

УДК 677-19.001.5

КУРИПТЯ Я.А., СЛЄПЦОВ О.О., ШОСТАК Т.С., САВЧЕНКО Б.М.

Київський національний університет технологій та дизайну

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ГІБРИДНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Мета. Встановлення впливу хімічної природи, структури та вмісту дисперсних та волокнистих наповнювачів на електропровідність гібридних композитів (ГК) на основі поліолефінів (ПО) та дослідження технологічних і експлуатаційних властивостей цих ГК.

Методика. Зразки композицій отримували методом компаундування у дві стадії: 1) перемішування компонентів в лопатевому турбозмішувачі періодичної дії; 2) одношнекова екструзія з подальшим гранулюванням композицій. Друга стадія компаундування повторювалась декілька разів для досягнення максимально однорідного розподілу компонентів в композиції. Для дослідження властивостей отриманих композицій було використано такі методи: вольт-амперометричні вимірювання об'ємного та поверхневого опору; визначення густини твердого тіла гідростатичним зважуванням; визначення показника течії розплаву за допомогою капілярної віскозиметрії; визначення міцності, видовження, модуля пружності; визначення ударної міцності за Шарпі.

Результати. Показана можливість створення композицій з різними типами наповнювачів на основі ПО із регульованими електропровідними та експлуатаційними властивостями. Встановлено, що провідність ГК зростає швидше в порівнянні з наповненням композиції одним з дисперсних або волокнистих наповнювачів, які використовувалися. Встановлено, що додавання волокнистих наповнювачів залежно від типу покращують механічні властивості ПО, а додавання порошкового наповнювача усуває недоліки, обумовлені анізотропією волокнистих наповнювачів у разі наповнення волокном, що підтверджується даними електрофізичних та фізико-механічними випробувань.

Наукова новизна. Розроблено новий спосіб варіювання електропровідних та інших експлуатаційних властивостей шляхом створення ГК на основі ПО.

Практична значимість. Отримані ГК з регульованими електропровідними і експлуатаційними властивостями можуть бути використані в якості елементів мереж низьковольтного струму, або як антистатиками.

Ключові слова: гібридні композиції, волокнистий, дисперсний наповнювач, поліолефіни, електропровідність, міцність.

Вступ. Розширення галузей застосування та підвищення вимог до властивостей полімерних матеріалів обумовили пошук методів їх модифікації. Одним із простих і ефективних способів, який забезпечує композитам нові прогнозовані характеристики, є введення в полімери наповнювачів різної хімічної природи (метали, вуглецеві наповнювачі), форми та розмірів (волокно, дисперсний порошок). Поєднання і комбінування двох різних наповнювачів може приводити до появи нових унікальних властивостей створених композицій. Введення волокнистих наповнювачів (мідні,

вуглецеві волокна) разом з порошковими (електропровідна сажа) в полімерну композицію впливає на міжфазні явища та дозволяє регулювати процес утворення електропровідних структур. Комбінування волокнистого та дисперсного порошкового наповнювачів дозволяє досягти електропровідного стану полімерної композиції при меншому сумарному вмісті цих наповнювачів, ніж при наповненні полімеру кожним з них окремо. Таке явище можна пояснити рівномірним заміщенням незаповненого волокнистим наповнювачем простору в полімерній матриці порошком, що відіграє роль електропровідного «містка» між волокнами. Комбінування наповнювачів дає змогу створити сучасні ГК з контрольованими експлуатаційними властивостями.

Постановка завдання. ГК – матеріали, що можуть поєднувати властивості волокно наповнених та дисперсно наповнених композиційних матеріалів. ГК можуть володіти одночасно перевагами мікро- і макронаповнених композитів. Розвинений перехідний шар на межі полімер-наповнювач значною мірою впливає на властивості ГК. Введення волокнистого і порошкового наповнювачів дозволяє регулювати протяжність та властивості міжфазного перехідного шару, створює ефективну електропровідну структуру наповнювачів в композиті. Також відомо, що волокнистий наповнювач одночасно виступає в ролі армуючого агенту, що значно покращує фізико-механічні властивості створених ГК.

Результати дослідження. Для дослідження були використані: ПО поліпропілен (ПП) та поліетилен (ПЕ), привитий співполімер поліетилену з малеїновим ангідридом (ПЕМА), вуглецеве волокно ($l = 1-2$ мм, $d = 5 \pm 0,3$ мкм), мідне волокно ($l = 1-2$ мм, $d = 85 \pm 0,5$ мкм) електротехнічної марки МТ ТУ У 27.4-00195452.006-2001, модифіковане захисним срібним покриттям, електропровідна сажа Ketjenblack EC. Створення ГК включає такі етапи: приготування порошкових ПО, змішування всіх компонентів композицій, отримання гранул композицій методом екструзії, переробка гранул у виріб. Вихідні ПО у вигляді відходів подрібнювались у порошок на роторній ножовій дробарці, для подальшого полегшення введення в полімерну матрицю компонентів ГК. Наступною стадією було змішування ПО та наповнювачів за відповідними рецептурами, наведеними в табл. 1. Перемішування відбувалось на одностадійному лопатевому турбозмішувачі періодичної дії типу Henschel. Для переробки суміші використовували одношнековий екструдер ($D=27$ мм, $L/D=30$) зі статичним змішувачем та стегною філь'єрою [1-2]. Отриману стренгу ГК гранулювали. Стадії екструзії та гранулювання повторювались декілька разів. Завершальним етапом була операція екструзії через головку з плоскою щілиною.

Таблиця 1

Вихідний склад ГК на основі ПО, %об.

№ комп. / Складові	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ПП-матриця	90	80	70	90	80	70	90	80	70	90	80	70
Вуглецеве волокно	-	-	-	10	20	30	-	-	-	5	10	15
Мідне волокно	10	20	30	-	-	-	5	10	15	-	-	-
Сажа	-	-	-	-	-	-	5	10	15	5	10	15
№ комп. / Складові	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ПЕ-матриця	90	80	70	90	80	70	90	80	70	90	80	70
Вуглецеве волокно	-	-	-	10	20	30	-	-	-	5	10	15
Мідне волокно	10	20	30	-	-	-	5	10	15	-	-	-
Сажа	-	-	-	-	-	-	5	10	15	5	10	15

Отримали зразки ГК у вигляді стрічкового матеріалу шириною 26 мм та товщиною 1-2мм, мікрофотографії структури деяких із них представлені на рис.1.

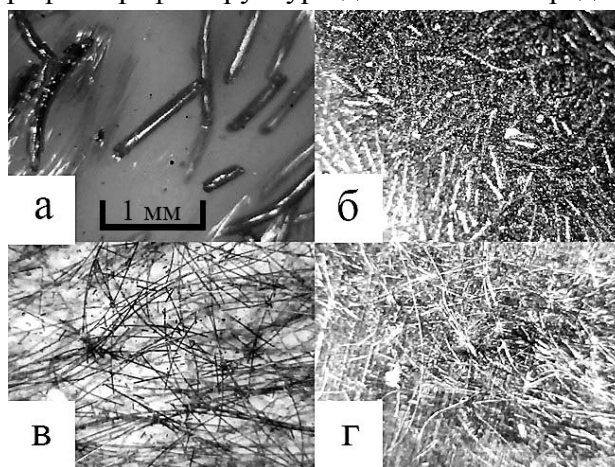


Рис. 1. Мікрофотографії ГК , наповнених: а) мідними волокнами; б) мідними волокнами та графітізованою сажею; в) вуглецевими волокнами; г) вуглецевими волокнами та графітізованою сажею

Були визначені електропровідність та фізико-механічні властивості одержаних зразків. Вимірювання електропровідності проводили за ГОСТ 6433.2-71 - методи визначення електричного опору при постійній напрузі [3-4]. Зразки, відібрані згідно вимог розміром 26 мм на 26 мм розмішували в стандартизовану комірку. Тераомметр Еб-13А, під'єднаний до комірки, фіксував значення опору зразків. Визначення міцності, видовження модуля пружності проводили за ГОСТ 11262-80 – метод випробування на розтяг, ударну міцність за Шарпі - ГОСТ 4647-80, показник течії розплаву за ГОСТ 11645-73, густину за ГОСТ 15139-69. Визначені електричні властивості гібридних композицій на основі поліолефінів наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Електричні властивості ГК на основі ПО

№ комп.	ПП-матриця	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Показник													
Питомий поверхневий опір ρ_s , Ом	10^{16}	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{11}$	10^5	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^6$	10^3	$8 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^2$
Питомий об'ємний електричний опір ρ_v , Ом·м	10^{17}	$7 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^3$	10^9	$4 \cdot 10^4$	10^2
№ комп.	ПЕ-матриця	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Показник													
Питомий поверхневий опір ρ_s , Ом	10^{16}	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{11}$	10^5	$6 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^6$	10^3	$8 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^2$
Питомий об'ємний електричний опір ρ_v , Ом·м	10^{17}	$7 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{112}$	$7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^3$	10^9	$8 \cdot 10^4$	10^2

В табл. 3 наведена інформація про фізико-математичні властивості стрічок ГК на основі ПО.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості стрічок з ГК на основі ПО

№ композиції	ПП-матриця	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Показники													
Міцність на розтяг σ , МПа	28	29	28	26	31	48	59	27	26	24	31	47	53
Відносне видовження при розриві ϵ_p , %	85	80	72	53	72	64	51	73	61	42	78	61	45
Модуль пружності на розтяг E, МПа	1300	1450	1600	1750	1650	1850	1950	1400	1450	1700	1650	1700	1900
Ударна міцність, кДж/м ²	16	16	17	16	18	19	23	15	17	15	18	18	23
ПТР, г/10 хв	3	5	3	2	3	2	2	4	4	3	4	4	3
Уявна густина ρ , г/см ³	0,91	1,71	2,51	0,99	1,07	1,14	1,04	1,29	1,66	2,04	0,97	1,04	1,1
№ композиції	ПЕ-матриця	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Показники													
Міцність на розтяг σ , МПа	19	19	18	17	20	26	37	18	17	17	20	24	32
Відносне видовження при розриві ϵ_p	120	105	81	54	81	61	45	100	72	48	52	82	43

Продовж. табл. 3

№ композиції / Показники	ПП-матриця	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Модуль пружності на розтяг E, МПа	650	600	800	950	850	1100	1350	650	850	900	850	1100	1250
Ударна міцність, кДж/м ²	28	27	26	28	32	36	39	25	25	21	31	37	38
ПТР, г/10 хв	2	3	3	2	3	4	3	4	3	3	4	4	3
Уявна густина ρ, г/см ³	0,92	1,72	2,52	3,32	1	1,08	1,15	1,3	1,67	2,05	0,99	1,05	1,17

Для зразків №1-3 питомий поверхневий опір зменшується із збільшенням вмісту наповнювача, така ж залежність характерна і для питомого об'ємного опору відповідно.

Зразки №4-6, що наповнені вуглецевим волокном, мають подібну залежність питомих опорів від вмісту наповнювача. Відмінністю є значно менші значення показників опору (на декілька порядків). Можна припустити, що в даному випадку вирішальну роль відіграє розмір частинок та природа наповнювача. Менші геометричні розміри в поєднанні з вищими показниками електропровідності вуглецевих волокон краще проявляють себе, ніж мідні волокна. Зразки №7-9 та №10-12 з гібридним поєднанням наповнювачів (мідні волокна, сажа та вуглецеві волокна, сажа відповідно) в порівнянні з №1-3 та №4-6 мають показники електричного опору в середньому на 2-3 порядки менші. Загалом зразки №10-12 показали найкращі показники електропровідності. Аналогічно серед зразків з ПЕ матрицею(№13-24) можна виділити найкращі №22-24. Звідси можна заключити, що застосування кожного з наповнювачів окремо для створення полімерних композитів не дає бажаного результату. Краще себе проявляє поєднання в ГК волокнистих та дисперсних наповнювачів з їх унікальними властивостями. Можна припустити, що поєднання різних типів наповнювачів (дисперсний порошок та волокно) створює умови для утворення електропровідних структур, де сажа відіграє роль електропровідного елемента між частинками волокнистого наповнювача (рис. 2).

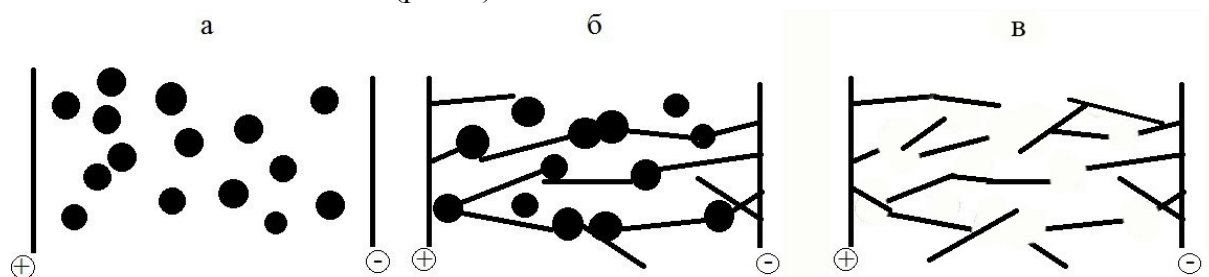


Рис.2.Схематичне зображення розподілу частинок дисперсних і волокнистих наповнювачів в структурі ПО композицій:

а)дисперсний наповнювач; б) дисперсний і волокнистий наповнювачі; в) волокнистий наповнювач

В якості волокнистих наповнювачів було вибрано різні типи матеріалів: металічні волокна (мідне волокно і мідне волокно покрите шаром срібла); та вуглецеві.

Вуглецеві волокна в порівнянні з мідними мають вищу анізотропію, що може покращити механічні властивості отриманих ГК.

З результатів видно, що композиції № 1-3, № 4-6 та № 13-15, № 16-18 в порівнянні з композиціями № 7-9, № 10-12 та № 19-21, № 22-24 відповідно мають трохи вищі показники міцності на розтяг, ударної міцності, модуля пружності і менші показники відносного видовження. Такі результати можна пояснити присутністю порошкового наповнювача в композиціях № 7-12 та 19-24, що швидше всього послаблює армуючу дію волокнистих наповнювачів в ГК. Проведені дослідження ПТР зразків показали що зі збільшення вмісту волокнистих наповнювачів показник зменшується в порівнянні з показниками вихідних ПО. Гібридне наповнення має суттєвий вплив на зменшення показників ПТР зі збільшенням вмісту наповнювача за рахунок присутності дисперсного порошку в ГК. Густина зразків композицій, наповнених мідними волокнами, значно відрізняється від густини матричного полімеру за рахунок наповнення матеріалом з високою питомою густиною. Але в порівнянні з густиною міді густина ГК набагато менша навіть при значному наповненні. Інші наповнювачі значних змін в густину ГК не вносять і для цих ГК густина відрізняється від густини матричного полімеру не більше, ніж на 1 г/см^3 .

Для підвищення фізико-механічних властивостей композицій №3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 в їх рецептурний склад було введено 5% компатибілізатору - привитого співполімеру ПЕМА (табл. 4), в якому привиті ангідридні групи малеїнового ангідриду.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості ГК композицій на основі ПО з привитим співполімером ПЕМА

№ композиції	25	26	27	28	29	30	31	32
Показники								
Міцність на розтяг σ , МПа	29	28	26	31	48	59	27	26
Відносне видовження при розриві ϵ_r , %	80	72	53	72	64	51	73	61
Модуль пружності на розтяг E, МПа	1450	1600	1750	1650	1850	1950	1400	1450
Ударна міцність, кДж/м ²	16	17	16	18	19	23	15	17
ПТР, г/10 хв	5	3	2	3	2	2	4	4
Уявна густина ρ , г/см ³	1,72	2,50	0,98	1,06	1,13	1,03	1,28	1,65

Виготовляли привитий співполімер ПЕМА на одношнековому екструдері (D=27мм, L / D = 30) з пазованою зоною завантаження. Вихідним матеріалом був використаний лінійний ПЕ низької густини у вигляді порошку з ПТР=6 г/10хв, в якості ініціатора застосовували дикумилпероксид у кількості 0,5% мас., та малеїновий ангідрид у кількості 2,5% мас.. Екструзія проводилась при температурі 160°C та числі оборотів шнеку 20 об/хв.

Композиція знаходилась в зоні нагріву 10 хв. На виході з екструдера була встановлена стренгова філь'ера, матеріал охолоджувався та гранулювався на стегновому грануляторі.

Для визначення кількості малеїнового ангідриду, що вступив в реакцію, була визначена методом титрування кислотних груп після повного гідролізу ангідридних груп [5]. В результаті було виявлено, що при додаванні 2,5 % малеїнового ангідриду, фактично було прищеплено тільки 1,5%.

При додаванні отриманого компатибілізатору у кількості 5% мас. спостерігається значне покращення фізико-механічних властивостей, а саме міцність на розтяг підвищилась в 1,6 рази, а відносне видовження при розтязі зменшилось в 1,3 рази.

Висновки. Розширення галузей застосування та підвищення вимог до властивостей полімерних матеріалів обумовили пошук методів їх модифікації. Одним із простих і ефективних способів, який забезпечує композитам нові прогнозовані характеристики, є введення в полімери наповнювачів різної хімічної природи, форми та розмірів. Такі композити називаються гібридними. Доведено, що при створенні ГК, досягаються вищі показники електропровідності, ніж при введенні тільки волокнистих або дисперсних наповнювачів. Поєднання двох різних за структурою, формою та анізотропією наповнювачів завдяки створенню електропровідних структур дозволяє більш ефективно варіювати електропровідність ГК. Механічні властивості екструдованих стрічок з ГК в порівнянні з вихідними ПО підвищились вдвічі, за рахунок введення волокнистих наповнювачів. Для покращення механічних властивостей ГК як добавку до ПО матриці було введено привитий співполімер ПЕМА, що покращило показники міцності ГК в 1,5 рази. Таким чином властивості ГК є перспективними для подальших досліджень та розробки нових сучасних полімерних матеріалів. Можливим практичним застосуванням для створених ГК може стати електротехнічна галузь промисловості: виробництво антистатиків, електронагрівачів, застосування в мережах з низькою напругою.

Список використаної літератури

1. Раувендааль К. Экструзия полимеров : [пер. с англ.] / Раувендааль К.; под ред. А. Я. Малкина. – СПб.: Профессия, 2008. – 768 с.
2. Власов С. В. Основы технологии переработки пластмасс : учебник для вузов / С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев. – М.: Химия, 2004. – 600 с.
3. Лушейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г. А. Лушейкин. – М.: Химия, 1988. - 160 с.
4. Блайт Э. Р. Электрические свойства полимеров : [пер. с англ.] / Блайт Э. Р., Блур Д.; под ред. В.Г. Шевченко. – М.: Физматлит, 2008. – 376 с.
5. Gaylord N., Mehta M., Mehta R. Degradation and cross linking of ethylene-propylene copolymer rubber on reaction with maleic anhydride and/or peroxides // Journal of Applied Polymer Science. - 1987. - P. 33.

ЕЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

КУРЫПТЯ Я.А., СЛЕПЦОВ А.О., ШОСТАК Т.С., САВЧЕНКО Б.М.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Определение влияния химической природы, структуры и содержания дисперсных и волокнистых наполнителей на электропроводность гибридных композитов (ГК) на основе полиолефинов (ПО) и исследования технологических и эксплуатационных свойств этих ГК.

Методика. Образцы композиций получали методом компаундирования в две стадии: 1) перемешивание компонентов в лопастном турбосмесителе периодического действия; 2) Одношнековая экструзия с последующим гранулированием композиций. Вторая стадия компаундирования повторялась несколько раз для достижения максимально однородного распределения компонентов в композиции. Для исследования свойств полученных композиций были использованы следующие методы: вольт-амперометрические измерения объемного и поверхностного сопротивления; определения плотности твердого тела гидростатическим взвешиванием; определение показателя течения расплава с помощью капиллярной вискозиметрии; определения прочности, удлинение, модуля упругости; определения ударной прочности по Шарпи.

Результаты. Показана возможность создания композиций с различными типами наполнителей на основе ПО с регулируемыми электропроводящими и эксплуатационными свойствами. Определено, что проводимость ГК растет быстрее по сравнению с наполнением композиции одним из дисперсных или волокнистых наполнителей, которые использовались. Определено, что добавление волокнистых наполнителей в зависимости от типа улучшают механические свойства ПО, а добавление порошкового наполнителя устраняет недостатки, обусловленные анизотропией волокнистых наполнителей в случае наполнения волокном, что подтверждается данными электрофизических и физико-механическими испытаний.

Научная новизна. Разработан новый способ варьирования электропроводящих и других эксплуатационных свойств путем создания ГК на основе ПО.

Практическая значимость. Полученные ГК с регулируемыми электропроводящими и эксплуатационными свойствами могут быть использованы в качестве элементов сетей тока малого напряжения, или как антистатиками.

Ключевые слова: гибридные композиции, волокнистый, дисперсный наполнитель, полиолефины, электропроводность, прочность.

CONDUCTIVE HYBRID COMPOSITES BASED ON POLYOLEFINS.

KURYPTYA Y., SLEPTSOV A., SHOSTAK T., SAVCHENKO B.,

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. To investigate influence of the chemical nature structure and content of dispersed and fibrous fillers on the properties of hybrid composites (GC) electrical conductivity investigation. Technological and operational properties of this GS studying.

Methodology. Samples were obtained by compounding in two stages: 1) mixing the components in the one-step blade periodic action turbo-mixer to achieve a uniform distribution of the filler in the mixture PO GF; 2) extrusion followed by granulating. The following methods were used: method volt-amperometric measurement of volume surface resistance of polymeric material; determination of density by dipping finished form plastic; melt flow index; tensile strength, elongation and module of elasticity; impact strength by Sharp.

Findings. The possibility to create compositions with different types of fillers based on PO with adjustable properties was shown. Conductivity of compositions is growing significantly faster by adding hybrid filler than with conventional filler was founded. Addition of fibrous fillers depending on the type significantly improves the mechanical properties. Addition of powdered filler creates a conductive grid, which was confirmed by conductive and physico-mechanical tests.

Originality. A new way of conductive and other operational properties variation by creating GC based on PO was developed.

Practical value. Obtained GK with regulated conductive and operational properties can be used as elements of low voltage power networks or as antistatic.

Keywords: *hybrid composition, fiber filler, particulate filler, polyolefins, conductivity, strength.*

УДК: 678.7:677.494.742

СТРОКАНЬ В.Г., НОВАК Д.С.

Київський національний університет технологій та дизайну

ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВОНАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Мета. Дослідження властивостей новітніх композицій на основі поліолефінів(ПО) з вуглецевим наповнювачем(ВН), впливу вмісту ВН на закономірності виникнення провідності та зміну фізико-механічних та трибологічних характеристик створених композицій.

Методика. Зразки композицій отримували методом гарячого пресування з попередньо приготованих сумішей складових композицій на змішувачі типу диск-диск. Для дослідження властивостей створених композицій було використано такі методики: метод вольтметра –амперметра виміру об'ємного та поверхневого опору полімерного матеріалу згідно ГОСТ 6433.2-71; міцність, видовження, модуль пружності згідно ГОСТ 11262.

Результати. Показана можливість створення композицій на основі ПО із регульованими провідними та експлуатаційними властивостями. Встановлено що провідність композицій при додаванні ВН зростає значно до певного масово-процентного вмісту і після цієї точки не в значній мірі підвищується . Додаток ВН у вигляді дисперсного порошку не покращує механічних властивостей, але, в свою чергу,