

УДК 678.029

КИСЛИНСЬКИЙ С.О., НОВАК Д.С., БЕРЕЗНЕНКО Н.М.
Київський національний університет технологій та дизайну

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СТРУМОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Мета. В статті проаналізовано основні види наповнювачів для створення струмопровідних полімерних композицій та представлено оптимальну схему створення такої композиції на основі ПВХ. Проаналізовано характер впливу наповнювачів на струмопровідність полімерних композицій.

Методика. Для визначення струмопровідності створених композицій використано LCR-метр.

Результати. В роботі обґрунтовано вибір наповнювача і полімерної матриці, створені нові струмопровідні композиції, обрано раціональне співвідношення компонентів по дослідженим струмопровідним і фізико-механічним показникам.

Наукова новизна. Новизна роботи полягає у встановленні фізичних закономірностей впливу нанонаповнювачів на електропровідність полімерних композицій, можливості прогнозування електричних властивостей в залежності від природи та структури наповнювача, їх концентрації в композиції та умов експлуатації одержання виробів.

Практична значимість. Використовуючи результати роботи на практиці, з'являється можливість регулювання електропровідності та покращення фізико-механічних та технологічних характеристик одержаної ПВХ композиції, яка може використовуватися для легкої промисловості та при виготовленні товарів побутового призначення.

Ключові слова: струмопровідність, вуглецеві волокна, сажка, графіт, полівінілхлорид.

Вступ. Струмопровідні полімерні композиції мають унікальну комбінацію властивостей: просторової стабільності, струмопровідності, а також оптичні і механічні властивості. Очікується швидке зростання принципово нових технологій, таких як виробництво і застосування вуглецевих нанотрубок, струмопровідних полімерів, хоча обсяги виробництва таких композицій будуть залишатися низькими. Крім того струмопровідні полімерні композиції знайдуть подальше застосування в морській електроніці. 75% всіх струмопровідних полімерів припадає на шість струмопровідних полімерних композицій удароміцний полістирол (ABS), полівінілхлорид (PVC), полікарбонат (PC), поліпропілен оксид (PPO), поліетилентетрафталат (PET) та поліпропілен (PP). ABS залишиться домінуючим по причині високої ударної міцності матеріалу. Застосування PVC, однак, буде розширюватися більш швидкими темпами, по причині його низької вартості, високої продуктивності і легкості переробки. PPO є найбільш вживаним, його широко використовують в умовах високої температури та в хімічно агресивному середовищі, наприклад, під капотом транспортних засобів. Попит на струмопровідний PC надалі буде обумовлений його високою ударною міцністю, в'язкістю, стабільністю розмірів і хорошими механічними і електричними властивостями [1].

Постановка завдання. Завдання полягає у створенні і дослідженні антистатичних покриттів і може реалізуватися для захисту від електростатичних розрядів.

Результати дослідження. Струмопровідні полімерні композиції знайшли своє використання в якості компонентів пристроїв технічного призначення, на них припадає 57%

усіх струмопровідних полімерних матеріалів. Цей показник буде рости через збільшення асортименту електричних пристроїв та більш широкого використання струмопровідних полімерів в корпусах, роликах, лотках та інших деталях технічного та побутового призначення. Приріст застосування таких матеріалів буде обумовлений необхідністю контролювати високі рівні статичної електрики, яка утворюється рухомими частинами пристроїв, а також викидами EMI/RFI (електромагнітні або радіочастотні завади). Зростання очікується і в інших сферах через насичення ринку і зносостійкості багатьох систем транспортування матеріалів і робочих поверхонь та покриттів підлоги [2].

Нові технології включають в себе виготовлення струмопровідних полімерних композицій з вуглецевими нанотрубками. Потенційно основне застосування для струмопровідних полімерних композицій включає в себе органічні світловипромінюючі діоди для використання в плоских екранах та гнучких дисплеях, а також біполярних пластин і кінцевих пластин для використання в паливних елементах. Вуглецеві нанотрубки можуть бути використані при більш низьких навантаженнях, ніж інші добавки, але вони можуть підтримувати ключові властивості смоли, не підлягають накопиченню статичного заряду. Струмопровідні полімерні композиції все ще знаходяться в початковій стадії використання, включаючи таку продукцію, як відра, коробки і плати стійок. Вуглецеві нанотрубки надають високу міцність і легку вагу полімерній матриці. Тим не менш, їх висока вартість буде продовжувати відносити їх до матеріалів спеціального призначення.

Потреба в недорогому захисті від електростатичних і електромагнітних перешкод є інновацією для струмопровідних полімерів. Електронні пристрої стають все більш чутливими до електростатичних розрядів і електромагнітних або радіочастотних перешкод, спонукаючи діяльність в розробці струмопровідних полімерних композицій. Полімери, які отримують з термопластів з вмістом струмопровідних наповнювачів, є недорогим рішенням для побутових і промислових потреб, і тому вчені активно працюють над розширенням спектру їх використання. Наприклад, є суттєві зміни в технології виготовлення та застосуванні термопластів і термореактивних пластмас, наповнених нанотрубками, які розраховані на більш широкий асортимент продукції. Одночасно, струмопровідні полімери без використання наповнювачів в даний час рекламуються як рішення для пристроїв наступного покоління. Деякі з них використовують, як радіочастотну ідентифікацію мітки (RFID), електронний папір (e-paper), портативні сонячні батареї, датчики, інтелектуальні матеріали, приводи й штучні м'язи. Пластмаси почали замінювати метали в конструкційних застосуваннях, на сьогоднішній день є розробки, щоб перевершити сталь та інші конструкційні метали, забезпечуючи необхідну міцність і жорсткість, при більш низькій вартості та вазі. Пластмаси є більш цінні в порівнянні зі сталлю через їх високі електроізоляційні властивості. Досягнення в області струмопровідних полімерів швидко створюють нові області застосування для пластмас, особливо в галузі мікроелектроніки. Є дві основні групи застосування цих унікальних полімерів – по-перше, їх слід використовувати, як струмопровідні полімерні матеріали в якості основного матеріалу і по-друге – використовувати безпосередньо їх електричну активність [1 - 3].

Слід звернути увагу на виготовленні біоматеріалів для імплантації, які створюються з біосумісних струмопровідних полімерів, це може бути величезним проривом для медичної галузі. Ці полімери можуть робити матеріали інтерактивними і програмованими, що

дозволяє реалізувати безперервний зв'язок з навколишніми тканинами. Біосумісні полімери дозволяють вставити крихітні пластикові фішки, обладнані датчиками в кровотік, а також створювати штучну сітківку або "Епіретінальний протез", можуть застосовуватись для відновлення нерву. Багато компаній на сьогоднішній день вже працюють на електронному папері, гнучких екранах з чорно-білими частинками, що електрично заряджаються і можуть складати слова, струменевих принтерах, заряджених чорнилами з вмістом пластикових мікрочіпів. Інші нововведення в технології виготовлення і переробки полімерів включають обробку в розплаві поліаніліну, що імплантується в трубу, яка розширюється або стискається при необхідності, щоб спростити невеликі перепідключення кровоносних судин під час операції. За допомогою струмопровідних полімерів створюється провід, який замінює тонкий мідний і алюмінієвий кабель.

Створено резистивну сенсорну панель із застосуванням струмопровідної полімерної плівки, прозорої провідної плівки, яка продовжує довговічність в 10 разів більше, ніж звичайної ІТО (оксид індію та олова з ПЕТ покриттям) плівки і досягає зниження витрат виробництва менш ніж наполовину. Нова технологія застосовна не тільки для мобільних пристроїв, КПК і планшетних ПК, але дозволяє реалізувати пристрої, для яких використання сенсорних панелей не було обумовлено можна з точки зору витрат. Нова технологія включає в себе використання струмопровідного полімеру у вигляді прозорої електродної плівки для сенсорних панелей. Це реалізується рівномірним нанесенням шарів низького опору провідного полімеру з високою точністю. Таким чином, вдалося створити перший у світі спосіб застосування струмопровідного полімеру для сенсорних панелей [2].

Більшість полімерів ізолятори, їх електропровідність складає $10^{-14} \sim 10^{-17}$ Ом/см. Струмопровідність полімерних матеріалів може бути збільшена шляхом додавання провідних вуглецевих наповнювачів, таких як вуглецеві волокна, вуглецева сажа, графіт. Полімерні композити вуглецю, або струмопровідні полімерні композити, отримують шляхом змішування ізолюючої полімерної матриці з провідними наповнювачами такими, як сажа, вуглецеве волокно або металеві частинки. Незалежно від характеру частинок струм, що циркулює отримують за допомогою "просочування" наповнювача через полімерну смолу, утворюючи провідні шляхи по всьому матеріалу. У порівнянні з металами (провідність 10^6 Ом/см), полімери з вмістом вуглецю мають значно нижчу провідність. При наповненні вуглецем (провідність має значення $10^2 \sim 10^5$ Ом/см), його змішують з полімерами, відповідний композит може мати більш високу провідність, ніж у чистого полімеру, але провідність композитів буде залежати від форми, розміру частинок, і властивостей, які мають наповнювачі. Дисперсія часток і формування безперервної мережі провідного наповнювача також мають важливе значення для провідності. Carbon Black - наповнені термопластичні композиційні матеріали широко використовуються в якості антистатичного, електростатичного, дисипативних і напівпровідникових матеріалів. Сажа з високою площею поверхні може привести до протікання електричного струму при більш низьких концентраціях і утворити провідну сітку вуглецю. Однак, пориста структура сажі може знизити механічні властивості композитів, отже, сажа – це наповнювач, наповнення якого в полімерну матрицю є обмеженим. Широко в промисловості можуть застосовуватись біполярні пластини на основі графіту, які виготовлені з комбінації графіту і полімерної смоли за допомогою звичайних методів переробки полімерів (пряме пресування, лиття під

тиском). На сьогоднішній день в якості одного з найбільш часто використовуваних струмопровідних вуглецевих наповнювачів є графіт, який не тільки має хорошу провідність, але також має великі переваги в технологічному аспекті через його мастильний ефект в розплаві. Ще одним популярним матеріалом для досягнення ефекту струмопровідності є вуглецеві волокна, які часто використовуються для змішування з полімером з метою реалізації ефекту армування та поліпшення механічних властивостей. Нещодавно великі дослідження були зосереджені на використанні вуглецевих волокон для розробки струмопровідних термопластичних композитів [1].

Щодо вибору полімерної матриці, ПВХ має низький ступінь кристалічності і хорошу прозорість. Через високий вміст хлору у нього підвищена вогнестійкість, знижена температура теплової деформації, цей полімер володіє високими діелектричними властивостями і хімічною стійкістю. Тим не менш, хлор і робить ПВХ полімером, що важко переробляється. Атоми хлору мають тенденцію до розщеплення під дією тепла під час обробки, тепла і світла протягом використання в готовій продукції, стимулюють зміну кольору і крихкість. Таким чином, спеціальні стабілізаційні системи часто використовуються з ПВХ для уповільнення деградації [3]. Є кілька способів отримання таких полімерних композицій, в тому числі екструзійно [4]. В таблиці представлено значення струмопровідності ПВХ з різними наповнювачами.

Таблиця

Струмопровідності ПВХ з різними наповнювачами при частоті 1 кГц [4]

ПВХ	Струмопровідність, Ом/см				
	10%	20%	30%	40%	50%
Сажа + ПВХ	0.221	0.229	0.188	0.15	0.11
Вуглецеві волокна + ПВХ	0.097	0.109	0.181	0.216	0.2
Синтетичний графіт + ПВХ	0.092	0.104	0.163	0.226	0.22
(Сажа + Вуглецеві волокна + Синтетичний графіт) + ПВХ	0.423	0.592	0.588	0.563	0.441

В лабораторних умовах такі струмопровідні ПВХ композиції можна виготовляти за допомогою лабораторного лопатевого змішувача та вакуумної термошафи. Спочатку вихідні компоненти зважуються у заданому співвідношенні, а потім завантажуються в лопатевий змішувач в такій послідовності: спочатку завантажуються пластифікатор, потім до нього додається ПВХ, крейда і в кінці додається струмопровідний наповнювач або суміш наповнювачів, які заздалегідь були змішані за допомогою лабораторного змішувача. Отриманий пластикозоль поміщають у форму, а потім вакуумну термошафу, де при температурі 130 - 140 °С відбувається пластикація ПВХ струмопровідної композиції.

В промислових умовах такі композиції, можна створювати за технологічною схемою, яка наведена в роботі [7], але для досягнення ефекту струмопровідності вона може бути дещо

змінена в зв'язку зі зміною полімерної матриці і може мати наступний вигляд (рис.). З бункерів 1, 2, 3 і 4 з ПВХ, пластифікатором, крейдою і наповнювачем, якщо він складається з двох компонентів, то компоненти поступають на вагові дозатори 5, 6, з них подаються у лопатевий змішувач 7. Після змішування суміш потрапляє на ваговий стрічковий дозатор 8, транспортується до завантажувальної зони двочерв'ячного екструдера WEBER 9, продуктивність якого, пов'язана з продуктивністю дозаторів. У разі використання однокомпонентного наповнювача добавка транспортується відразу до лопатевого змішувача, а потім до завантажувальної зони екструдера 9. Температура екструдера в черв'ячній зоні складає близько 160°C . Розплав наповненого полімеру протискується крізь плоскощілинну голову 10 і поступає на каландр 11, де заготовка калібрується по товщині, ущільнюється, розгладжується і частково охолоджується.

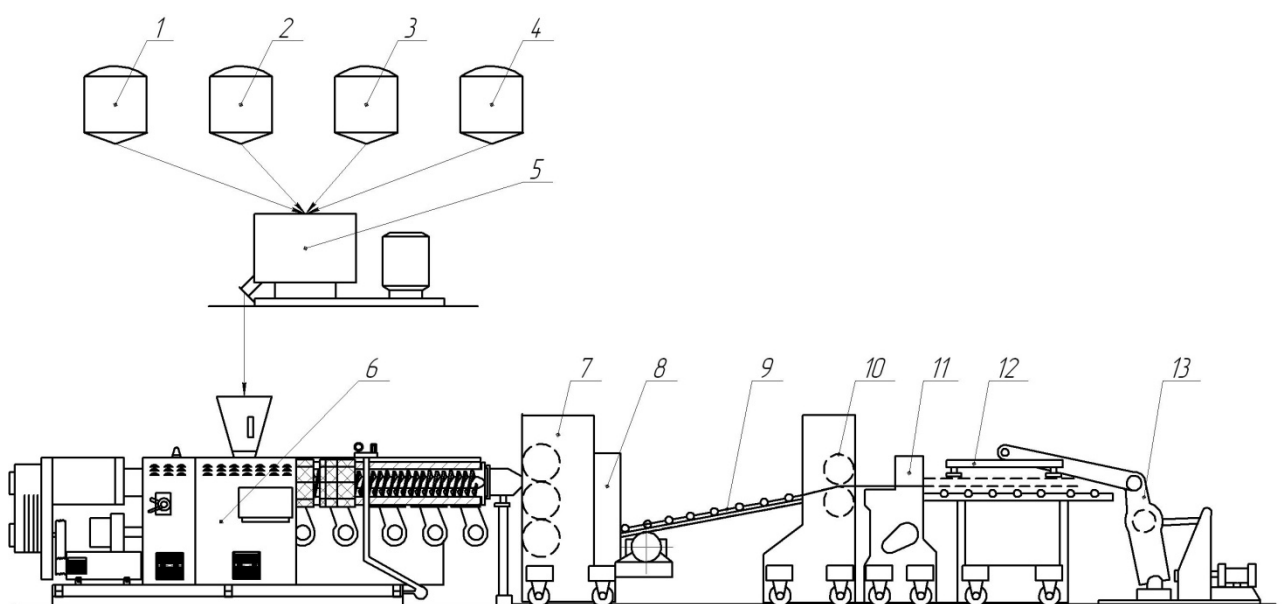


Рис. Технологічна схема одержання струмопровідних полімерних композицій на основі ПВХ: 1 – ПВХ; 2 – пластифікатор; 3 – крейда; 4 - струмопровідні наповнювачі; 5 - відцентровий змішувач; 6 - екструдер; 7 - каландр; 8 - торцевий обрізник; 9 - роликівий конвеєр; 10 - тягнучі валики; 11 - ножиці; 12 - вакуумний захват; 13 – маніпулятор.

При цьому на 1-ому валку каландра температура становить 60°C , на 2-ому 80°C і на 3-ому $60 - 70^{\circ}\text{C}$. Кінцеве охолодження заготовки здійснюється на рольгангах 12. Охолодження листа відбувається на рольгангу за допомогою вентиляторів високого тиску. Сформований лист проходить крізь тягнучі валки 13, а встановлений пристрій для обрізки кромки 14 обрізає кромки і розрізає матеріал на полоси (і те і інше при необхідності). Обрізані кромки поступають на подрібнювач кромки 15, де вони розрізаються на стрічки і пневмотранспортом транспортуються до подрібнювача відходів, який не входить до складу технологічної лінії. Після пристрою для різки на стрічки листовий матеріал по рольгангу 16 поступає на пристрій для поперечної різки 17, а потім листи укладаються в стопку на піддон прийомного пристрою 18. Після набору стопки листів визначеної висоти піддон забирається на роликах, оператором, за межі приймального пристрою, а на його місце встановлюється пустий піддон.

Така технологічна лінія передбачає випуск листів шириною 1200 мм, стрічок шириною 300-400 мм, товщиною 1-6 мм, де струмопровідний шар може складати від 0,05 мм до 1,0 мм. Довжина листа знаходиться в межах 800-1300 мм.

Висновки. У вигляді струмопровідних наповнювачів сажа буде залишатися домінуючою і в основному використовуватиметься в полімерних композиційних матеріалах, як захист від електростатичного розряду. Інші струмопровідні технології включають в себе металізацію і фарбування. Тим не менш, найкращі перспективи очікуються у застосуванні струмопровідних волокон за рахунок кращого ЕМІ/RFI, високих захисних властивостей і привабливого зовнішнього вигляду.

Список використаних джерел

1. Yuhua Wang, "Conductive Thermoplastic Composite Blends for Flow Field Plates for Use in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC)", 2006, p. 155.
2. Plastic Forming Industry, Handy Manual, Organized by the Energy Conservation Center (ECC), Japan, 1995, p. 43.
3. John Wiley & Sons, "Handbook of Materials Selection" New York. 2002, p. 1497
4. Stephen, L.R.; "Fundamental Principle of Polymeric Materials", New York, 1993, p. 420.
5. Stephen, L.R.; "Fundamental Principle of Polymeric Materials", New York, 1993, p. 420.
6. Dr. K.K. Raina "Conducting polymers: polyaniline, its state of the art and applications", Materials science and engineering, June 2006, p. 83.
7. Conductive Polymers, Industry Study with Forecasts to 2010 & 2015, June 2006. p. 293.
8. Токопроводящие полиолефиновые композиции полученные экструзионным методом / [Я. А. Курыптя, Д. С.Новак, Н. М. Березненко, В. А. Пахаренко, Т. С. Шостак] // Пластические массы. - 2013.- № 8. - С. 53-58.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

КИСЛИНСКИЙ С.А., НОВАК Д.С., БЕРЕЗНЕНКО Н.М.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. В статье проанализированы основные виды наполнителей для создания токопроводящих полимерных композиций и представлено оптимальную схему создания такой композиции на основе ПВХ. Проанализирован характер влияния наполнителей на токопроводимость полимерных композиций.

Методика. Для определения токопроводимости созданных композиций использовано LCR-метр.

Результаты. В работе обоснован выбор наполнителя и полимерной матрицы, созданы новые токопроводящие композиции, разработано рациональное соотношение компонентов для исследованных токопроводящих и физико-механических показателей.

Научная новизна. Новизна работы заключается в установлении физических закономерностей влияния нанонаполнителей на электропроводность полимерных композиций, возможности прогнозирования электрических свойств в зависимости от природы и структуры наполнителей, их концентрации в композиции и условий эксплуатации полученных изделий.

Практическая значимость. Используя результаты работы на практике, появляется возможность регулирования электропроводности и улучшения физико-механических и технологических характеристик полученной ПВХ композиции, которая может использоваться для легкой промышленности и при изготовлении товаров бытового назначения.

Ключевые слова: *токопроводимость, углеродные волокна, сажа, графит, поливинилхлорид.*

CURRENT TRENDS AND TECHNOLOGY OF PRODUCING CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES

KISLINSKIY S., NOVAK D., BEREZHENKO N.

Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. The paper analyzes the main types of fillers for conductive polymer compositions and presents the optimal scheme of creating composition based on PVC. Analyzed the impact of conductive fillers on conductivity of polymer composites.

Methods. LCR-meter used to determine conductivity created compositions.

Results. In this article justified filler and polymer matrix, created new conductive compositions chosen rational ratio for conductive components and physical and mechanical properties.

Scientific novelty. The novelty of the work is to establish physical laws for nanofillers on conductivity of polymer composites, the predictability of the electrical properties depending on the nature and structure of the filler concentration in composition and operating conditions of obtaining products.

The practical significance. It is possible to regulate the electrical conductivity and improved physical, mechanical and technological characteristics of the PVC composition which can be used for light industry and the manufacture of household goods in practice.

Keywords: *conductivity, carbon fibers, carbon black, graphite, polyvinylchloride.*