

ВПЛИВ ВМІСТУ СТРУМОПРОВІДНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

НОВАК Д.С., БЕРЕЗНЕНКО Н.М.
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ
nbereznenko@mail.ru

The technology for producing metal-filled compositions based on polyethylene was developed. As filler was used aluminum powder and copper powder. Analyzed the literature in the field of production metal-filled compositions based on polyethylene (PE). Identified main ways of getting metal-filled compositions. In this work were investigated mixtures with different ratio of components. The optimal regimes of processing for PE compositions were developed. Conductive and physical-mechanical properties of the compositions were investigated. Flowsheet for manufacture metal-filled polyolefin compositions was developed.

Полімерні матеріали з високою струмопровідністю знайшли широке застосування при вирішенні завдань у електротехнічній та хімічній промисловості, приладобудуванні, авіаційній техніці, сільському господарстві, побуті та інших галузях. Їх використовують для виготовлення струмопровідних покриттів та клеїв; виробів, на яких не повинні накопичуватись електростатичні заряди [1]. Також є приклади, де застосовуються струмопровідні полімерні матеріали для отримання низьковольтних електронагрівачів [2], граничні температури експлуатації яких змінюються в залежності від того, який полімер використовується. Перспективним є використання струмопровідних композиційних матеріалів для виготовлення захисних матеріалів для екранування від електромагнітних випромінювань [3].

В якості струмопровідних наповнювачів традиційно застосовують тонкодисперсні металеві порошки та вуглецеві матеріали. Останнім часом металевонаповнені полімерні композити (МПК) показали себе як група конструкційних матеріалів, в якій оптимально поєднуються міцність, електро- і теплопровідність та інші властивості металів з високою хімічною стійкістю. Універсальність МПК полягає в тому, що при правильному виборі вихідних компонентів, процесів та методів їх виготовлення вдається отримати конструкційний матеріал, який поєднує в собі комплекс фізико-механічних властивостей, а також створити надійну, легку, ефективну та дешеву конструкцію.

Методологія дослідження. З метою аналізу впливу природи наповнювачів на струмопровідність композиційних полімерних матеріалів було виготовлено зразки, які у своєму складі містили різні струмопровідні наповнювачі (а саме алюмінієвий та мідний порошки) з певною концентрацією. Рецептурний склад зразків композицій наведений у таблиці 1.

Таблиця 1.

Рецептурний склад металонаповнених композицій на основі ПЕ

№ композиції	Компоненти, мас. %	№ композиції	Компоненти, мас. %
	ПЕ – ПА-3		ПЕ – ПМС-1
1	95% – 5%	5	95% – 5%
2	90% – 10%	6	90% – 10%
3	80% – 20%	7	80% – 20%
4	75% – 25%	8	75% – 25%

В результаті проведення вимірювань електричного опору зразків, які досліджувались було отримано наступні дані, що наведені у таблиці 2.

Таблиця 2.

Показники об'ємного опору та струмопровідності композицій

Композиція	Вміст зразка	ρ_v , Ом·м	γ_v , См/м
ПЕВТ	Поліетилен порошок	$2,7 \cdot 10^{13}$	$3,7 \cdot 10^{-14}$
№1	ПЕ 95% + алюм. порошок 5%	$1,2 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
№2	ПЕ 90% + алюм. порошок 10%	$1,9 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
№3	ПЕ 80% + алюм. порошок 20%	$3,1 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
№4	ПЕ 75% + алюм. порошок 25%	$8,1 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
№5	ПЕ 95% + мідний порошок 5%	$3,4 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^{-5}$

№6	ПЕ 90% + мідний порошок 10%	$1,5 \cdot 10^4$	$6,6 \cdot 10^5$
№7	ПЕ 80% + мідний порошок 20%	$9,5 \cdot 10^1$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
№8	ПЕ 75% + мідний порошок 25%	$2,1 \cdot 10^1$	$4,8 \cdot 10^{-2}$

Результати та їх обговорення. З даних таблиці 2 видно, що значення питомого об'ємного опору композицій значно залежить від виду наповнювача. Так, найменше значення опору $2,1 \cdot 10^1$ Ом·м має композиція з наповнювачем мідний порошок 25% , найбільше значення $1,2 \cdot 10^5$ Ом·м – з алюмінієвим порошком 5%. Отже, видно, що питомий опір значно залежить від вмісту наповнювача.

Вивчення деформації та руйнування наповнених полімерів [3] є важливим джерелом інформації про роль наповнювача, полімерного сполучення та їх взаємодії у формуванні фізико-механічних властивостей наповнених систем.

Залежність межі міцності та відносного видовження при розриві ПЕ композицій від вмісту наповнювачів (ПА-3 і ПМС-1) наведено на рис. 1.

Вплив дисперсного наповнювача на міцність наповнених композицій залежить від характеру упаковки частинок, їх розмірів та взаємодії на границі розподілу [4]. При розтягненні матриця деформується з руйнуванням адгезійних зв'язків з наповнювачем, що зменшує міцність та подовження при розтязі наповнених дисперсними частинками полімерів.

Із вище наведених графіків залежності міцності при розриві від вмісту наповнювача, можна зробити висновки, що фізико-механічні властивості композицій ПЕ наповнених металевими порошками зменшуються.

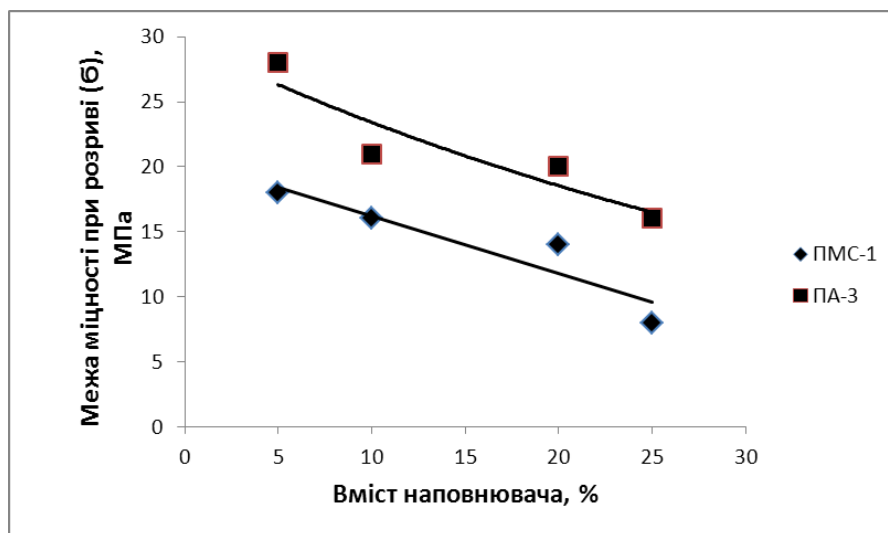


Рис. 1. Зміна межі міцності при розриві від вмісту алюмінієвого та мідного порошоків у композиції.

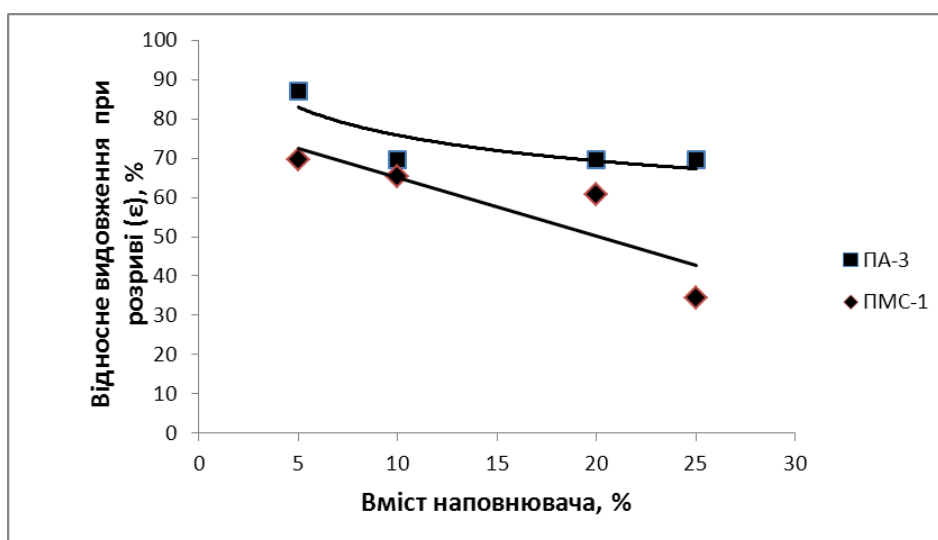


Рис. 2. Залежність відносного видовження при розриві від вмісту алюмінієвого та мідного порошоків.

Особливе зменшення міцності при розриві спостерігається у ПЕ наповненого мідним порошком, щодо ПЕ композиції наповненої алюмінієвим порошком при вмісті наповнювача більше 10% показник міцності при розриві змінюється не так різко. На рис. 2. наведено залежності відносного видовження ПЕ композиції від вмісту наповнювачів алюмінієвого та мідного порошоків.

На рис. 3. показана залежність модуля пружності ПЕ композиції від вмісту металевих наповнювачів. В наведених залежностях видно зменшення границі міцності та відносного подовження при збільшенні концентрації металевих порошків. Більшість дослідників пов'язують це з тим, що збільшується частка наповнювача, який локалізується при кристалізації в неупорядкованих частинах полімеру. Якщо ці частинки великі у порівнянні з неупорядкованими ділянками, то вони впливають на ці ділянки всією своєю поверхнею, торкаючись кількох таких областей, а також кристалічних ділянок, на які вони впливають менше. При цьому наповнювач в тому чи іншому ступені взаємодіє з полімером. В залежності від сили цієї взаємодії відбувається різне за ступенем подальше зменшення гнучкості ділянок макромолекул, що взаємодіють з поверхнею частинок наповнювача, яке може досягти значень, менших за оптимальні. Останнє явище супроводжується погіршенням міцності та подовження при розриві.

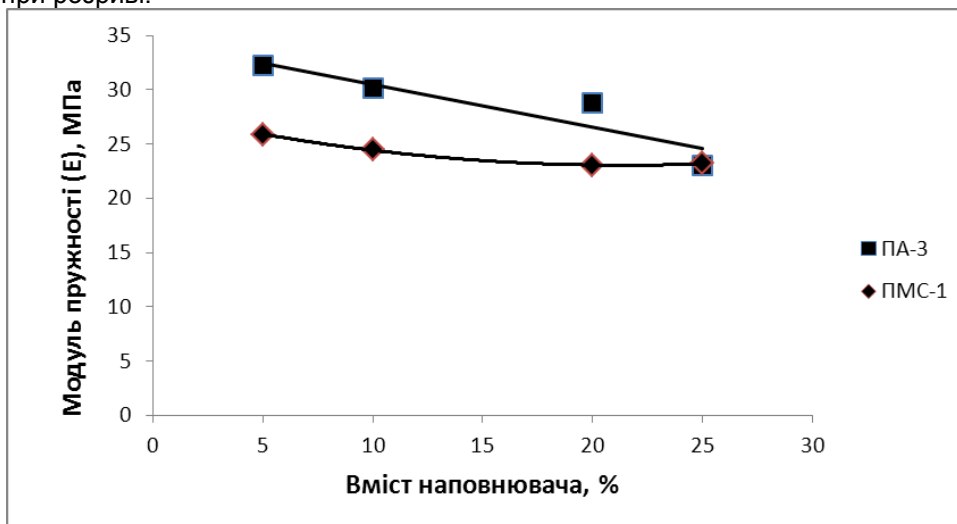


Рис. 3. Зміна модуля пружності ПЕ композицій від вмісту алюмінієвого та мідного порошків.

Із графіків видно, що зі збільшенням концентрації наповнювача модуль пружності зменшується. В композиції з алюмінієвим порошком модуль пружності зменшується зі збільшенням концентрації наповнювача в композиції. А в композиції з мідним порошком модуль пружності різко зменшується до вмісту мідного порошку 20%, а потім трішки збільшується при вмісті 25%.

Структурні дослідження проводились із композиціями, які наповнені порошками міді та алюмінію у кількості 5%. Для деяких порошкоподібних металів, форма частинок може суттєво залежати від метода їх одержання. Наприклад, форма частинок алюмінію може бути досить різноманітною, починаючи від лускоподібної, і закінчуючи наближеною до сферичної.

Достатньо важливим, з точки зору забезпечення струмопровідності наповнених полімерних матеріалів, є структура поверхні частинок наповнювача. Крім того структура поверхні суттєво впливає на величину адгезії між полімерною матрицею та наповнювачем. Вплив дисперсного наповнювача на струмопровідні і фізичні властивості наповнювачів не є однозначним. З одного боку підвищення розмірних характеристик частинок призводить до більш швидкого досягнення перколяційного порогу, а з іншого боку збільшення розмірних характеристик може суттєво підвищити неоднорідність розподілу частинок в плівці, та погіршити її фізико-механічні характеристики [5].

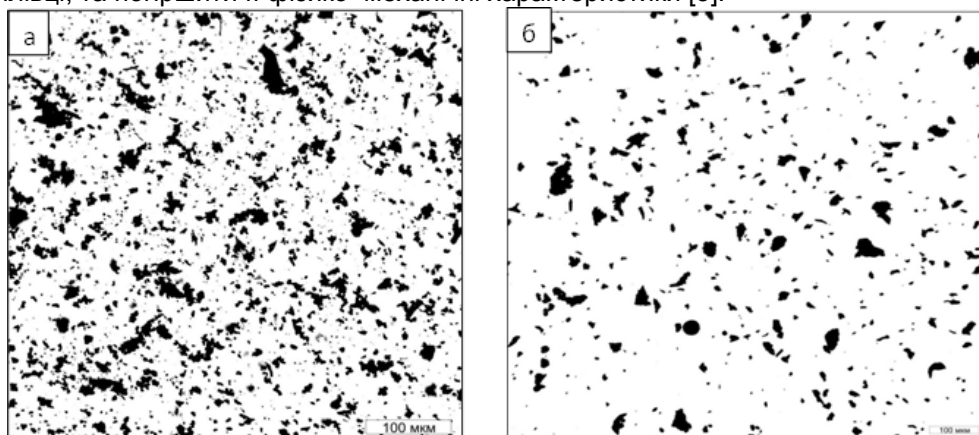


Рис. 4. Мікрофотографії частинок електропровідних наповнювачів в світлі, що проходить: а) алюміній; б) мідь.

На рис. 4, 5 наведені мікрофотографії частинок струмопровідних наповнювачів, які пропонується використовувати для виготовлення струмопровідних композицій. Це тонкодисперсні порошки металів -

алюмінію (4, 5 а), та міді (4, 5 б). З наданих малюнків видно, що дані наповнювачі суттєво відрізняються як за розмірами, так і за формою частинок. Методом аналізу зображень, було проведено детальне вивчення розмірних характеристик частинок наповнювачів, а також показників, що відповідають за їх форму [6]. З фотографій видно, що доля частинок наповнювачів міді з розміром від 0 – 50 мкм складає біля 60 % від всієї маси частинок. В той же час доля частинок розміром до 50 мкм для алюмінію суттєво більша і складає приблизно 90 %.

Характерно, що доля частинок, форма яких наближена до круглої (показник форми перевищує 0,8) суттєво відрізняється для різних типів наповнювачів. Для міді цей показник не є суттєво визначальним і складає приблизно 2%. Алюміній має найбільшу долю частинок, форма яких наближена до круглої (20%). Загалом можна відмітити, що найбільш широкий розподіл частинок наповнювача за формою спостерігається у алюмінієвому порошку.

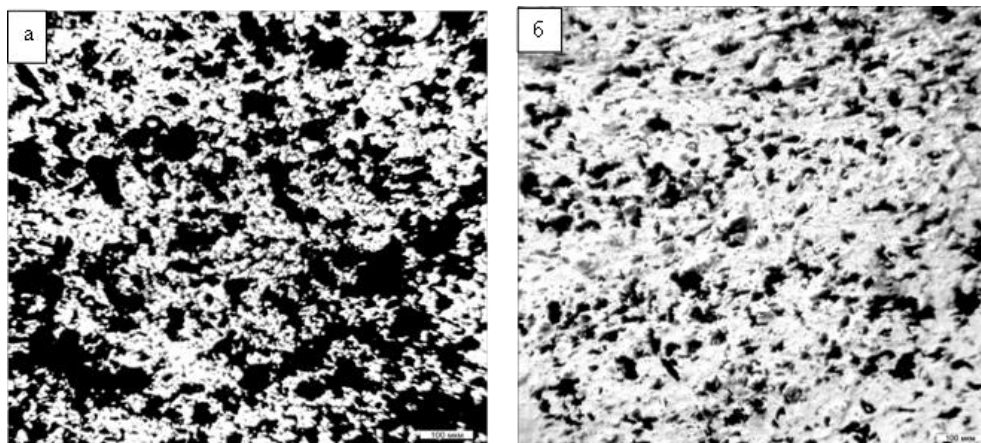


Рис. 5. Мікрофотографії композиційних плівок на основі ПЕ наповнені 5% електропровідного наповнювача: а) алюміній; б) мідь.

Висновки

Експериментально визначено, що шляхом введення металевих порошоків можна регулювати електрофізичні властивості поліетиленової композиції. Показано що введення мідного порошку в кількості 25% мас. дозволяє знизити об'ємний опір до $2,1 \cdot 10^1$ Ом для ПЕ композиції, а введення алюмінієвого порошку в кількості 25% до $8,1 \cdot 10^1$ Ом·м. Також визначено, що зі збільшенням вмісту наповнювача значення відносного видовження та межі міцності при розриві зменшуються.

Література

1. Гарматюк Р. Т. Оптимізація складу електропровідного полімерного композиційного покриття. Вісник ЖДТУ №1 (48). - 2009. - С. 29-34.
2. Квантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. – Санкт- Петербург: НОТ. – 2010. - 461с.
3. Мишак В.Д., Мамуня С.П., Лебедєв С.В. Термопластичні металополімерні провідні композиції// Тезиси докладов Українсько-Російського симпозиума по високомолекулярним соединениям.- Донецьк - 2001. - с.30.
4. Новак Д.С., Кузнецов П.О., Березненко Н.М., Шостак Т.С., Пахаренко В.О. Сучасний стан створення струмопровідних полімерних матеріалів. // Вісник КНУТД, 2010.- № 4.-С. 81-93.
5. Новак Д.С., Березненко Н.М, Шостак Т.С., Пахаренко В.О, Богатирьова Г.П, Ліник Н.О.Базалій Г.А Струмопровідні наноккомпозити на основі поліетилену / Сборник трудов Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля, 2011, выпуск 14.-С. 394-398.
6. Андріїв В.І., Березненко Н.М., Новак Д.С. Виробництво струмопровідних полімерних матеріалів Сборник научных трудов SWorld- выпуск 3 (36). Том 6. – Иваново: МАРКОВА АД, 2014 – с. 13–18.