **17**, 1: 46. <https://doi.org/10.3390/en17010046>.
21. Brassard D., Dubé M., Tavares J.R. Resistance welding of thermoplastic composites with a nanocomposite heating element. *Composites Part B: Engineering*, 2019, **165**: 779—784. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.038>.
22. Russello M., Catalanotti G., Hawkins S. C., Falzon B. G. Welding of Thermoplastics by Means of Carbon-Nanotube Web. *Composites Communications*, 2020, **17**: 56—60. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.11.001>.
23. Le H.H., Kolesov I., Ali Z., Uthardt M., Osazuwa O., Ilisch S., Radusch H.-J. Effect of filler dispersion degree on the Joule heating stimulated recovery behaviour of nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2010, **45**: 5851—5859. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4661-7>.
24. Isaji S., Bin Y., Matsuo M. Electrical Conductivity and Self-Temperature-Control Heating Properties of Carbon Nanotubes Filled Polyethylene Films. *Polymer*, 2009, **50**, 4: 1046—1053. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.033>.
25. Mamunya Y. P., Muzychenko Y. V., Lebedev E. V., Boiteux G., Seytre G., Boullanger C., Pissis P. PTC Effect and Structure of Polymer Composites Based on Polyethylene/Polyoxymethylene Blend Filled with Dispersed Iron. *Polymer Engineering and Science*, 2007, **47**, 1: 34—42. <https://doi.org/10.1002/pen.20658>.
26. Luo Y., Wang G., Zhang B., Zhang Z. The Influence of Crystalline and Aggregate Structure on PTC Characteristic of Conductive Polyethylene/Carbon Black Composite. *European Polymer Journal*, 1998, **34**, 8: 1221—1227. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00099-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00099-8).
27. Choi B.-K., Park S.-J., Seo M.-K. Effect of Processing Parameters on the Thermal and Electrical Properties of Electroless Nickel-Phosphorus Plated Carbon Fiber Heating Elements. *Carbon Research*, 2020, **6**, 1: 6. <https://doi.org/10.3390/c6010006>.
28. Berzina A., Klemenoks I., Tupureina V., Knite M. Ethylene-Octene Copolymer and Carbon Black Composite Electro-Thermal Properties for Self-Regulating Heating. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, **500**: 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/500/1/012012>.

29. Chu K., Lee S.-C., Lee S., Kim D., Moon C., Park S.-H. Smart Conducting Polymer Composites Having Zero Temperature Coefficient of Resistance. *Nanoscale*, 2015, **7**, 2: 471—478. <https://doi.org/10.1039/C4NR04489D>
30. Kolisnyk R., Korab M., Iurzhenko M., Masiuchok O., Mamunya Y. Development of Heating Elements Based on Conductive Polymer Composites for Electrofusion Welding of Plastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, **138**, 20: 50418. <https://doi.org/10.1002/app.50418>
31. Hou M., Yang M., Beehag A., Mai Y.-W., Ye L. Resistance welding of carbon fibre reinforced thermoplastic composite using alternative heating element. *Composite Structures*, 1999, **47**, 1—4: 667—672. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(00\)00047-7](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(00)00047-7)
32. Brassard D., Dubé M., Tavares J.R. Modelling resistance welding of thermoplastic composites with a nanocomposite heating element. *Journal of Composite Materials*, 2021, **55**, 5: 625—639. <https://doi.org/10.1177/0021998320957055>
33. Russello M., Catalanotti G., Hawkins S. C., Falzon B. G. Welding of thermoplastics by means of carbon-nanotube web. *Composites Communications*, 2020, **17**: 56—60. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.11.001>
34. Pang H., Xu L., Yan D. X., Li Z. M. Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**, 11: 1908—1933. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.07.007>
35. Mamunya Y. P. Carbon nanotubes as conductive filler in segregated polymer composites — electrical properties. In: Yellampalli S., editor. *Carbon Nanotubes—Polymer Nanocomposites*. InTech; 2011. <https://www.intechopen.com/chapters/16995>
36. Mamunya Y. P., Maruzhenko O., Kolisnyk R., Iurzhenko M., Pylypenko A., Masiuchok O., Godzierz M., Krivtsun I., Trzebicka B., Pruvost S. Pyroresistive properties of composites based on HDPE and carbon fillers. *Polymers*, 2023, **15**, 9: 2105. <https://doi.org/10.3390/polym15092105>
37. Zribi K., Feller J. F., Elleuch K., Bourmaud A., Elleuch B. Conductive polymer composites obtained from recycled polycarbonate and rubber blends for heating and sensing applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, **17**, 9-10: 727—731. <https://doi.org/10.1002/pat.776>
38. Sangroniz L., Landa M., Fernández M., Santamaría A. Matching rheology, conductivity, and Joule effect in PU/CNT nanocomposites. *Polymers*, 2021, **13**, 6: 950. <https://doi.org/10.3390/polym13060950>
39. Luo J., Lu H., Zhang Q., Yao Y., Chen M., Li Q. Flexible carbon nanotube/polyurethane electrothermal films. *Carbon*, 2016, **110**: 343—349. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.016>
40. Chu K., Park S. Electrical heating behavior of flexible carbon nanotube composites with different aspect ratios. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **35**: 195—198. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.033>
41. Mamunya Y., Maruzhenko O., Pidlisnyi A., Pylypenko A., Paraschenko I., Korab M., Iurzhenko M. Heating Elements Based on PVC and Carbon Fillers. *ACS Applied Electronic Materials*, 2024, **6**, 5: 3385—3394. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00204>
42. Dang Z.-M., Li W.-K., Xu H.-P. Origin of remarkable positive temperature coefficient effect in the modified carbon black and carbon fiber cofilled polymer composites. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**: 024913. <https://doi.org/10.1063/1.3182818>
43. Shen L., Wang F. Q., Yang H., Meng Q. R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. *Polymer Testing*, 2011, **30**, 4: 442—448. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.007>
44. An J.-E., Jeong Y. G. Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films. *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 6: 1322—1330. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.005>
45. Xu F., Aouraghe M. A., Xie X., Zheng L., Zhang K., Fu K. K. Highly stretchable, fast thermal response carbon nanotube composite heater. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, **147**: 106471. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106471>
46. Stavrov D., Bersee H. E. N. Resistance welding of thermoplastic composites—an overview. *Composites: Part A—Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**, 5: 603—614. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.08.003>
47. Korab M. G., Yurzhenko M. V., Demchenko V. L., Mamunya Ye. P. Modern models of formation of polymer welded joints materials (Review). *The Paton Welding Journal*, 2023, **1**: 47—55. <https://doi.org/10.37434/tpwj2023.01.06>
48. Dube M., Hubert P., Yousefpour A., Denault J. Resistance welding of thermoplastic composites skin/stringer joints. *Composites: Part A—Applied Science and Manufacturing*, 2007, **38**: 2541—2552. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.04.005>
49. de Souza S. D. B., Abrahão A. B. R. M., Costa M. L., Marlet J. M. F., Hein L. R. O., Botelho E. C. Experimental Investigation of Processing Welding Parameters for PPS/Carbon Fiber Laminates for Aeronautical Applications. *Advanced Materials Research*, 2016, **1135**: 62—74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1135.62>

Received 22.08.2025

Yevgen Mamunya¹

ORCID: 0000-0003-3855-2786

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, 02155, Kyiv, Ukraine

ymamunya@ukr.net

Oleksii Maruzhenko²

ORCID: 0000-0002-3561-5916

E.O. Paton Electric Welding Institute

Kazymyr Malevych St., 11, 03150, Kyiv, Ukraine

Andrii Pidlisnyi²

ORCID: 0009-0009-5156-4221

Sergii Suprun²

ORCID: 0009-0005-7969-7975

Andrii Pylypenko^{1,3}

ORCID: 0000-0003-0538-1386

Iryna Parashchenko¹

ORCID: 0000-0002-9797-6530

Andrii Misiura²

ORCID: 0000-0001-9918-1670

Maksym Iurzhenko^{1,2}

ORCID: 0000-0002-5535-731X

Mykola Korab²

ORCID: 0000-0001-8030-1468

¹ Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, 02155, Kyiv, Ukraine

² E.O. Paton Electric Welding Institute

Kazymyr Malevych St., 11, 03150, Kyiv, Ukraine

³ 3 Donetsk Institute for Physics and Engineering named

after O.O. Galkin of the NAS of Ukraine

46, Nauki Ave., Kyiv, 03028, Ukraine

THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITES WITH PYRORESISTIVE PROPERTIES AND THEIR APPLICATIONS FOR PLASTIC WELDING

Pyroresistive composites based on high-density polyethylene (HDPE) and polyvinyl chloride (PVC) were studied, which contained two types of filler, carbon black (C) or chopped carbon fibers (CC) in an amount of 8 vol.%. It was shown that when an electric voltage is applied to a composite sample, Joule heat is released, which heats the composite to an equilibrium temperature T_e . The dependence of the equilibrium temperature on the voltage U is described by the quadratic equation $T_e = T_0 + a \times U^2$, and on the electric power P supplied to the sample by the linear equation $T_e = T_0 + b \cdot P$, where T_0 is the initial temperature, a , b are the coefficients. However, when the voltage is increased above certain values, a deviation from the quadratic law is observed, and the achievable temperature T_e is significantly lower than that calculated by the equation. The reason for the deviations is the manifestation of the PTC effect (positive temperature coefficient of resistance), as a result of which an increase in temperature due to an increase in voltage causes thermal expansion of the polymer matrix, which leads to the destruction of the conductive chains of the filler and an increase in the resistance of the sample. A comparison of the curves for composites based on HDPE and PVC demonstrates a significantly higher level of influence of the PTC effect for composites based on PE, and also a higher influence for composites containing carbon fibers compared to carbon black. A comparative calculation of the amount of energy Q required to heat a composite sample to T_e and the amount of Joule thermal energy E released in the sample when electrical power is supplied to it showed that the energy Q is 20% of the Joule thermal energy E released in the sample, i.e. the main part of the Joule thermal energy (80%) is dissipated to the environment. The value of the E/Q ratio depends on the intensity of exchange with the environment, as well as on the geometry of the sample. The possibilities of contact welding of plastics using a heating element (HE) made of pyroresistive material are shown. This method demonstrated the maximum adhesive strength of the welded joint, which is comparable to the strength of the welded polymers, both for HDPE and PVC, and is promising for use in various industries.

Keywords: thermoplastic polymers; carbon fillers; polymer composites; pyroresistive effect; welding.