

УДК 678.029

THE INFLUENCE OF CONDUCTIVE FILLERS ON PROPERTIES OF POLYETHYLENE-BASED COMPOSITIONS

KURIPTYA Y., NOVAK D., SAVCHENKO B., PAVAN V.
Kyiv National University of Technologies and Design

It was shown that carbon particles and metallic fillers of different nature and their mixtures have great impact on the conductivity and strength properties of polyethylene compositions. Polyethylene was selected as a matrix, while carbon fibers, carbon black, nickel powder and copper fibers were used as fillers. It was established that the ratio of fillers of different nature in the polymer has a great impact on conductivity and strength characteristics of compositions. Usage of filler mixtures can improve the above characteristics. Binary fillers can increase the conductivity of polymer compositions due to a lower percolation threshold. The scope of possible applications of filled flexible conducting plastic electrodes in electrochemistry could be batteries, metal plating, etc.

ВПЛИВ ВМІСТУ СТРУМОПРОВІДНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ

КУРИПТЯ Я.А., НОВАК Д.С., САВЧЕНКО Б.М., ПЛАВАН В.П.
Київський національний університет технологій та дизайну

Наведено результати дослідження впливу часток вуглецевих та металевих наповнювачів різної природи, а також їх сумішей, на струмопровідність та міцнісні властивості поліетиленових композицій. В якості матриці в цих композиціях взято поліетилен, а як наповнювачі вибрано вуглецеве волокно, графітизовану сажу, нікелевий порошок та мідне волокно. Встановлено, що співвідношення в полімері вмісту наповнювачів різної природи значно впливає на струмопровідність та міцнісні властивості композицій, а використання сумішей наповнювачів призводить до їх покращення. Бінарне наповнення підвищує струмопровідність полімерних композицій через зниження порогу перколяції.

Галузями застосування наповнених гнучких електропровідних полімерних електродів в електрохімії можуть бути батареї, електроосадження металів та ін.

Сучасний розвиток техніки вимагає створення нових струмопровідних полімерних композиційних матеріалів. Зокрема, це стосується галузей промисловості, пов'язаних з використанням антистатичних матеріалів, напівпровідників і екрануючих матеріалів від електромагнітних випромінювань, а також струмопровідних композиційних матеріалів в низьковольтних нагрівальних елементах. Для створення таких матеріалів в полімер вводять або наносять на поверхню спеціальні добавки, які утворюють струмопровідну структуру [1]. В даній роботі визначено вплив часток вуглецевих та металевих наповнювачів різної природи, а також їх сумішей, на такі властивості поліетиленових композицій, як струмопровідність та міцність.

Методологія досліджень

Для досліджень було обрано поліетилен (ПЕ) LLDPE марки M3804RWP (SCG Chemicals) в якості матриці та такі наповнювачі: вуглецеве волокно (ВВ) марки ВМН-4 довжиною 1-2 мм та діаметром 5 мкм, графітизована сажа (ГС) марки PUREBLACK SCD-205 і PowCarbon 3200F, нікелевий порошок (НП) марки ПНК-УТ1 ГОСТ 9722-97, мідне волокно (МВ) марки М1 (електротехнічне) ГОСТ 859-2001 з діаметром волокна 60 мкм та довжиною 1-2 мм.

Технологія отримання струмопровідних композицій включає наступні стадії: підготовка компонентів, змішування всіх компонентів композицій, отримання дослідних зразків методом спікання у формі.

Наповнювачі попередньо висушують у вакуумній шафі при температурі 80°C протягом 5 годин для видалення залишкової вологи. Змішування компонентів проходить в два етапи: спочатку матрицю у вигляді порошку змішують з наповнювачами на одностадійному лопатевому турбозмішувачі періодичної дії типу Henschel протягом 5 хвилин, після змішування отриману суміш екструдують на одношнековому екструдері (D=27 мм, L/D=30) зі статичним змішувачем. Спікання отриманих композицій проводилося при температурі 190°C протягом 2 хвилин.

Вимірювання струмопровідності композицій проводилося за ГОСТ 6433.2-71 [2], вимірювання міцності при розриві та відносного видовження – за ГОСТ 11262-80 [3].

Результати та їх обговорення

Результати визначення струмопровідності композицій на основі ПЕ наведено на рисунку 1. Із аналізу залежностей, наданих на рисунку 1а, випливає, що для композицій, наповнених ВВ, струмопровідність зі збільшенням вмісту наповнювача різко зростає. При вмісті ВВ 0,0045 об. част. спостерігається значне підвищення струмопровідності композиції, тобто поява порогу перколяції [4]. Подальше збільшення вмісту наповнювача не приводить до суттєвих

змін струмопровідності. Таке різке збільшення струмопровідності при такій малій концентрації наповнювача можна пояснити особливостями геометричної будови наповнювача. Співвідношення довжини l/d значно впливає на максимально можливий ступінь наповнення (пакінг-фактор F). Як відомо пакінг-фактор F є параметром, що дозволяє оцінити величину порогу перколяції [5]. Оскільки у волокнистих наповнювачів в порівнянні з дисперсними F менший, то відповідно потрібна менша об'ємна концентрація наповнювача для утворення провідних структур у полімерній композиції.

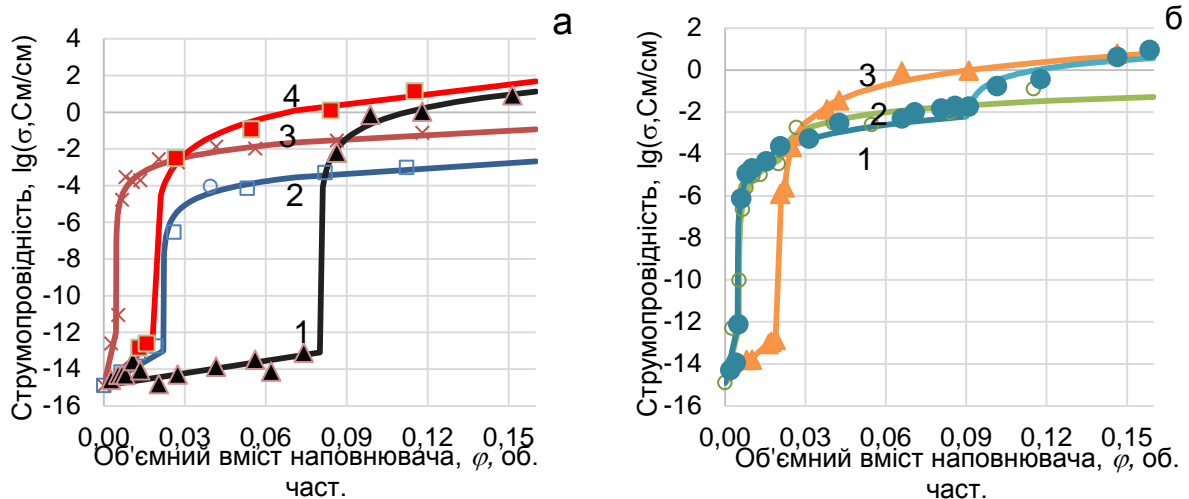


Рис. 1. Залежність струмопровідності композицій на основі ПЕ від вмісту наповнювача: а) 1 - НП, 2 - ГС, 3 - ВВ, 4 - МВ; б) 1 - НП/ВВ, 2 - ГС/ВВ, 3 - ГС/МВ

Для композицій, наповнених ГС, поява порогу перколяції спостерігається при вмісті ГС - 0,022 об. част. Оскільки сажа дисперсний наповнювач, то має більше значення F у порівнянні з волокнистим наповнювачем і для досягнення порогу перколяції потрібна більша об'ємна концентрація. У композиціях, наповнених НП та МВ, залежність струмопровідності від вмісту наповнювача характеризується появою порогу перколяції при значно вищих концентраціях наповнювача, порівняно з ВВ та ГС, що можна пояснити високою густиною НП та МВ і більшим значенням співвідношення l/d . Поява порогу перколяції відбувається при вмісті НП 0,008 об. част. та МВ - 0,018 об. част., але значення струмопровідності для цих композицій значно вищі за рахунок власної високої струмопровідності наповнювачів. Із рисунка 1б випливає, що для бінарнонаповнених ГС/ВВ композицій значення струмопровідності суттєво відрізняється від струмопровідності мононаповнених композицій. Для даної системи характерний подвійний поріг перколяції. Перший виникає при загальному вмісті наповнювача 0,0047 об. част., а наступний при 0,02 об. част. Дане явище можна пояснити наявністю синергічного ефекту при взаємодії компонентів між собою. Перший поріг виникає за рахунок структури утвореної ВВ, а далі, при збільшенні концентрації бінарного наповнювача, даний наповнювач відіграє роль структуроутворювача провідної сітки в композиції.

Проте при збільшенні об'ємної концентрації бінарного наповнювача близької до концентрації порогу перколяції для сажонаповнених композицій з'являється наступний поріг, пов'язаний із значним збільшенням концентрації ГС, що утворює більш розгалужену провідну сітку разом з ВВ. Таким чином, бінарне наповнення ВВ/ГС має кращий результат, ніж мононаповнення. При наповненні НП/ВВ та сажа/МВ перший поріг перколяції наближається до 0,0047 об. част. та 0,018 об. част., а другий до 0,09 об. част. та 0,021 об. част., відповідно і практично не відрізняється від значення для мононаповнювача. Бінарне наповнення дає можливість зменшити вміст більш струмопровідного, але економічно не вигідного наповнювача - ВВ, за рахунок введення більш дешевого наповнювача – ГС, несуттєво впливаючи на поріг перколяції композицій у порівнянні з композиціями, наповненими мононаповнювачем. Результати визначення вимірювання міцності при розриві та відносного видовження композицій на основі ПЕ наведено на рисунку 2.

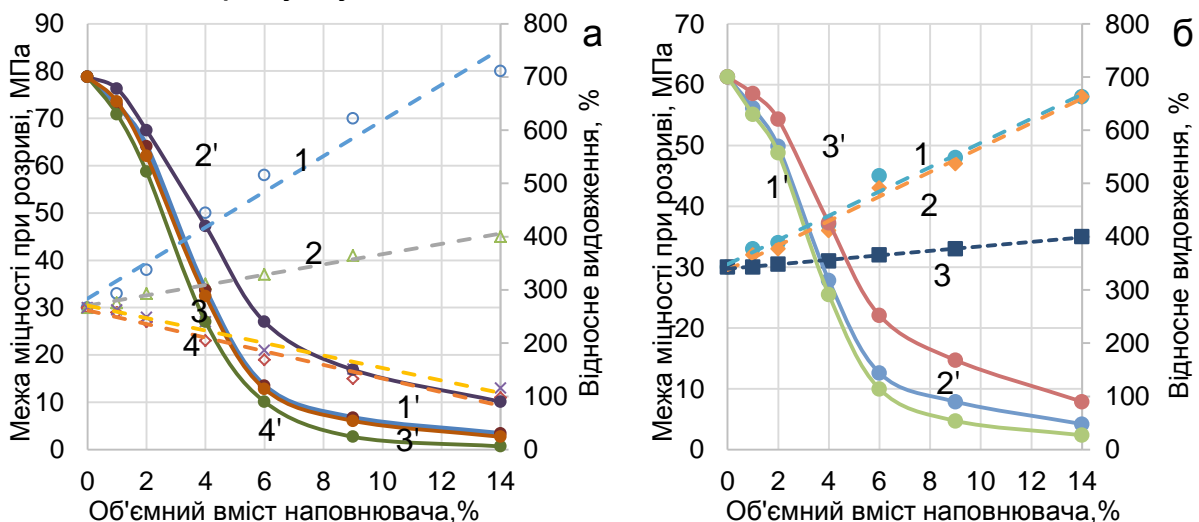


Рис. 2. Залежність міцності при розриві та (----) та відносного видовження (—) полімерних композицій на основі LLDPE від вмісту наповнювача: а) 1, 1' - ВВ, 2, 2' - МВ, 3, 3' - НП, 4, 4' - сажа; б) 1, 1' - НП/ВВ, 2, 2' - ГС/ВВ, 3, 3' - ГС/МВ

Із аналізу залежностей, наданих на рисунку 2, випливає, що вуглецеві волокна в порівнянні з мідними мають вищу анізотропію та міцнісні властивості, що покращує механічні властивості композицій. Композиції, наповненні ВВ, мають найвищу межу міцності при розриві. Найнижчі значення даного показника мають композиції, наповнені дисперсними наповнювачами – НП, ГС. Відносне видовження монотонно зменшується при збільшенні концентрації наповнювача. МВ в порівнянні з ВВ мають значно меншу межу міцності. Тому композиції, наповненні ВВ/НП, мають вищу межу міцності при розриві у порівнянні з композиціями, наповненими

ГС/МВ. Відносне видовження зменшується з наповненням волокнистими наповнювачами, особливо ВВ, а також з введенням великою кількістю дисперсного наповнювача – ГС.

З урахуванням вищенаведених результатів, можна встановити таку сферу можливого застосування полімерних композицій залежно від значення їх струмопровідності. При вмісті бінарного наповнювача ГС/ВВ від 4 до 16 % об. значення струмопровідності композицій змінюється в діапазоні від 10^{-2} до 10^{-1} См/см, ці композиції можна використовувати для виготовлення екрануючих матеріалів від електромагнітного випромінювання. Композиції з вмістом гібридного наповнювача НП/ВВ від 9 до 16 % об. мають значення струмопровідності близьке до 10^1 См/см.

Передбачається, що основними галузями застосування наповнених гнучких електропровідних полімерних електродів в електрохімії можуть бути батареї, електроосадження металів, електроліз без виділення металів.

Висновки

За результатами проведених досліджень встановлено, що бінарне наповнення дає покращення струмопровідних властивостей полімерних композицій, а саме зниження порогу перколяції, але в кожному випадку треба враховувати особливості кожного матеріалу, його природу, фізичні властивості, структурні і розмірні характеристики. Визначено сферу можливого застосування полімерних композицій залежно від значення їх струмопровідності та міцності.

Перелік посилань

- [1] Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль.– М.: Химия, – 1984. – 240 с.
- [2] ГОСТ 6433.2-71 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении. – Взамен ГОСТ 6433–65; Введ. 01.07.72.– М.: Изд-во стандартов, 1971.– 23 с.
- [3] ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Взамен ГОСТ 11262–76; Введ. 01.12.80.– М.: Изд-во стандартов, 1980.– 14 с.
- [4] Мамуня Є.П. Вплив різних факторів на перколяційні характеристики двофазної системи провідник ізолятор / Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Є.В. Лебедєв та ін. // Электроактивні полімерні матеріали. – Київ: Альфа Реклама, 2013. – С. 28.
- [5] Мамуня Є.П. Электроактивні полімерні матеріали / Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, Є.В. Лебедєв та ін. – Київ: Альфа Реклама, 2013. – 402 с.