

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,

значно зменшує тертя на поверхні композитів за рахунок ефекту змащення наповнювача.

Наукова новизна. Показано можливість створення ПО композитів з ВН, що можуть мати задані експлуатаційні характеристики.

Практична значимість. Показано, що створені композити можуть бути використані на практиці як антистатики.

Ключові слова: графітізована сажа, електропровідні полімери, наноккомпозити.

Вступ. Інтерес до електропровідних органічних матеріалів в останній час значно виріс, що пов'язано з розвитком нових галузей науки і техніки, зокрема, нанотехнологій, засобів відображення інформації, перетворювачів енергії нового типу, а також з необхідністю зменшення витрат матеріалів. Однак широке практичне використання таких матеріалів стримується через їхні недосконалі механічні властивості, через низьку їх еластичність, погану здатність до термопластичної обробки.

Більшість полімерів є електроізоляторами з дуже низьким питомим об'ємним опором. Але з них можна виготовити електропровідні композиції шляхом введення дисперсних наповнювачів (технічний вуглець, графіт, вуглецеві волокна або метали).

Серед усього різноманіття полімерних матеріалів найбільш перспективними, з огляду на їх електричні, діелектричні та електрохімічні властивості, є наноструктуровані полімерні системи.

Постановка завдання. Виходячи з аналізу літературних джерел і задач, а також результатів пошукових досліджень щодо впливу нанонаповнювачів на властивості полімерних матеріалів (покривів), було вирішено використати графітізовану сажу (ГС) [1] як наповнювач і поліетилен (ПЕ) [2] та поліпропілен (ПП) як матрицю для нанонаповненого шару і основу двошарової плівки відповідно.

Графітізована сажа – новий клас ультрависокої чистоти вуглецевих наночастинок, який ефективно поєднує переваги сажі і графіту. Лінії по виробництву графітізованої сажі виготовляють високочисті матеріали та мають досить високу продуктивність. Графітізовані сажі виготовляються з різними розмірами частинок і морфологією. Вона використовується в харчовій промисловості, енергетичних системах, кабелях і проводах, фрикційних матеріалах, вуглецевих частинах корпусів, полімерних та гумових виробках.

Поліетилен характеризується високою стійкістю до агресивних середовищ (лугів, кислот). При кімнатній температурі він не розчиняється в жодному з розчинників, але при температурі вище 70 °С набухає та розчиняється в чотирьохлористому вуглеці, хлоретилені, толуолі, ксилолі.

Завдяки гарним механічним та фізико-хімічним властивостям, порівняно, невисокій вартості, легкості переробки поліетилен займає важливе місце у отриманні композиційних матеріалів. Поліетилен переробляється усіма відомими в технології виготовлення виробів із пластмас методами.

Особливістю структури поліетилену ПЕВТ є велика кількість довгих та коротких відгалужень, які знижують ступінь кристалічності. Тому зв'язки між ними не сильні, а це говорить про те, що поліетилен має невисоку стійкість на розрив і підвищену пластичність, а також високу плинність в розплаві.

Поліпропілен — термопластичний лінійний полімер. Він погано проводить тепло. Механічні властивості визначаються його структурою. Для нього характерна висока стійкість до багаторазових згинів; він володіє порівняно високою ударною міцністю, яка росте зі збільшенням молекулярної маси. Вироби із ПП відрізняються відносно доброю зносостійкістю. Стійкість до стирання підвищується зі збільшенням молекулярної маси. ПП гарний діелектрик. Його електроізоляційні властивості практично не змінюються навіть після довготривалої витримки в воді.

Результати дослідження. В даній роботі було досліджено поліолефінові композиції з різним вмістом наповнювачів та їх співвідношенням. Регулювання властивостей та струмопровідності відбувалося за рахунок введення різних наповнювачів в різній кількості. Струмопровідні композиції оцінювали за трибологічними, фізико-механічними та структурними характеристиками. Встановлено умови (параметри) переробки вихідних композицій, які використовувалися при розробці технологічного процесу одержання листа та обґрунтуванні і розрахунку конструктивно-технологічних параметрів обладнання для переробки пластмас.

Результати пошукових досліджень показали, що є доцільним в якості наповнювача для створення струмопровідних ПЕ композицій розглянути такі матеріали ГС. Також показано, що при кількості наповнювача в композиції більше 25% мас., різко погіршуються фізико-механічні показники полімерного матеріалу – утворюється крихкий матеріал, непридатний для експлуатації. Через це вміст наповнювача в композиції було обмежено 25 %.

Методом гарячого пресування (при $t = 185-190^{\circ}\text{C}$, $p = 25$ МПа) з попередньо приготовленої перемішаної полімерної маси на лабораторній установці мішалки типу диск-диск[3], було отримано ПЕ-ГС композиції, рецептурний склад яких представлений в табл. 1.

Таблиця 1

Рецептурний склад композицій

№ композиції	Компоненти, мас. %	
	ПЕ	ГС
1	95	5
2	90	10
3	85	15
4	80	20
5	75	25

Наповнення композиції до 25% мас. ГС пов'язане зі значним погіршенням експлуатаційних властивостей, що підтверджують попередньо проведені досліди.

Отримана методом дублювання композитна ПЕ плівка, наповнена ГС, наносилась на ПП основу, в результаті було отримано двошарову плівку.

В табл. 2 наведено значення питомого поверхневого електричного опору вихідних компонентів (у вигляді порошку) для одержання ПЕ струмопровідних композицій.

Таблиця 2

Питомий поверхневий електричний опір вихідних компонентів

Назва матеріалу	Питомий поверхневий електричний опір, Ом
ПЕ марки 16803-070	$1,0 \cdot 10^{15}$
ГС (PUREBLACK SCD-205)	$9,2 \cdot 10^{-5}$

Отримані зразки плівок було досліджено за електричними, фізико-механічними і трибологічними властивостями.

На рис. 1 наведена зміна властивостей від складу електропровідної ПЕ композиції. З цього рисунку видно, що у ПЕ композицій із збільшенням вмісту ГС в інтервалі від 5 до 25 % мас. питомий поверхневий електричний опір монотонно зменшується. Це свідчить про те, що перехід електронів крізь ізолюючі прошарки підкоряється тунельному ефекту. Тунелювання є наслідком того, що електрону властиві як корпускулярні, так і хвильові властивості.

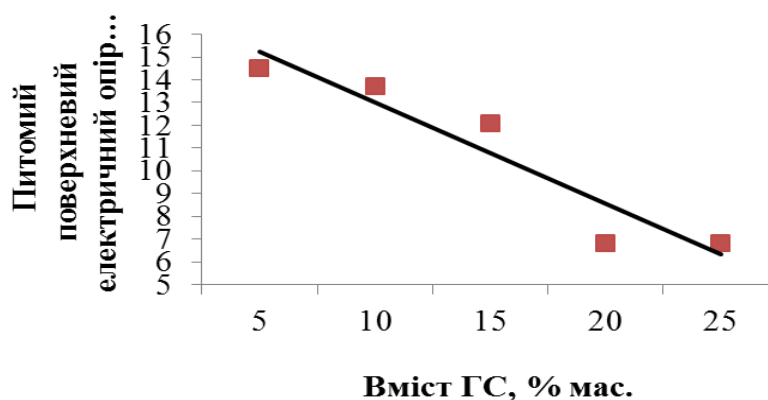


Рис. 1. Зміна питомого поверхневого електричного опору ПЕ композиції від вмісту ГС

Якщо електрон був би класичною частинкою, яка володіє відповідною енергією, він, зустрівши на своєму шляху перешкоду, що вимагає для подолання більшої енергії, повинен був би відобразитися від цієї перешкоди. Проте, будучи одночасно і хвилею, він проходить крізь цю перешкоду, подібно тому, як рентгенівські хвилі вільно проходять крізь матеріальні об'єкти. Таким чином, над поверхнею будь-якого провідника або напівпровідника завжди спостерігається деяка кількість вільних електронів, що "вийшли" за його межі не в результаті термоелектронної емісії, а завдяки тунельному ефекту. Якщо узяти дві провідні речовини, розташувати їх на відстані 0,5 нм одна від одної і прикласти до них порівняно малу різницю потенціалів (0,1-1 В), то між ними виникне електричний струм, обумовлений тунельним ефектом, який називається тунельним струмом.

Електропровідність полімерних композицій пов'язана з переносом зарядів як в областях струмопровідного компонента, так і крізь ізолюючі прошарки поліетиленового діелектрика. При збільшенні концентрації наповнювача зменшуються розміри прошарків, що приводить до зменшення питомого електричного опору.

Із збільшенням вмісту ГС в ПЕ композиції відбувається взаємодія між наповнювачем та полімером, в результаті чого міцність полімерного матеріалу (рис. 2, а) і відносне видовження (рис. 2, б) зменшується.

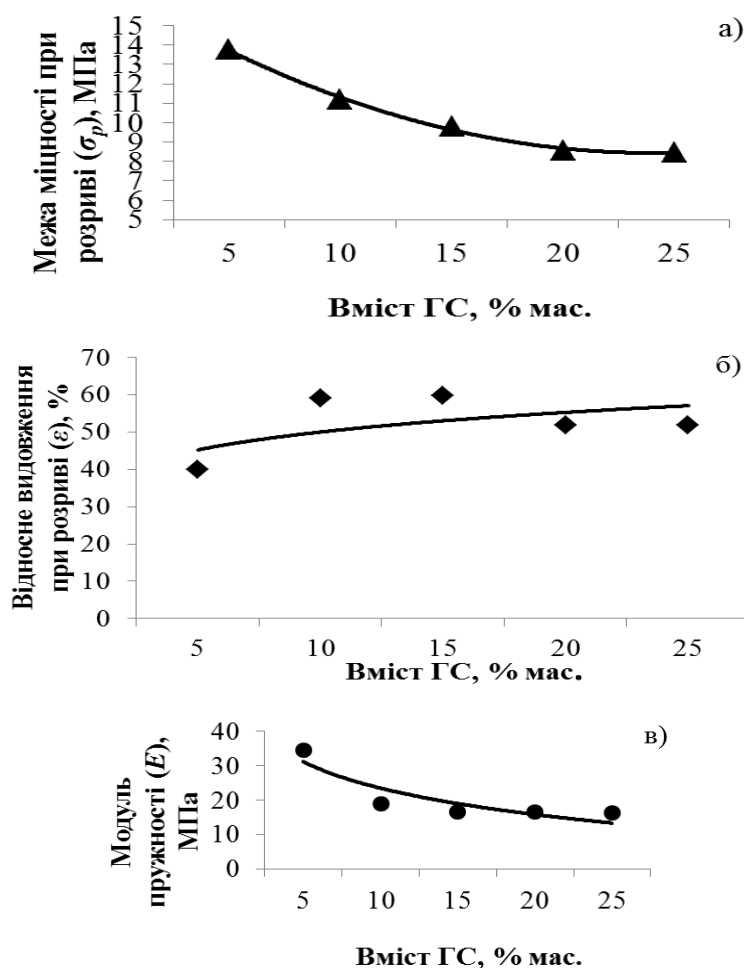


Рис. 2. Зміна властивостей ПЕ композиції від вмісту ГС:

а – межа міцності при розриві; б – відносне видовження при розриві; в – модуль пружності

ГС виконує роль активного наповнювача і тому із збільшенням вмісту сажі в полімері міцність зменшується.

Виходячи з приведених графіків, слід зробити висновок про те, що для зменшення питомого поверхневого електричного опору можна використовувати ГС, який посилює електропровідність поліетиленових композицій в порівнянні з композиціями, що не наповнені. Залежно від призначення ПКМ, вміст наповнювача має бути в діапазоні від 5 до 25% мас. через те, що при значеннях до 5% мас. основні властивості композиції мають різкий характер змінювання, а при значеннях більше 25%

мас. відбувається погіршення технологічності матеріалу при переробці і в результаті отримується крихкий ПКМ.

Досліджено вплив наповнювача на триботехнічні властивості наповненого поверхневого шару.

Відомо, що в триботехнічних застосуваннях найбільш доступним і ефективними є методи модифікування полімерів з застосуванням різних доданків та наповнювачів (дисперсних та армуючих), що одночасно не погіршують технологічні та експлуатаційні властивості.

Таблиця 3

Значення коефіцієнту тертя

Зразок	Коефіцієнт тертя
ПЕ	0,62
ПЕ+ГС 5%	0,58
ПЕ+ГС 10%	0,55
ПЕ+ГС 15%	0,52
ПЕ+ГС 20%	0,50
ПЕ+ГС 25%	0,53

Використовують зовнішні та внутрішні мастила, які вводять як на поверхню гранул, так і в об'єм полімеру.

В якості антифрикційних доданків до полімерних матеріалів використовують полімери з низьким коефіцієнтом тертя, тверді мастильні матеріали, стеарати металів, дисперсні наповнювачі та інші. Наприклад, в якості доданків використовують дисперсні метали(Al.Cu.Ag) та їх оксиди, тверді мастила органічного (фторопласт, поліетилен) та неорганічного(MoS₂, графіт) походження.

Було досліджено вплив вмісту графітенованої сажі на коефіцієнт тертя поліетилену наповненого графітенованою сажою. Можна припустити, що такий спосіб модифікації поверхні поліетилену еквівалентно веденню наповнювача в зону фрикційного контакту(Експерименти проведені при тиску 4 МПа, швидкості ковзання 0,3 м/с).

На рис. 3 наведено залежність коефіцієнту ПЕ композиції від вмісту ГС.

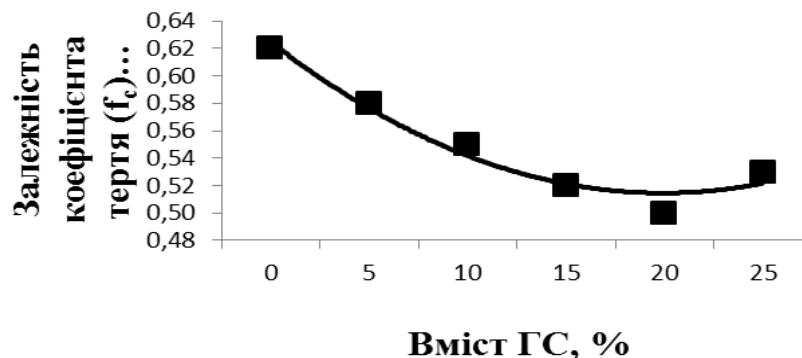


Рис. 3. Залежність коефіцієнту тертя наповненої ПЕ композиції (по сталі) від вмісту ГС

Введення ГС призводить до монотонного зниження коефіцієнту тертя (f_c) при зростанні вмісту ГС до 20 мас. %. Подальше зростання вмісту ГС до 25 мас.% супроводжується незначним зростанням f_c полімерної композиції.

Зростання f_c для композиції, що містить 25 мас. %, можна пов'язати з частковим агрегуванням наночастинок ГС в поверхневому шарі при підвищенні їх концентрації понад оптимальну, а також тим, що при підвищенні концентрації ГС зменшується можливість утворення на поверхні тертя тонкої плівки ПЕ, який витискується з об'єму матриці під дією надлишкового тиску.

Динамічні властивості полімерів надзвичайно чутливі до всіх типів релаксаційних процесів, що дозволяє використовувати їх як індикатор структурних змін при терті та зношуванні полімерних покриттів. Показники механічних втрат (їх абсолютні величини, температурні та частотні положення екстремумів) уявляють особливий інтерес для розуміння механізмів молекулярного руху в полімерах, які в свою чергу, визначають такі їх характеристики, як довговічність, питому поверхневу енергію руйнування та ударну в'язкість, тертя та зношування.

Інтенсивність та положення релаксаційних максимумів в значній степені залежать від типу полімеру, ступеня кристалічності, вмісту наповнювачів, вологи та низькомолекулярних фракцій, температури та частоти, проводяться при яких проводяться вимірювання [4-5].

Висновки. Таким чином, було отримано ПЕ композиції наповнені ГС та досліджено їх властивості. Встановлено, що введення ГС в ПЕ композицію підвищує поверхневу електропровідність покриттів, електропровідність збільшується при зростанні вмісту ГС до 20 % мас., подальше збільшення вмісту наповнювача не супроводжується закономірним підвищенням електропровідності, а призводить до погіршення механічних властивостей. Досліджено вплив ГС на трибологічні характеристики ПЕ композицій: показано зменшення коефіцієнту тертя при досягненні 20 % мас. вмісту ГС. Для цієї концентрації вивчені динамічні механічні показники, характер зміни яких розкриває механізм впливу наночастинок на процес тертя.

Список використаної літератури

1. Pan X., Fan Z. Nat. Mater. 2007. № 6(7). – P. 507-511.
2. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления.
3. Белов В. Д. / В. Д. Белов, Н. В. Мамро // Научное приборостроение. – 2006. – Т. 16, № 1. – С. 72-79.
4. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 г. / ред. П. П. Мальцев. – М. : Техносфера, 2006. – 152 с.
5. Lifshitz J.M., Rotem A.J. Composite Mater. - 1999. - №3. - p. 412-417.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

СТРОКАНЬ В.Г., НОВАК Д.С.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование свойств новейших композиций на основе полиолефинов (ПО) с углеводным наполнителем (УН), влияния состава УН на закономерности возникновения проводности, а также изменение физико-механических и трибологических характеристик созданных композиций.

Методика. Образцы композиций были получены методом горячего прессирования с предварительно приготовления смесей складовых композиций на смесителе типа диск-диск. С целью исследования свойств созданных композиций были использованы следующие методики: метод вольтметра – амперметра измерения свойств объемного и поверхностного сопротивления полимерного материала согласно ГОСТ 6433.2-71; плотность, удлинение, модуль упругости согласно ГОСТ 11262.

Результаты. Показана возможность создания композиций на основе ПО с регулируемыми проводными и эксплуатационными свойствами. Определено, что проводимость композиций при добавлении УН существенно возрастает до определенного масово-процентного содержания и после этой точки повышается незначительно. Добавка УН в виде дисперсного порошка не улучшает механические свойства, но в свою очередь существенно уменьшает трения на поверхности композитов за счет эффекта смазывания наполнителя.

Научная новизна. Показана возможность создания ПО композитов с ВУ, которые могут иметь заданные эксплуатационные характеристики.

Практическая значимость. Показано, что созданные композиты могут быть использованы на практике как антистатики.

Ключевые слова: *графитизированная сажа, электропроводящие полимеры, нанокompозиты.*

RECEIPT OF THE CARBOHYDRATE-FILLED POLYOLIFINE-BASED POLYMER COMPOSITES

STROKAN V., NOVAK D.

Kyiv national university of technologies and design

Purpose. Research of both the properties of the newest polyolefin-based carbohydrate-filled composites and the impact of the carbohydrate-filled content on the conductance appearing factors, as well as the study of physical, mathematical and tribological characteristics modification of the composites composed.

Methodology. The composite samples were received by the method of hot pressing from the previously prepared mixtures of the composite elements on the “disk-disk” mixer type. With the aim of the composed composites properties research the following methods were used: voltmeter method – an ammeter of the volume and surface resistivity of the polymer material in accordance with the state standard 6433.2-71; density, elongation, elasticity module in accordance with the state standard 11262.

Findings. Possibility to compose polyolefin-based composites with regulated conducting and exploration characteristics is presented. It is determined that the conduction of the composites after the carbohydrate supplementation increases significantly up to determined weight and percentage content; after this point the conductance increases slightly. Carbohydrate filler adjunction in the form of the disperse powder does not improve mechanical characteristics, but in turn significantly reduces tensions on the composite surface on the account of the filler-lubrication effect.

Originality. Possibility to compose polyphen-based composites with the carbohydrate filler, which can have determined exploitation characteristics, is presented.

Practical value. It is shown that composed composites may be used in practice as antistatic.

Key words: *graphitized soot, conducting polymers, nanocomposites.*