

УДК 675.08.675.02

Д.С. НОВАК, Т.С. ШОСТАК, Я.А. КУРИПТЯ, В.О. ПАХАРЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІЕТИЛЕНОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ З
СТРУМОПРОВІДНИМ ПОВЕРХНЕВИМ ШАРОМ**

Запропоновано методи нанесення на поверхню полімерного матеріалу струмопровідного шару – суміші поліуретанового лаку та обмідненого графіту, та досліджено його електрофізичні та фізико-механічні характеристики. На основі отриманих експериментальних даних побудовано відповідні залежності та проведена їх апроксимація. Показано суттєву залежність питомого поверхневого електричного опору від методу нанесення струмопровідного поверхневого шару на основу

Ключові слова: *питомий поверхневий електричний опір, струмопровідний шар, кінематична в'язкість.*

Однією зі сфер, в якій можуть застосовуватися струмопровідні полімерні матеріали, є їх використання для створення малопотужних низьковольтних плівкових (поверхневих) електронагрівальних елементів. В цьому разі полімерний матеріал повинен мати струмопровідну здатність, яка характеризується низьким питомим поверхневим електричним опором. При створенні таких струмопровідних полімерних матеріалів необхідно застосовувати інші методи [1–5], ніж ті, які впроваджені для одержання композицій, що мають низький об'ємний електричний опір. Також невирішеним залишається питання щодо впливу вмісту наповнювача в поверхневому шарі ПЕ композиції та товщини цього шару на його електрофізичні та фізико-механічні характеристики, що необхідно для визначення оптимальних параметрів струмопровідної композиції.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження є композиційні плівки на основі поліетилену високого тиску марки 16803-070, що мають струмопровідний поверхневий шар з суміші поліуретанового лаку марки УР-177 ТУ У 24.3-32388851-007-2008 та обмідненого графіту (при вмісті міді 15%).

Основу композиції (завтовшки $1,5 \text{ мм} \pm 0,1 \text{ мм}$) виготовляли методом пресування та екструзії, а струмопровідний шар наносили двома методами.

За одним з цих методів (далі – метод № 1) лак попередньо змішували з струмопровідним наповнювачем у певному відсотковому співвідношенні (від 10 % мас. до 50 % мас.) і цю суміш наносили на основу композиції.

За іншим методом (далі – метод № 2) на основу наносили шар лаку певної товщини і через п'ять хвилин після цього на поверхню лаку наносили обміднений графіт. Кондиціонування зразків проводили у сушильній шафі за температури $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Електрофізичні дослідження (визначення питомого поверхневого електричного опору) зазначених композицій проводили за методом, який встановлено в ГОСТ 6433.2-71* (СТ СЭВ 2411-89) «Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении» [6], фізико-механічні дослідження (визначення межі міцності, відносного видовження, модуля пружності та в'язкості) – за методами, наведеними в ГОСТ 11262-80* «Пластмассы. Метод испытания на растяжение»

[7] на розривній машині типу ZD-10 та ГОСТ 8420-74* «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости» [8] із застосуванням віскозиметру типу ВЗ-4 з діаметром сопла 4 мм.

Постановка завдання

Визначити вплив вмісту наповнювача в поверхневому шарі поліетиленової композиції (далі – ПЕ композиції) та товщини цього шару на електрофізичні та фізико-механічні характеристики композиції.

Результати та їх обговорення

Результати визначення питомого поверхневого електричного опору ρ_s зразків поліолефінової композиції на основі ПЕ з поверхневим шаром з обмідненого графіту, виготовлених за методом № 1, наведено в табл. 1, а залежність цього показника від вмісту зазначеного наповнювача – на рис. 1.

Таблиця 1. Питомий поверхневий електричний опір зразків ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, виготовлених за методом № 1

Назва компонентів	Номер зразка композиції			
	1	2	3	4
Поліуретановий лак	90	85	70	50
Обміднений графіт	10	15	30	50
Товщина поверхневого шару δ , мм	0,59	0,95	1,43	1,65
Питомий поверхневий електричний опір ρ_s , Ом	$1,22 \cdot 10^8$	$6,52 \cdot 10^6$	$2,85 \cdot 10^5$	$4,08 \cdot 10^4$

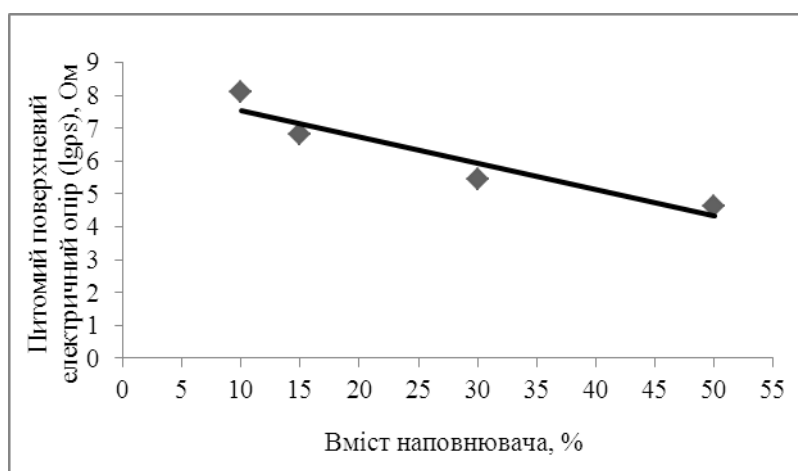


Рис. 1. Залежність питомого поверхневого електричного опору ПЕ композиції з поверхневим шаром від вмісту наповнювача з обмідненого графіту

Отримані експериментальні дані залежності питомого поверхневого електричного опору від вмісту наповнювача з обмідненого графіту від 10 до 50% можна представити у вигляді такої апроксимуючої формули:

$$\lg \rho_{s\varphi} = \lg \rho_{10} - k \cdot (\varphi - 10), \quad (1)$$

де ρ_{10} – питомий поверхневий електричний опір при $\varphi = 10$ мас. %, Ом; φ – вміст наповнювача, % мас. (від 10 до 50%); k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив наповнювача на електричний опір поверхневого шару.

Значення цих коефіцієнтів є такими: $\lg \rho_{10} = 7,552$ Ом, $k = 8,071 \cdot 10^{-2}$.

Із аналізу отриманих результатів випливає, що поверхневий шар із наповнювача з обмідненого графіту значно зменшує питомий поверхневий електричний опір матеріалу – значення цього показника для ПЕВТ марки 16803-070 становить $4,8 \cdot 10^{14}$ Ом, а для зазначеної композиції – від $4,08 \cdot 10^4$ Ом до $1,22 \cdot 10^8$ Ом. При цьому зі збільшенням вмісту обмідненого графіту в поверхневому шарі суттєво знижується його питомий поверхневий електричний опір – при зміні вмісту з 10 до 50 % мас. електричний опір зменшується більше ніж на 3 порядки (з $1,22 \cdot 10^8$ Ом до $4,08 \cdot 10^4$ Ом). Результати визначення питомого поверхневого електричного опору зразків поліолефінової композиції на основі ПЕ з поверхневим шаром з обмідненого графіту, виготовлених за методом № 2, наведено в табл. 2, а залежність цього показника від товщини поверхневого шару – на рис. 2. На цьому ж рисунку наведено залежність для зразків ПЕ композиції, виготовлених за методом № 1.

Таблиця 2. Питомий поверхневий електричний опір зразків ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, виготовлених за методом № 2

Назва компонентів	Номер зразка композиції			
	1	2	3	4
Товщина поверхневого шару, мм	0,34	0,44	0,79	2,46
Питомий поверхневий електричний опір, Ом	$4,65 \cdot 10^2$	$7,31 \cdot 10^2$	$5,71 \cdot 10^2$	$6,35 \cdot 10^2$

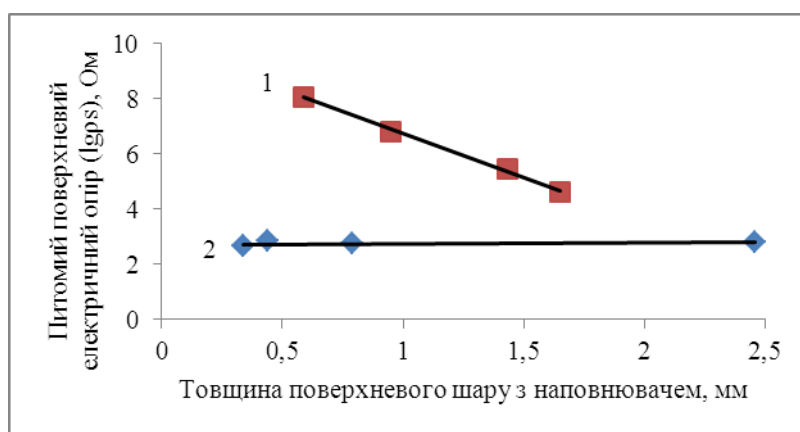


Рис. 2. Залежність питомого поверхневого електричного опору ПЕ композиції від товщини поверхневого шару з обмідненого графіту:

1 – для зразків композиції, отриманих за методом № 1; 2 – для зразків композиції, отриманих за методом № 2

Отримані експериментальні дані залежності питомого поверхневого електричного опору від товщини поверхневого шару з обмідненого графіту для композицій, отриманих за методами № 1 та № 2, можна представити у вигляді такої апроксимуючої формули:

$$\lg \rho_{s\delta} = \lg \rho_{\delta_{\min}} - k \cdot (\delta - \delta_{\min}), \quad (2)$$

де $\rho_{\delta_{\min}}$ – питомий поверхневий електричний опір при мінімальній товщині поверхневого шару, Ом; δ – товщина поверхневого шару, мм; δ_{\min} – мінімальна товщина поверхневого шару, яка була при дослідженнях, мм; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив товщини наповнювача на електричний опір поверхневого шару.

Значення цих коефіцієнтів для ПЕ композицій з поверхневим шаром з обмідненого графіту, отриманих за методом № 1 і № 2, наведено в табл. 3.

Із аналізу наведених залежностей можна зробити висновки про те, що при застосуванні під час виготовлення струмопровідних композицій методу № 2 значення питомого поверхневого електричного опору матеріалу не залежить від товщини поверхневого шару і це значення значно менше, ніж при застосуванні методу № 1. При цьому найбільша відмінність в цих значеннях має місце для композицій з меншою товщиною цього шару через те, що вони мають найменший вміст наповнювача з обмідненого графіту.

Таблиця 3. Значення $\lg \rho_{\delta \min}$ та емпіричного коефіцієнта k в рівнянні 2

Метод отримання композиції	Мінімальна товщина поверхневого шару δ_{\min} , мм	Значення $\lg \rho_{\delta \min}$, Ом	Значення коефіцієнта k
Композиція, отримана за методом № 1	0,59	8,05	3,204
Композиція, отримана за методом № 2	0,34	2,73	$-3,716 \cdot 10^{-2}$

Враховуючи зазначене впливає, що для виготовлення ПЕ композицій з струмопровідним поверхневим шаром, є доцільним застосовувати наповнювач з обмідненого графіту і поліуретанового лаку і метод, який полягає у послідовному нанесенні шарів зазначених компонентів. При цьому значення питомого поверхневого електричного опору композиції становить $6 \cdot 10^2$ Ом при товщині поверхневого шару від 0,3 мм. Тобто нема потреби під час створення зазначених струмопровідних композицій у нанесенні поверхневого шару значної товщини.

Залежність межі міцності при розриві композиції від вмісту наповнювача з обмідненого графіту та товщини поверхневого шару наведено на рис. 3.

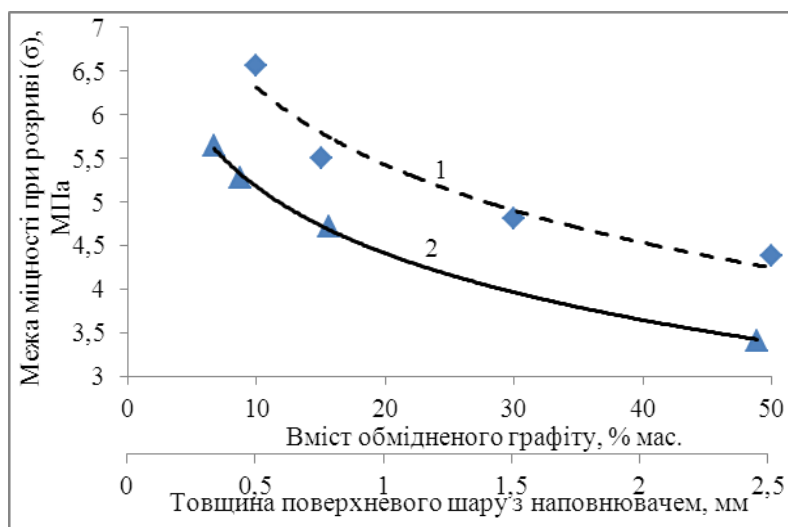


Рис. 3. Залежність межі міцності ПЕ композиції при розриві від вмісту обмідненого графіту (1) та від товщини нанесеного поверхневого шару з наповнювачем (2)

При цьому при визначенні залежності межі міцності від вмісту наповнювача досліджувались зразки, виготовлені за методом № 1, а при визначенні залежності цього показника від товщини шару – зразки, виготовлені за методом № 2.

На графіку (рис. 3) видно, що межа міцності при розриві зменшується при збільшенні вмісту обмідненого графіту. У порівнянні з чистим поліетиленом, для якого показник міцності дорівнює 8,8 МПа [9], покриття з обмідненого графіту зменшує межу міцності до 4,38 МПа (для вмісту наповнювача 50 %). Отримані експериментальні дані щодо цієї залежності можна представити у вигляді такої апроксимуючої формули:

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_{10} - k \cdot \ln \varphi + C, \quad (3)$$

де σ_{φ} – межа міцності при розриві ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, МПа; σ_{10} – межа міцності при розриві при $\varphi = 10$ % мас., МПа; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив наповнювача на міцнісні характеристики полімерного матеріалу; C – емпіричний коефіцієнт.

Значення цих коефіцієнтів є такими: $\sigma_{10} = 6,317$ МПа; $k = 1,286$; $C = 2,958$.

Із рис. 3 можна відмітити, що межа міцності значно знижується при збільшенні товщини поверхневого шару. Так при збільшенні товщини шару від 0,34 мм до 2,46 мм межа міцності знижується від 5,65 МПа до 3,33 МПа. Отримані експериментальні дані щодо цієї залежності можна представити у вигляді такої апроксимуючої формули:

$$\sigma_{\delta} = \sigma_{\delta_{min}} - k \cdot \ln \delta + C, \quad (4)$$

де σ_{δ} – межа міцності при розриві ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, МПа; $\sigma_{\delta_{min}}$ – межа міцності при розриві при мінімальній товщині поверхневого шару, яка була при дослідженні, МПа; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив товщини наповнювача на міцнісні характеристики полімерного матеріалу; C – емпіричний коефіцієнт.

Значення цих коефіцієнтів є такими: $\sigma_{\delta_{min}} = 5,527$ МПа; $k = 1,112$; $C = -1,2$.

На рис. 4 наведено залежність відносного видовження ПЕ композиції від вмісту обмідненого графіту і товщини нанесеного поверхневого шару з наповнювачем.

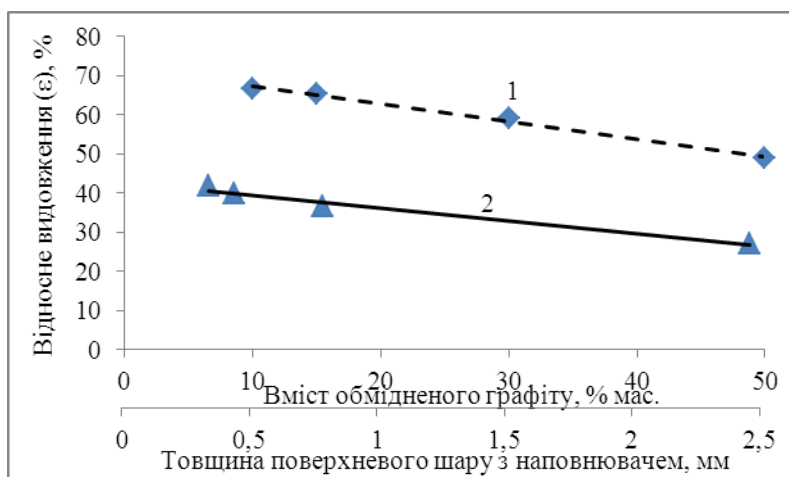


Рис. 4. Залежність відносного видовження ПЕ композиції від вмісту обмідненого графіту (1) та від товщини нанесеного поверхневого шару з наповнювачем (2)

Із аналізу наведених рисунків можна відмітити, що відносне видовження зменшується при збільшенні вмісту обмідненого графіту та товщини шару наповнювача. Так при збільшенні вмісту наповнювача з 10 до 50 % мас. відносне видовження зменшується на 22,0 %, а при збільшенні товщини шару наповнювача з 0,34 до 2,46 мм – зменшується на 24,4 %. При цьому ці залежності мають прямопорційний лінійний характер і можуть бути описані формулами (5) та (6), які мають такий вигляд:

$$\varepsilon_{\varphi} = \varepsilon_{10} - k \cdot (\varphi - 10), \quad (5)$$

де ε_{φ} – відносне видовження при розриві ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, %; ε_{10} – відносне видовження при розриві при $\varphi = 10$ мас. %, %; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив наповнювача на видовження полімерного матеріалу.

Значення цих коефіцієнтів є такими: $\varepsilon_{10} = 63,33$ %; $k = 31,91 \cdot 10^{-2}$.

$$\varepsilon_{\delta} = \varepsilon_{\delta_{\min}} - k \cdot (\delta - \delta_{\min}), \quad (6)$$

де ε_{δ} – відносне видовження при розриві ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, %; $\varepsilon_{\delta_{\min}}$ – відносне видовження при розриві при мінімальній товщині поверхнього шару, яка була при дослідженнях, %; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив товщини наповнювача на видовження полімерного матеріалу.

Значення цих коефіцієнтів є такими: $\varepsilon_{\delta_{\min}} = 40,81$ %; $k = 6$; $\delta_{\min} = 0,34$ мм.

На рис. 5 показана залежність модуля пружності ПЕ композиції від вмісту обмідненого графіту і товщини шару наповнювача.

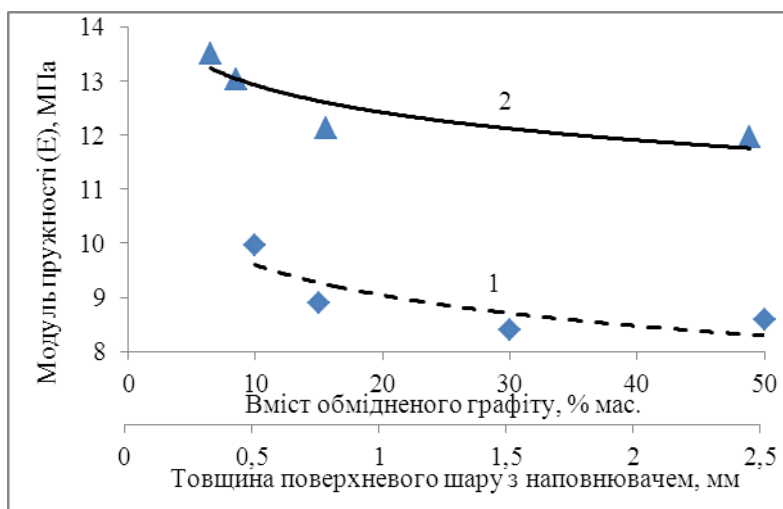


Рис. 5. Залежність модуля пружності ПЕ композиції від вмісту обмідненого графіту (1) та від товщини нанесеного поверхнього шару з наповнювачем (2)

Із наведених графіків випливає, що при збільшенні вмісту обмідненого графіту та товщини шару наповнювача модуль пружності зменшується. Так при збільшенні вмісту наповнювача з 10 до 50 % мас. модуль пружності зменшується на 13,9%, а при збільшенні товщини шару наповнювача з 0,34 до 2,46 мм – зменшується на 12,6 %. При цьому ці залежності мають ступеневий характер і їх можна представити у вигляді таких апроксимуючих формул:

$$E_{\varphi} = E_{10} - k \cdot \ln \varphi + C, \quad (7)$$

де E_ϕ – модуль пружності при розриві ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, МПа; E_{10} – модуль пружності при розриві при $\phi = 10\%$ мас., МПа; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив наповнювача на пружність полімерного матеріалу; C – емпіричний коефіцієнт.

Значення цих коефіцієнтів є такими: $E_{10} = 9,6$ МПа; $k = 0,815$; $C = 1,878$.

$$E_\delta = E_{\delta_{min}} - k \cdot \ln \delta + C, \quad (8)$$

де E_δ – модуль пружності при розриві ПЕ композиції з поверхневим шаром з обмідненого графіту, МПа; $E_{\delta_{min}}$ – модуль пружності при розриві при мінімальній товщині поверхневого шару, яка була при дослідженнях, МПа; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив товщини наповнювача на пружність полімерного матеріалу; C – емпіричний коефіцієнт.

Значення цих коефіцієнтів є такими: $E_{\delta_{min}} = 13,247$ МПа; $k = 0,821$; $C = -0,886$. Залежність кінематичної в'язкості поверхневого шару від вмісту наповнювача з обмідненого графіту та товщини наносимого поверхневого шару наведено на рис. 6 та 7.

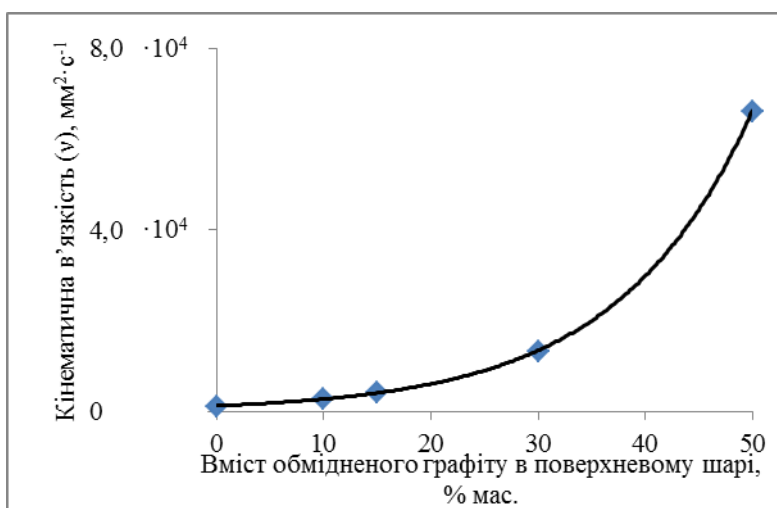


Рис. 6. Залежність кінематичної в'язкості поверхневого від вмісту обмідненого графіту

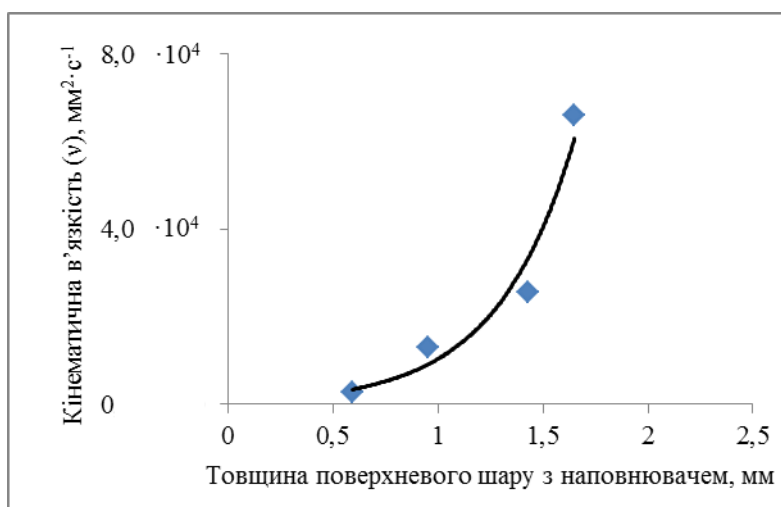


Рис. 7. Залежність кінематичної в'язкості поверхневого шару від товщини наносимого шару з наповнювачем

З цих рисунків випливає, що при збільшенні вмісту обмідненого графіту та товщини поверхневого шару кінематична в'язкість збільшується за експоненціальним законом і ці залежності можуть бути представлені у вигляді апроксимуючих формул 11 та 12:

$$v_{\varphi} = v_0 \cdot e^{k \cdot \varphi}, \quad (11)$$

де v_0 – кінематична в'язкість поліуретанового лаку без наповнювача, $v_0 = 1224 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив вмісту обмідненого графіту на в'язкість поверхневого шару, $k = 7,99 \cdot 10^{-2}$.

$$v_{\delta} = v_{\delta_{\min}} \cdot e^{k \cdot (\delta - \delta_{\min})}, \quad (12)$$

де $v_{\delta_{\min}}$ – кінематична в'язкість матеріалу при мінімальній товщині поверхневого шару, $v_{\delta_{\min}} = 3411 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; k – емпіричний коефіцієнт, який враховує вплив вмісту обмідненого графіту на в'язкість поверхневого шару, $k = 2,718$.

Висновки

За результатами проведених досліджень визначено, що для виготовлення ПЕ композиції з струмопровідним поверхневим шаром, є доцільним застосовувати наповнювач з обмідненого графіту і поліуретанового лаку марки УР-177 ТУ У 24.3-32388851-007-2008 і метод, який полягає у послідовному нанесенні шарів зазначених компонентів. При цьому товщина поверхневого шару (для діапазону її значень від 0,34 мм до 2,46 мм) не впливає на значення питомого поверхневого електричного опору композиції, яке становить $6 \cdot 10^2 \text{ Ом}$.

На міцність композиції впливає кількість наповнювача, а також товщина поверхневого шару. Зразки з кількістю обмідненого графіту 10 % мас. найбільш міцні, у порівнянні зі зразками з кількістю наповнювача 50 % мас. Відносне видовження змінюється зі зростанням кількості наповнювача від 10 % мас. до 50 % мас. Його показники коливаються від 63,33 % до 49,43 %. Модуль пружності також незначно знижується зі зростом відсотка наповнювача.

Результати досліджень зразків ПЕ композиції з різною товщиною шару наповнювача показують, що чим менша товщина шару, тим більша межа міцності для зразків. Відносне видовження змінюється зі збільшенням товщини шару – від 40,81 % при товщині 0,34 мм до 28,09 % при 2,46 мм. Модуль пружності також падає при більшій товщині струмопровідного шару. При збільшенні вмісту обмідненого графіту та товщини поверхневого шару кінематична в'язкість збільшується за експоненціальним законом. На основі отриманих експериментальних даних побудовано відповідні залежності та проведена їх апроксимація.

Для зразків ПЕ композиції, виготовлених за методом № 1 (попереднього змішування компонентів), найкращі механічні показники має композиція з поверхневим шаром з обмідненого графіту у кількості 10 % мас. та поліуретанового лаку, а для зразків композицій, виготовлених за методом № 2 (послідовного нанесення), – композиція, яка має найменшу товщину шару наповнювача 0,34 мм.

Список використаної літератури:

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. Семко Л.С. Одержання та застосування композиційних матеріалів на основі полімерів та терморозширеного графту // Хімічна промисловість України. – 1997. - № 4 - С. 50 - 53.
4. Криваткин А.М., Сакуненко Ю.И. Электрорассеивающие ПМ - новое поколение материалов для защиты от статического электричества // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технология. - 2002. - №3 - С.12-13.
5. Luo Shijian, Wong C.P. Study on effect of carbon black on behavior of conductive polymer composites with positive temperature coefficient. // IEEE Trans. Compon. and Pacag. Technol. - 2000. - 23, № 1 - P. 151 – 156.
6. ГОСТ 6433.2-71*. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении.
7. ГОСТ 11262-80*. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
8. ГОСТ 8420-74*. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости.
9. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления.

Стаття надійшла до редакції 26.07.2012

Исследование свойств полиэтиленовой композиции с токопроводящим поверхностным слоем

Новак Д.С., Шостак Т.С., Куриптя Я.А., Пахаренко В.О.
Киевский национальный университет технологий и дизайна

Предложены методы нанесения на поверхность полимерного материала токопроводящего слоя - смеси полиуретанового лака и омедненной графита, и исследованы его электрофизические и физико-механические характеристики. На основе полученных экспериментальных данных построены соответствующие зависимости и проведена их аппроксимация. Показано существенную зависимость удельного поверхностного электрического сопротивления от метода нанесения токопроводящего поверхностного слоя на основу.

Ключевые слова: удельное поверхностное электрическое сопротивление, токопроводящий слой, кинематическая вязкость.

Investigation of properties of a polyethylene composition with conductive surface layer

Nowak D.S., Shostak T.S., Kuriptya J.A., Pakharenko V.O.
Kiev National University of Technologies & Design

Methods of application of the surface layer of conductive polymer material - a mixture of polyurethane varnish and copperplated graphite, and investigated its electrical and physical and mechanical properties. Based on the experimental data are built according to relevant and held their approximation. The significant dependence of the surface electrical resistance of the method of applying conductive surface layer on the base.

Keywords: surface resistivity, conductive layer, kinematic viscosity.