

Токопроводящие полиолефиновые композиции полученные экструзионным методом

Я.А. КУРЫПТЯ, Д.С. НОВАК, Н.М. БЕРЕЗНЕНКО, В.А. ПАХАРЕНКО, Т.С. ШОСТАК

Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина, г. Киев
novak.knutd@gmail.com

Предложена технология получения токопроводящих композиционных материалов на основе полиэтилена и углеродных наполнителей на базе экструзионного оборудования, а также определены их рациональные составы и параметры переработки. Установлено влияние состава полиэтиленовых композиций на электрофизические, физико-механические, реологические и структурные свойства. Обоснованы основные стадии технологического процесса переработки и разработаны технологические схемы для изготовления токопроводящих полиолефиновых композиций с наполнением в массе.

Ключевые слова: токопроводящая полиэтиленовая композиция, омедненный графит, углеродные нанотрубки, графитизированная сажа, удельное объемное электрическое сопротивление.

The technology of getting conductive composite materials based on polyethylene and carbon fillers on extrusion equipment was proposed. Also their rational compounds and processing parameters were identified. The influence of polyethylene compositions on electrical, physical, mechanical, rheological and structural properties was investigated. The main stage of technological schemes for the manufacture of conductive polyolefin compositions with filling in the mass was substantiated.

Keywords: conductive polyethylene composition, copperplated graphite, carbon nanotubes, graphitized carbon black, electrical volume resistivity.

Современное развитие техники требует создания новых полимерных электропроводных композиционных материалов. Это касается, в частности, таких сфер промышленности, которые связаны с использованием антистатических покрытий, полупроводников, экранирующих материалов, а также применение электропроводных композиционных материалов в сетях слаботочной связи и маломощных низковольтных пленочных материалов в электронагревательных элементах.

Для создания таких материалов в полимер вводят или наносят на поверхность специальные добавки, которые образуют токопроводящую структуру. В качестве таких добавок чаще всего используют углеродные и металлические наполнители [1–3].

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являются полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена высокого давления (далее – ПЭВД) марки 16803-070, которые содержат такие токопроводящие углеродные наполнители, как омедненный графит, углероду нанотрубки (далее – УНТ), графитизированная сажа и их смеси в разных соотношениях [4–7].

Композиции исследовались по электрофизическим, физико-механическим, реологическим и структурным характеристикам стандартизированными методами.

Целью работы было определение рационального состава токопроводящих полимерных композиций и разработка технологической схемы производства указанных композиций в промышленных условиях с учетом характеристик по которым они исследовались.

Технологический процесс получения токопроводящих полиэтиленовых композиций на базе экструзионного оборудования. Технологический процесс получения токопроводящих полиэтиленовых (далее – ПЭ) композиций с наполнением омедненным графитом, углеродными нанотрубками, графитизированной сажой, а также их смесями состоит из двух стадий:

1) получение концентрата наполнителей для лучшего качества смешения и распределения наполнителей в ПЭ;

2) введение в расплав ПЭ концентрата наполнителя и получение стренг.

Разработанная технологическая схема изготовления токопроводящего композиционного материала, приведена на рис. 1.

Получение концентрата наполнителей для лучшего качества смешивания и распределения наполнителей в ПЭ. Из бункеров 1 и 2 с разными наполнителями (омедненный графит и УНТ или графитизированная сажа и УНТ), если наполнитель состоит из двух компонентов, материалы поступают на весовые дозаторы 9 и 19, из них подаются в лопастной смеситель 5. После смешения смесь попадает на весовой ленточный дозатор 6 и транспортируется к загрузочной зоне червячно-дискового экструдера (ЭКЧД – 90/185) 7. В случае использования однокомпонентного наполнителя только из одного бункера 1 через дозатор добавка транспортируется к загрузочной зоне экструдера 7. Одновременно из бункера 8 с помощью весового шнекового дозатора 9 ПЭ поступает в загрузочную зону экструдера 7. Температура в дисковой зоне экструдера составляет 180°C, а в червячной зоне – 190°C. Расплав наполненного полимера продавливается сквозь стренговую головку 10. Полученные стренги поступают в охлаждающее устройство 11, где происходит их охлаждение в водяной ванне до температуры 30–40°C, и через обдувку 12 с помощью горячего воздуха высушенные стренги попадают на вращающиеся фрезы 13, и режутся на гранулы, которые потом поступают в накопительный бункер 14.

Введение в расплав ПЭ концентрата наполнителя и получение стренг. Из накопительного бункера 14 через весовой ленточный дозатор 15 концентрат поступает в загрузочную зону 16 двухшнекового экструдера ZSK-83 17. Вдоль цилиндра этого экструдера имеются семь зон обогрева, в которых поддерживается соответственная температура: 1 – 200°C, 2 – 195°C, 3, 4, 5 – 190°C, 6 – 185°C, 7 – 180°C (они определены экспериментальным путем во время проведения исследований). В то же время из бункера 18 через шнековый дозатор 19 в загрузочную зону 16 экструдера 17 подается ПЭ. Гранулы ПЭ и концентрата расплавляются и смешиваются

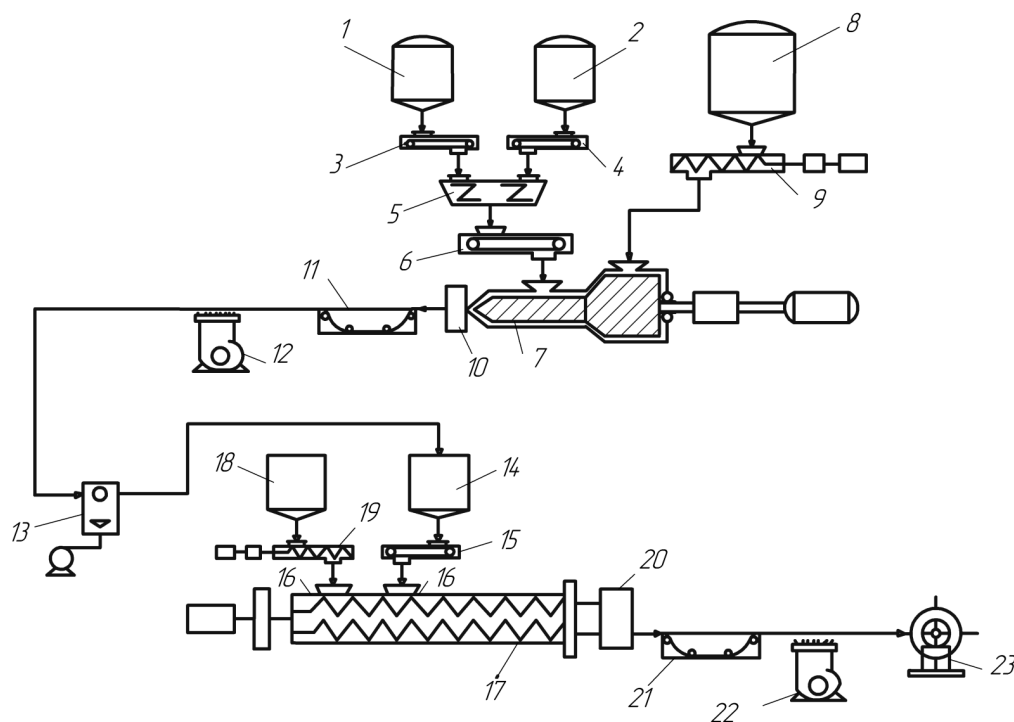


Рис. 1. Схема производства токопроводящих композиций на основе ПЭ, наполненных омедненным графитом, углеродными нанотрубками, графитизированной сажей и их смесями: 1, 2, 8, 18 – бункера; 3, 4, 6, 15 – ленточные дозаторы; 11, 21 – охлаждающие устройства; 12, 22 – обдувка воздухом; 5 – лопастной смеситель; 7 – червячно-дисковый экструдер; 9 – весовой шнековый дозатор; 10 – головка экструдера; 13 – гранулятор; 14 – накопительный бункер; 9, 19 – шнековый дозатор; 16 – загрузочная зона экструдера ZSK - 83; 17 – экструдер ZSK - 83; 20 – стренговая головка; 23 – намоточное устройство.

между собой, происходит гомогенизация смеси в зоне дозирования экструдера 17. Расплав подается в стренговую головку 20. После выхода из головки, стренги поступают на охлаждающее устройство 21, где происходит их охлаждение в водяной ванне. Охлажденные стренги через обдувку воздухом 22 поступают на намоточное устройство 23, где наматываются на катушку и пакуются для транспортирования на склад.

Исследование ПЭ токопроводящих полимерных композиций, наполненных углеродными наполнителями. Установлено, что значение удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) токопроводящих наполнителей (в виде порошка), которые использовано для получения ПЭ токопроводящих композиций, а именно ПЭВД марки 16803-070, графитизированной сажи, углеродных нанотрубок, омедненного графита, а также смесей указанных наполнителей, полученных экструзионным методом, имеют одинаковый порядок этих значений (от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $3,6 \cdot 10^{-3}$ Ом·м), что значительно меньше, чем для исходного ПЭ ($\rho_v = 2,86 \cdot 10^{13}$ Ом·м).

Для определения состава и параметров переработки проведены исследования электрофизических, теплофизических,

физико-механических, реологических и структурных характеристик ПЭ композиций разного состава, результаты приведены в табл. 1. Содержание наполнителя в этих композициях было ограничено 30 % масс. из-за того, что при большем наполнении композиции резко ухудшаются её физико-механические показатели – образцовывается хрупкий материал, непригодный для эксплуатации.

Определено, что значение удельного объемного электрического сопротивления композиции существенно зависит от вида наполнителя. Так, наименьшее значение электрического сопротивления $5,30 \cdot 10^{-2}$ Ом·м у композиции, наполненной графитизированной сажей, наибольшее значение $1,06 \cdot 10^8$ Ом·м – у композиции с ВНТ. При этом удельное сопротивление закономерно зависит от содержания наполнителя – с увеличением содержания наполнителя сопротивление монотонно уменьшается. Токопроводимость полимерных композиций связана с переносом заряда как в области токопроводящего компонента, так и через изолирующие прослойки ПЭ диэлектрика. При увеличении концентрации наполнителя уменьшаются размеры межфазных слоев, что приводит к

Таблица 1. Состав токопроводящих композиций на основе ПЭ и их удельное объемное электрическое сопротивление.

№	Название компонентов	Номер образца композиции											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Полиэтилен марки 16803-070	95	90	85	70	95	90	85	70	95	90	85	70
2	Омедненный графит	5	10	15	30								
3	Углеродные нанотрубки					5	10	15	30				
4	Графитизированная сажа									5	10	15	30
	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$3,18 \cdot 10^5$	$3,71 \cdot 10^2$	$2,01 \cdot 10^2$	$1,59 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^8$	$1,70 \cdot 10^7$	$1,91 \cdot 10^6$	$6,89 \cdot 10^0$	$7,00 \cdot 10^0$	$7,42 \cdot 10^{-1}$	$6,36 \cdot 10^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$

уменьшению удельного электросопротивления. Получены экспериментальные данные электросопротивления композиций могут быть представлены в виде логарифмической зависимости 1:

$$\lg \rho_{v\varphi} = \lg \rho_5 - k(\varphi - 5) \quad (1)$$

где ρ_5 – удельное объемное электрическое сопротивление при $\varphi = 5$ масс. %, Ом·м; φ – содержание наполнителя, % масс. (от 5 до 30%); k – эмпирический коэффициент, который учитывает влияние наполнителя на сопротивление полимера. Значение этих коэффициентов для разных видов наполнителей приведены в табл. 2.

Влияние углеродных наполнителей на реологические характеристики композиций оценивалось по изменениям показателя текучести расплава (далее – ПТР) Определено, что ПТР для ПЭ композиции, наполненной омедненным графитом, УНТ и графитизированной сажей, с ростом содержания наполнителя в интервале от 5 до 30 % ведет себя по-разному: для композиций с омедненным графитом – резко увеличивается; для УНТ – почти не изменяется; для графитизированной сажи – монотонно уменьшается, и подчиняется уравнению 2:

$$ПТР_{\varphi} = ПТР_5 \cdot e^{k_1(\varphi-5)}, \quad (2)$$

Граница прочности при разрыве (σ) в ПЭ композициях с наполнением омедненным графитом и графитизированной сажей несколько снижается, а при наполнении углеродными нанотрубками – возрастает, и подчиняется уравнению 3:

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_5 \cdot e^{k_2(\varphi-5)}, \quad (3)$$

Таблица 2. Значение $\lg \rho_5$, ПТР₅, σ_5 и эмпирических коэффициентов k , k_1 , k_2 в уравнениях 1, 2, 3.

Название наполнителя	Значение			Значение коэффициентов		
	$\lg \rho_5$, Ом·м	ПТР ₅ , г/10мин	σ_5 , МПа	k	k_1	k_2
Омедненный графит	4,68	6,54	6,45	0,2281	0,044	-0,029
УНТ	8,56	5,89	13,09	0,2966	-0,007	0,0042
Графитизированная сажа	0,58	14,73	11,28	0,077	-0,029	-0,007

На рис. 2 приведены зависимости относительного удлинения и модуля упругости композиций от содержания наполнителя. Полученные зависимости для композиций с УНТ можно объяснить тем, что этот наполнитель благодаря своим размерам, форме и сильно развитой поверхности взаимодействует с ПЭ, что и приводит к некоторому повышению прочности и уменьшению относительного удлинения при разрыве, а также повышению модуля упругости.

Для уменьшения удельного объемного электрического сопротивления следует использовать смеси наполнителей,

Таблица 3. Рецептурный состав композиций на основе ПЭ со смесями наполнителей и значения их удельного объемного электрического сопротивления.

№№ гг	Название компонентов	Номер образца композиции							
		13	14	15	16	17	18	19	20
1	Полиэтилен марки 16803-070	70	70	70	70	70	70	70	70
2	Омедненный графит	25	20	10	5	-	-	-	-
3	Углеродные нанотрубки	5	10	20	25	5	10	20	25
4	Графитизированная сажа	-	-	-	-	25	20	10	5
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м		$1,48 \cdot 10^{-1}$	$2,86 \cdot 10^{-1}$	$3,07 \cdot 10^{-1}$	$2,49 \cdot 10^{-1}$	$4,24 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^3$	$3,73 \cdot 10^1$	$1,41 \cdot 10^1$

которые повышают электропроводность ПЭ композиций в сравнении с композициями, которые наполнены отдельными наполнителями. Для оценки синергического эффекта составлялись ПЭ композиции с 30 % масс. содержанием смесей наполнителей при разном их соотношении (табл. 3).

Для определения параметров переработки и областей применения указанных композиций получены зависимости электрофизических, физико-механических и реологических характеристик композиций от содержания наполнителя, а в табл. 3 – значения их удельного объемного электрического сопротивления.

Удельное объемное электрическое сопротивление ПЭ композиций, наполненных смесью омедненного графита с УНТ, имеют меньшие значения, чем ПЭ композиции при наполнении омедненным графитом без УНТ, что объясняется наличием синергического эффекта.

Из уравнения 4 можно рассчитать удельное объемное электрическое сопротивление композиции в зависимости от содержания суммарного количества наполнителя.

$$\lg \rho_{\varphi_1, \varphi_2} = \lg \rho_0 \cdot (k_3 \cdot \varphi_1 + k_4 \cdot \varphi_2), \quad (4)$$

где ρ_0 – удельное объемное электрическое сопротивление ПЭ без наполнителя, Ом·м ($\lg \rho_0 = 13,46$); k_3, k_4 – эмпирические коэффициенты, которые учитывают влияние наполнителей на сопротивление полимера; φ_1 – количество графитизированной сажи или омедненного графита, % масс. (от 5 до 25%); φ_2 – количество УНТ, % масс. (от 5 до 25%). Значение этих коэффициентов для наполнителей представлены в табл. 4.

Уравнение 5 дает возможность рассчитать значение ПТР в зависимости от содержания в смеси омедненного графита и УНТ, а также графитизированной сажи с УНТ в пределах от 5 до 30 масс. %.

$$ПТР_{\varphi_1, \varphi_2} = ПТР_0 \cdot (\alpha_1 \cdot \varphi_1 + \alpha_2 \cdot \varphi_2), \quad (5)$$

где ПТР₀ – показатель текучести расплава ПЭ без наполнителя, г/10мин (ПТР₀ = 7); α_1, α_2 – эмпирические коэффициенты, которые учитывают влияние наполнителей на текучесть композиции; φ_1 – количество графитизированной сажи или омедненного графита, % масс. (от 5 до 25%); φ_2 – количество УНТ, % масс. (от 5 до 25%).

Граница прочности при растяжении ПЭ композиций, которые наполнены смесью наполнителей из графитизированной сажи и УНТ, с повышением содержания графитизированной сажи значительно уменьшается, а для образцов, которые наполнены омедненным графитом с УНТ, – несущественно увеличивается.

Относительное удлинение при разрыве для образцов ПЭ композиций наполненных смесью из графитизированной сажи и УНТ (рис. 3г) несколько выше, чем для ПЭ композиции с омедненным графитом (рис. 2г), что объясняется синергическим эффектом.

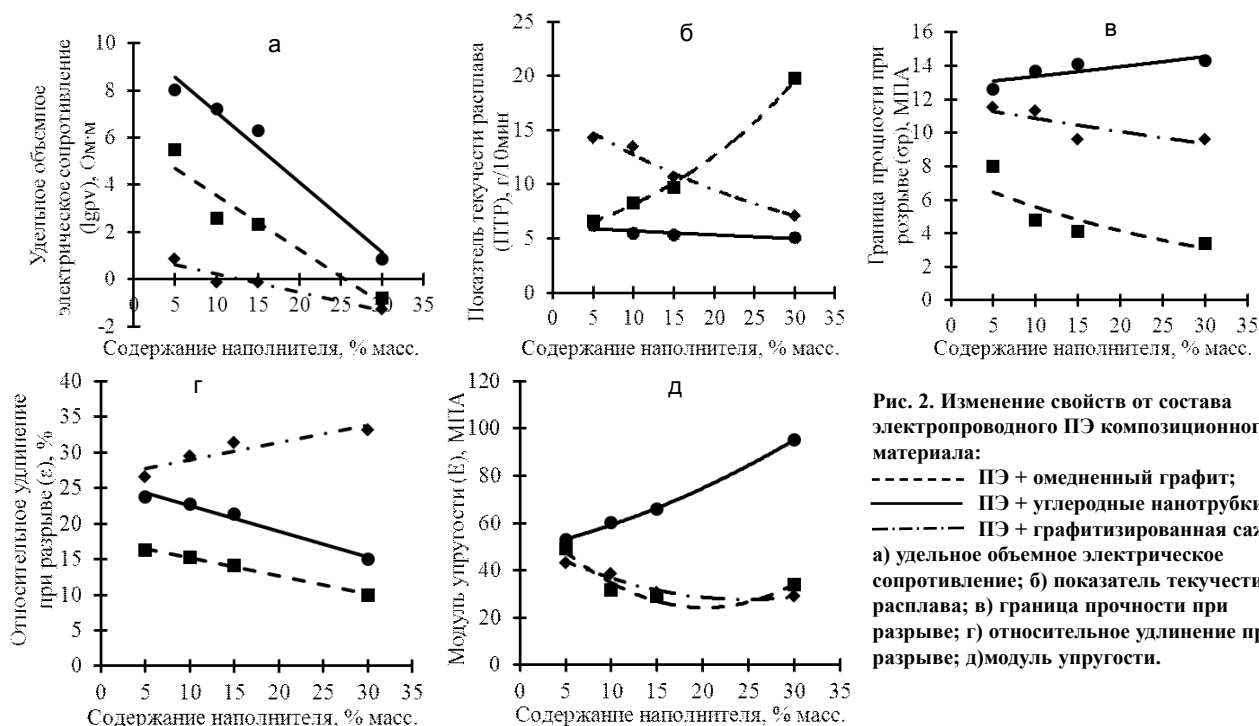


Рис. 2. Изменение свойств от состава электропроводного ПЭ композиционного материала:
 - - - - ПЭ + омедненный графит;
 — ПЭ + углеродные нанотрубки;
 - · - · - ПЭ + графитизированная сажа;
 а) удельное объемное электрическое сопротивление; б) показатель текучести расплава; в) граница прочности при разрыве; г) относительное удлинение при разрыве; д) модуль упругости.

Значение модуля упругости ПЭ композиции, наполненной смесью из графитизированной сажи и УНТ на 40–50 % меньше, чем в ПЭ композиции, наполненной смесью из омедненного графита и УНТ (рис. 3д) [8].

Таблица 4. Значение эмпирических коэффициентов k_3 , k_4 , α_1 , α_2 в уравнениях 4, 5.

Название наполнителя	Значение коэффициентов			
	k_3	k_4	α_1	α_2
Омедненный графит + УНТ	$-1,17 \cdot 10^{-3}$	$-1,9 \cdot 10^{-3}$	$11,8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Графитизированная сажа + УНТ	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$	$-0,2 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$

Для композиций с наполнением омедненным графитом, УНТ, графитизированной сажей и их смесей наилучшие электрофизические и реологические характеристики имеют ПЭ композиции, которые наполнены смесью омедненного графита и УНТ, а их физико-механические свойства пригодны для изготовления токопроводящих полимерных изделий. Результаты теплофизических исследований этих композиций показали, что наибольшую теплопроводность имеют композиции с наибольшим содержанием УНТ. Так, при содержании УНТ 25 % масс. и омедненного графита 5 % масс. коэффициент теплопроводности композиции имеет значение $0,791 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что на 95 % больше, чем для ПЭ без наполнителя. Из сравнения зависимостей коэффициента теплопроводности и удельного электрического сопротивления от содержания наполнителя, полученных для композиций со смесью омедненного графита и углеродных нанотрубок, можно заключить, что с увеличением электрической проводимости (уменьшение электрического сопротивления) композиции увеличивается ее коэффициент теплопроводности [9].

Структурные исследования ПЭ композиции с омедненным графитом и УНТ в регулируемом диапазоне от 1 до 30 % масс позволили оценить гомогенность композиций. Показа-

но, что на структуру пленок, изготовленных из этих композиций, существенно влияет размер частичек наполнителя и характер взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей, а именно – соотношение силы взаимодействия на границах раздела наполнитель – наполнитель и наполнитель – полимер.

Таким образом, при увеличении массового содержания УНТ в пленках из композиционных материалов уменьшается поверхностная концентрация частичек. Распределение частичек наполнителя важно с точки зрения использования данных композиций в качестве токопроводящих пленок. Это связано с тем, что токопроводимость возникает только при достижении определенной концентрации наполнителя. На основе исследований концентрации частичек на поверхности можно сделать заключение о равномерности распределения наполнителя и способность пленки к токопроводимости. Итак, чем меньше содержание УНТ и большее содержание омедненного графита в композициях, тем больше концентрация частичек наполнителя в полимере и соответственно токопроводимость.

С использованием метода анализа изображения исследованы качество смешения в пленках из композиций и выполнен расчет индексов смешения (коэффициента неоднородности Ластовцева – K_n , %), который определяли по формуле 6:

$$K_n = (S/P_{cp}) \cdot 100\% \quad (6)$$

где P_{cp} – средняя концентрация диспергированной фазы в образце; S – стандартное (среднеквадратичное) отклонение.

Значения коэффициента неоднородности Ластовцева, который характеризует однородность смешения, для исследованных композиций такие: для композиции с содержанием омедненного графита 6 % масс. – 6,0; с 5 % масс. омедненного графита и 1 % масс. УНТ – 4,7; с 4 % масс. и 2 % масс. – 6,2; с 3 % масс. и 3 % масс. – 8,6; с 2 % масс. и 4 % масс. – 10,6; с 1 % масс. и 5 % масс. – 11,7; с 6 % масс. УНТ – 15,8; с 25 % масс.

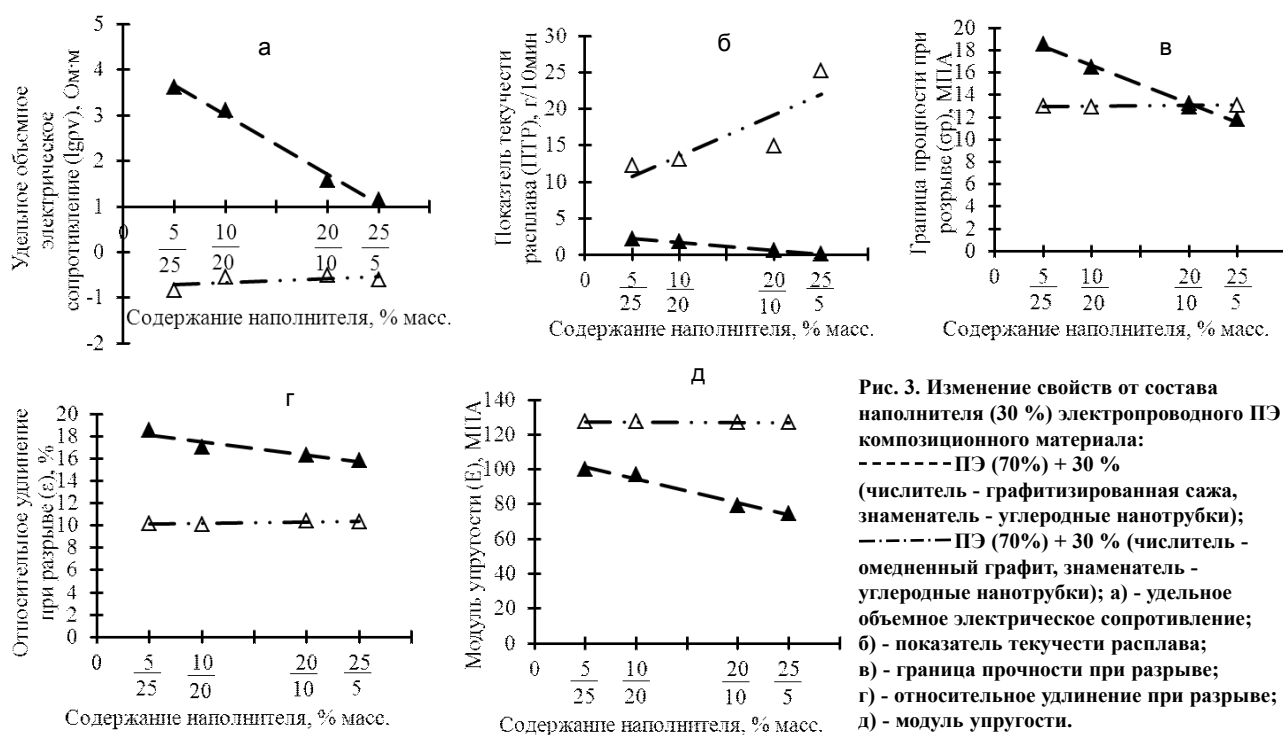


Рис. 3. Изменение свойств от состава наполнителя (30 %) электропроводного ПЭ композиционного материала:
 ----- ПЭ (70%) + 30 %
 (числитель - графитизированная сажа, знаменатель - углеродные нанотрубки);
 - · - · - · - ПЭ (70%) + 30 % (числитель - омедненный графит, знаменатель - углеродные нанотрубки); а) - удельное объемное электрическое сопротивление; б) - показатель текучести расплава; в) - граница прочности при разрыве; г) - относительное удлинение при разрыве; д) - модуль упругости.

омедненного графита и 5 % масс. УНТ – 5,4; с 20 % масс. и 10 % масс. – 3,9; с 10 % масс. и 20 % масс. – 7,1; с 5 % масс. и 25 % масс. – 2,9. Из анализа приведенных данных видно, что для всех композиций имеет место удовлетворительная однородность распределения частиц наполнителя. При этом для композиций с содержанием 94% ПЭ и 6% наполнителя имеет место корреляция между коэффициентом неоднородности Ластовцева и содержанием наполнителей в композиции, а для композиций состава 70% ПЭ и 30% наполнителя такой корреляции не наблюдается [10].

Выводы

Разработан состав токопроводящих ПЭ композиций на основе ПЭВД и наполнителей из омедненного графита, углеродных нанотрубок, графитизированной сажи и их смесей, которые перерабатывали экструзионным методом.

Исследованы технологические параметры получения ПЭ композиций экструзионным методом. Показатель течения расплава для этих композиций в зависимости от содержания углеродных нанотрубок в диапазоне 5–30 % масс. изменяется от 6,2 до 5,1 г/10 мин, а от содержимого графитизированной сажи в таком же диапазоне изменяется от 14,3 до 7,1 г/10 мин и от содержания омедненного графита в указанном диапазоне изменяется от 6,6 до 19,8 г/10 мин и подчиняется экспоненциальной зависимости. Удельное объемное электрическое сопротивление при увеличении наполнения от 5 до 30 % масс. уменьшается в 10 раз в таком ряду: углеродные нанотрубки → омедненный графит → графитизированная сажа. Использование смесей наполнителей позволяет увеличить и регулировать в определенных границах удельное объемное электрическое сопротивление композиций за счет синергического эффекта. Среди исследованных ПЭ композиций наилучшие электрофизические характеристики имеют композиции, которые содержат смесь омедненного графита и углеродных нанотрубок.

Получены исходные данные для обоснования основных стадий процесса переработки токопроводящих ПЭ композиций в массу и разработаны технологические схемы установок на базе экструзионного оборудования.

Литература

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. - М.: Химия, - 1984. - 240 с.
2. Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. - М.: Химия, - 1988. - 160 с.
3. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. - М.: Физматлит, - 2008. - 378 с.
4. Полиэтилен высокого давления: ГОСТ 16337-77.- М.: Московский печатник, - 1979.- 11 с.
5. Carbon Brushes for Industrial and Railway Technology. <http://www.nonstop-systems.com/radio/article-PANTRAC-carbon-brushes.pdf>
6. Copper Graphite. <http://www.globalspec.com/reference/3633/copper-graphite>
7. ТУ У 24.1-05417377-231:2011. Многослойные углеродные нанотрубки, которые предназначены для изготовления композиционных и поликристаллических материалов, покрытий, наполнителей, суспензий, паст и других им подобных материалов.- К.: ИНМ ім. Бакуля НАН України, 2011.- 3 с.
8. Новак Д.С., Пахаренко О.В., Шостак Т.С., Пахаренко В.О. Поліетиленові композиції, що вміщують струмопровідний наповнювач. електрофізичні, фізико-механічні та реологічні характеристики // Хімічна промисловість України, 2012.- № 4.- С. 37-44.
9. Новак Д.С., Ісаєв К.Б., Пахаренко О.В., Пахаренко В.О. Теплопровідність струмопровідних поліетиленових композицій, наповнених обідненим графітом та вуглецевими нанотрубками // Хімічна промисловість України, 2012.- № 5.- С. 52-54.
10. Новак Д.С., Будащ Ю.О., Шостак Т.С., Пахаренко В.О., Богатьрьова Г.П., Олійник Н.О., Базалій Г.А. Структурні дослідження поліетиленових композицій, наповнених обідненим графітом та вуглецевими нанотрубками // Породорозрушаючий і металобороброблювальний інструмент - техніка і технологія його виготовлення і застосування: Збірник наукових праць.- Вип. 15.- Київ: ІСМ ім. В.Н. Бакуля, НАН України, 2012.- С. 388-393.