

УДК 691.175.2

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.71233

РОЗРОБКА ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ ТА ПОЛІЕТИЛЕНУ

Я. А. Куріптя
Аспірант*

Б. М. Савченко
Доктор технічних наук, професор*
E-mail: 1079@ukr.net

О. О. Слєпцов
Аспірант*
E-mail: zikmne@ya.ru

В. П. Плаван
Доктор технічних наук, професор,
завідуючий кафедри*
E-mail: plavan@live.ru

Н. В. Сова
Кандидат технічних наук, доцент*
E-mail: djanc@ukr.net

*Кафедра прикладної екології,
технології полімерів і хімічних волокон
Київський національний університет
технологій та дизайну

вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, Україна, 01011

Розроблено електропровідні полімерні гібридні композити на основі емульсійного полівінілхлориду (ЕПВХ) та лінійного поліетилену (ПЕ). Досліджено залежність електропровідності моно- та бінарнонаповнених полімерних композитів від виду та вмісту наповнювачів. Визначено фізико-механічні характеристики отриманих полімерних композитів та запропоновано спосіб їх покращення. Наведено сфери застосування отриманих полімерних гібридних композитів (ПГК) відповідно до властивих їм значень електропровідності

Ключові слова: поліетилен, полівінілхлорид, графітизована сажа, вуглецеві волокна, порошок нікелю, мідні волокна

Разработаны электропроводящие полимерные гибридные композиты на основе эмульсионного поливинилхлорида (ЭПВХ) и линейного полиэтилена (ПЭ). Исследована зависимость электропроводности моно- и бинарнонаполненных полимерных композитов от вида и содержания наполнителей. Определены физико-механические характеристики полученных полимерных композитов и предложен способ их улучшения. Приведены области применения полученных полимерных гибридных композитов (ПГК) в соответствии со свойственными им значениями электропроводности

Ключевые слова: полиэтилен, поливинилхлорид, графитизированная сажа, углеродные волокна, порошок никеля, медные волокна

1. Вступ

На сьогодні актуальність розробки сучасних матеріалів постає все гостріше, що пов'язано зі стрімким розвитком нових галузей науки та техніки. Одним із варіантів вирішення даної проблеми є розробка нових полімерних матеріалів або вдосконалення існуючих. Широке використання змушує створювати специфічні матеріали для конкретних потреб електротехнічного призначення.

Розробка електропровідних полімерних матеріалів не просте завдання оскільки на сьогодні має задовольняти ряд важливих вимог: легкість виробництва, економічність, ефективність експлуатаційних властивостей. Більшість матеріалів, що вже створені, не відповідають перерахованим вимогам, наприклад сажонаповнені полімерні композити набувають провідного стану за вмісту сажі, що значно більший ніж при введених вуглецевих нанотрубок які в свою чергу складно рівномірно розподілити в полімерній матриці. Таким чином, на сьогодні виникає потреба створення електропровідних полімерних матеріалів, які будуть

задовольняти всі заявлені до них вимоги. Вирішенням проблеми може стати створення електропровідних полімерних композиційних матеріалів з комбінованим наповнювачем, які ще не достатньо досліджені і можуть мати перспективні властивості, виходячи із властивостей складових компонентів композицій.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Електропровідні полімери з моменту відкриття і до сьогодні є важливим предметом досліджень, що пов'язано зі сферою їх застосування, наприклад: як електроди сонячних батарей [1], газові датчики, що виготовляють з використанням електропровідних полімерів [2], мембрани для метанольних паливних систем [3], паливні елементи і активні електронні компоненти [4], виконавчі механізми [5], електростатичні дисперсійні покриття [6], електромагнітне інтерференсне екранування [7] та інші. На даний час властивості електропровідних полімерів не ідеальні, тому ведуться дослідження в напрямку їх покращення [8].

За своєю природою лише деякі полімери мають високу електропровідність і можуть бути застосовані у вище згаданих сферах, а всі інші є зазвичай хорошими діелектриками. Найпоширеніший спосіб створення електропровідних матеріалів на основі полімерів-діелектриків на сьогодні є введення різноманітних електропровідних наповнювачів, тобто створення композиційних матеріалів. Особлива увага в даний час сконцентрована на вуглецевих наповнювачах. Даний тип наповнювачів має ряд переваг: висока електропровідність [9], порівняно невелика густина [10], легкість обробки [11] та інше. Найбільш поширені – сажа [12], графіт [13], вуглецеве волокно [14], вуглецеві нанотрубки [15]. Кожен з них має свої особливості. Сажа дешева, непоганий провідник, можна використовувати як агент для підсилення електропровідних властивостей іншого наповнювача в полімерному композиті [16]. Проте поріг перколяції, як правило, у сажі високий. Навпаки з вуглецевим волокном та вуглецевими нанотрубками: висока провідність, чудові механічні властивості, проте їх вартість висока. Також постає проблема рівномірного розподілу вуглецевих нанотрубок [17] як наповнювача у полімерній матриці. Негативного впливу завдає утворення агрегатів, які руйнують однорідну структуру композиту. Активно відбувається дослідження металонаповнених полімерних систем [18]. Доведено, що розмір та концентрація даного типу наповнювача сильно впливає на електропровідність композиту [19]. Дані композити можуть бути використані, наприклад, для розробки інтелектуальних смарт-матеріалів [20].

Більшість з перерахованих матеріалів можна отримати класичними методами переробки полімерів, для деяких з них потрібні специфічні умови отримання, що ускладнює процес виготовлення.

Наповнені полімерні матеріали чудово себе зарекомендували, хоча для досягнення струмопровідних властивостей треба подолати ряд перешкод, як структурних так і технологічних. Тому останнім часом досить інтенсивно досліджується ідея одночасного введення декількох різних за своїми властивостями наповнювачів. При введенні у поліпропілен лише наночастинок Ag, що виступають в якості центрів кристалізації для молекул полімеру, індують утворення бета-форми поліпропілену. В результаті, транс-кристали поліпропілену утворюються поблизу скупчення частинок Ag, що погіршує електричні властивості композиту. Додавання невеликої кількості вуглецевих нанотрубок значно покращує електричні властивості системи гібридного композиту. Нанотрубки у даному випадку діють як мости між частинками Ag, сприяючи тим самим формуванню електропровідних ланцюгів у композиті [21]. У іншій роботі у композитах на основі поліетилену та поліпропілену, наповнених модифікованою сажою, додавання вуглецевого волокна, при невеликих концентраціях, значно покращило електропровідні властивості композиту. Вуглецеве волокно з'єднує містками не з'єднані між собою частинки сажі [22]. Створені композити на основі епоксидної смоли, що містять гібридні наповнювачі, показали, що при додаванні до наночастинок сажі вуглецевих нанотрубок, зазори між частинками першого наповнювача були ефективно заповнені другим з утворенням електропровідної сітки з низьким порогом перколяції [23].

Так, при введенні шаруватого силікату у композит з поліаміду-6 з сажою, поріг перколяції зміщується в бік менших об'ємних часток сажі. Взаємодія пластин шаруватого силікату з сажою перешкоджає агрегації останніх і забезпечує утворення безперервної провідної сітки в полімерній матриці [24].

Таким чином, полімерні композити з комбінованим наповнювачем, інакше кажучи полімерні гібридні композити (ПГК), є перспективним напрямком у розробці електропровідних полімерних матеріалів з контрольованими властивостями.

3. Ціль та задачі дослідження

Метою проведення досліджень було створення електропровідних гібридних полімерних композитів на основі емульсійного полівінілхлориду (ЕПВХ) та поліетилену (ПЕ) з використанням наповнювачів різної природи та структури.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- вивчали вплив складу ПЕ та ЕПВХ композитів на електрофізичні та фізико-механічні властивості;
- визначали раціональні склади електропровідних ПЕ та ЕПВХ композитів, відповідно до напрямку застосування.

4. Матеріали та методи дослідження впливу складу та вмісту наповнювачів на електрофізичні та фізико-механічні характеристики полімерних гібридних композитів

4.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

Враховуючи наведене вище для досліджень було обрано: полімерна матриця – ЕПВХ Vinnolit EP6854, пластифікатор для ЕПВХ – дибутилфталат (ДФФ) ГОСТ 8728-88, ПЕ LLDPE марки M3804RWP (SCG Chemicals), привитий співполімер поліетилену з малеїновим ангідридом (ПЕМА), синтезований екструзійним способом в лабораторних умовах; наповнювачі – вуглецеве волокно (ВВ) марки ВМН-4 довжиною 1–2 мм та діаметром 5 мкм, сажа марки PUREBLACK SCD-205, нікелевий порошок (НП) марки ПНК-УТ1, мідне волокно (МВ) марки М1 (електротехнічне) з діаметром волокна 60 мкм та довжиною 1–2 мм.

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

ЕПВХ використовують для отримання полімерних виробів методом спікання, що дозволяє без зайвих технологічних складнощів отримати зразки полімерних композитів в тому числі й з декількома наповнювачами, а саме полімерні гібридні композити (ПГК). Композити на основі ПЕ отримано екструзійним способом. Вміст наповнювача в композитах складав 0,2–16 % об. при співвідношенні наповнювачів 1:1 в ПГК.

ВВ і сажу попередньо висушують у вакуумній шафі при температурі 80 °С протягом 5 годин для видалення залишкової вологи. Змішування компонентів проходить в два етапи: спочатку матриця у вигляді порошку

змішується з наповнювачами на одностадійному лопа-тевому турбозмішувачі періодичної дії типу Henschel протягом 5 хв., якщо матриця ЕПВХ, то далі додається пластифікатор і відбувається повторне змішування протягом 3 хв. При використанні в якості матриці ПЕ, після змішування отриману суміш екструдують на одношнековому екструдері (D=27 мм, L/D=30) зі ста-тичним змішувачем. Спінання отриманих композицій проводилося за температури 190 °С протягом 2 хв.

4. 2. Методика визначення показників властивос-тей зразків

Вимірювання електропровідності отриманих зраз-ків проводилося за ГОСТ 6433.2-71. (Методи визна-чення електричного опору при постійній напрузі) [25]. Зразки, відібрані згідно вимог, розміром 26×26 мм роз-міщували в стандартизовану двохелектродну комірку. Тераомметр Е6-13А, під'єднаний до комірки, фіксував значення опору зразків.

Зразки електропровідних композицій одержували на лабораторному пресі при відповідній температурі 190 °С для ЕПВХ і 150 °С для ПЕ та тиску до 22 МПа. Перед вимірюванням електропровідності зразки витримували протягом 48 годин при температурі 15–35 °С і відносній вологості повітря 45–75 %, і вимірювали їх товщину не менше ніж в 5 місцях з похибкою ±0,01 мм. Для кращого контакту електродів із гнучкими зразками використо-вували алюмінієву фольгу завтовшки 0,01 мм. Фольгу розміщували між електродами і зразком.

Для визначення електропровідності зразок помі-щали в комірку, між електродами, з'єднану з приладом для вимірювання опору – Тераомметр Е6-13А. Після чого на зразок подавали постійну напругу 100 В. Вели-чина напруги джерела живлення підбиралась таким чином, щоб забезпечити стійкі показники електро-метра з найменшою похибкою. При цьому величина струму не перевищувала під час досліду значень, при яких зразок поглинав більше, ніж 0,1 Вт.

Під час вимірювання проводиться компенсація опору проводів R_{пр} в режимі калібровки приладу Те-раомметра Е6-13А (тобто після цього режиму при розрахунках за формулою слід вважати, що R_{пр}=0). Значення опору комірки R_{ком} визначають при вимірю-ванні за відсутності зразка в електродному пристрої. За результатами вимірювань, проведених в Укрметр-тестстандарті (м. Київ, Україна), це значення опору становить 0,025 Ом (з допустимою похибкою ±0,4 %). Враховуючи зазначене, опір зразка визначають за та-кою формулою:

$$R = R_{\text{вим}} - 0,025. \tag{1}$$

Питомий об'ємний електричний опір (ρ_v) зразків розраховують за формулою:

$$\rho_v = R_{\text{зр}} \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4 \cdot h}, \tag{2}$$

де R_{зр} – електричний опір зразка, Ом; d – діаметр зразка, см; h – товщина зразка, см.

Після розрахунку експериментальних значень електропровідності полімерних композицій в залеж-ності від концентрації наповнювача, що відповідають точкам на графіку (рис. 1–4), розраховували відповід-

ні теоретичні значення. Розрахунок відбувався згідно перколяційної теорії [26] за наступним рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t, \tag{3}$$

де t – критичний індекс, рівний 1,6–1,9, σ₀ – параметр провідності, що описує перколяційну криву після по-рогу перколяції (φ>φ_c), φ – об'ємний вміст наповнюва-ча, об. част., φ_c – об'ємний вміст наповнювача на порозі перколяції, об. част.

Вимірювання міцності при розтязі проводили за ГОСТ 11262-80 [27]. Метод оснований на розтягуванні випробуваного зразка зі встановленою швидкістю де-формування, при якому визначається ряд показників, що характеризують фізико-механічні властивості ма-теріалу. Для вимірювання була використана розривна машина типу ZD-10 для розтягу полімерного зразка з заданою швидкістю, з похибкою приладу не більш 1 %. Мікрометр, штангенциркуль, лінійка для виміру розмі-рів зразка. Зразки для іспиту виготовляли формуван-ням, або механічною обробкою спеціальних заготовок.

При розтязі зразка, у зоні затиску його кінці були підсилені накладками довжиною 50 мм, товщиною від 3 до 20 мм. Матеріал накладок був за значенням модуля пружності, близьким до досліджуваного мате-ріалу. Для іспиту ізотропних зразків використовували не менше 5 зразків, для анізотропних матеріалів до 5 зразків.

Значення міцності при розриві σ_{рр} МПа (Н/мм²) розраховували за формулою:

$$\sigma_{\text{рр}} = \frac{F_{\text{рр}}}{A_0}, \tag{4}$$

де F_{рр} – навантаження, при якому зразок зруйнував-ся; A₀ – площа початкового поперечного перетину зразка, мм².

Значення відносного видовження при розриві ε_р (%) обчислювали за формулою:

$$\epsilon_r = \frac{\Delta l_r}{l_0} \cdot 100, \tag{5}$$

де Δl_р – збільшення розрахункової довжини зразка в момент розриву, мм; l₀ – початкова розрахункова дов-жина зразка, мм.

За результат приймали середнє арифметичне не менше 5 вимірювань.

5. Результати досліджень показників полімерних гібридних композитів

Результати визначення показників електропровід-ності для ПГК на основі пластифікованого ЕПВХ на-ведено на рис. 1, 2.

З вищенаведеного рисунку для композитів, наповне-них ВВ, електропровідність зі збільшенням вмісту напов-нювача швидко зростає. Об'ємним вміст ВВ 0,004 об. част. викликає різке підвищення електропровідності компо-зиту, тобто спостерігається поява порогу перколяції. По-дальше збільшення вмісту ВВ не приводить до суттєвих змін електропровідності. Таке різке збільшення електро-провідності при такій малій концентрації наповнювача можна пояснити особливими геометричними розмірами наповнювача. Співвідношення довжини ВВ до його ді-

аметру 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 [28]. Оскільки у волокнистих наповнювачів в порівнянні з дисперсними F менший, то відповідно потрібна менша об'ємна концентрація наповнювача для утворення провідних структур у полімерному композиті.

Для композитів, наповнених сажею, поява порогу перколяції спостерігається при вмісті наповнювача 0,02 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.

В композитах, наповнених НП та МВ, залежність електропровідності від вмісту наповнювача характеризується появою порогу перколяції при значно вищих концентраціях наповнювача, порівняно з вмістом ВВ та ГС, що можна пояснити меншою площею контактів між частинками наповнювачів НП та МВ і меншим значенням співвідношення l/d . Поява порогу перколяції відбувається при вмісті НП 0,078 об. част. та МВ – 0,015 об. част. в полімерній матриці, але значення електропровідності для цих композицій значно вищі за рахунок власної високої електропровідності наповнювачів.

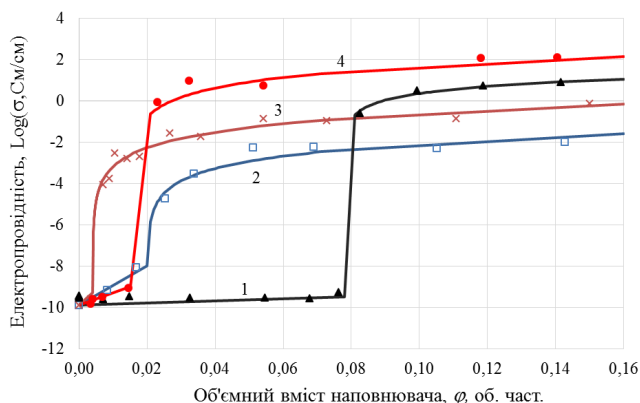


Рис. 1. Залежність електропровідності композицій на основі пластифікованого ЕПВХ від вмісту наповнювача: 1 – НП, 2 – сажа, 3 – ВВ, 4 – МВ.

Точки – експериментальні значення, лінії – розраховано згідно рівняння (3)

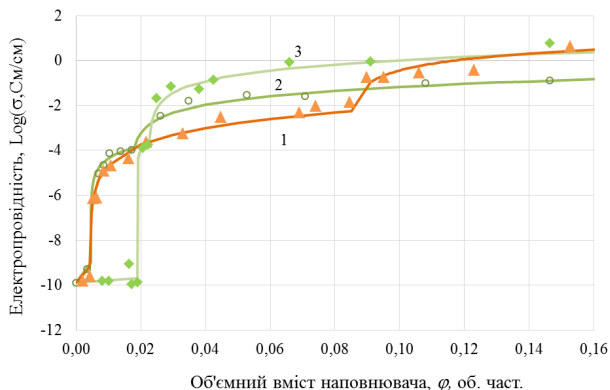


Рис. 2. Залежність електропровідності композицій на основі пластифікованого ЕПВХ від вмісту наповнювача: 1 – НП/ВВ, 2 – сажа/ВВ, 3 – сажа/МВ.

Точки – експериментальні значення, лінії – розраховано згідно рівняння (3)

З вище наведеної залежності видно, що електропровідність для композиції наповненої гібридним наповнювачем сажа/ВВ суттєво відрізняється від цієї залежності для мононаповнених композитів. Для даної системи характерний подвійний поріг перколяції. Перший виникає при загальному вмісті наповнювача 0,0045 об. част., а наступний при 0,017 об. част. Дане явище можна пояснити наявністю ефекту підсилення при взаємодії компонентів між собою. Перший поріг виникає за рахунок структури утвореної ВВ, а далі, при збільшенні концентрації бінарного наповнювача, визначальний вплив відіграє саме цей наповнювач, як головний структуроутворювач провідної сітки в ПГК. Проте при збільшенні об'ємної концентрації бінарного наповнювача близької до концентрації порогу перколяції для сажонаповнених композитів з'являється наступний поріг, пов'язаний із значним збільшенням концентрації сажі, що створює в результаті більш розгалужену провідну сітку разом з ВВ. Таким чином, бінарне наповнення ВВ/сажа має кращий результат, ніж при наповненні окремими наповнювачами. А поріг перколяції 0,0045 об. част. для даних композитів наближається до значення 0,004 об. част., як для композитів наповнених ВВ. Для композитів наповнених сумішшю НП/ВВ та сажа/МВ поріг перколяції наближається до 0,0042 об. част., а другий 0,085 об. част. та 0,018 об. част., другий 0,022 об. част. відповідно. Бінарне наповнення дає можливість зменшити вміст більш електропровідного, але економічно невігідного наповнювача – ВВ, за рахунок введення більш дешевого наповнювача – сажі не суттєво впливаючи на перший поріг перколяції ПГК в порівнянні з композитами наповненими мононаповнювачем.

Результати визначення показників електропровідності для ПГК на основі ПЕ наведено на рис. 3, 4.

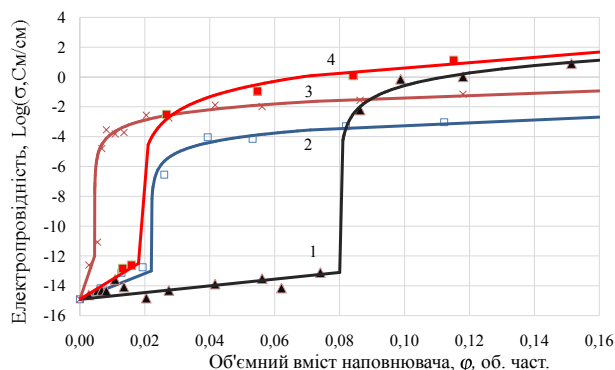


Рис. 3. Залежність електропровідності композицій на основі ПЕ від вмісту наповнювача: 1 – НП, 2 – сажа, 3 – ВВ, 4 – МВ. Точки – експериментальні значення, лінії – розраховано згідно рівняння (3)

З рис. 3 випливає, що для композитів на основі ПЕ поріг перколяції спостерігається при вмісті ВВ 0,0045 об. част., а сажі 0,022 об. част., що вище на 0,0005 об. част. та 0,002 об. част., відповідно, в порівнянні з композитами на основі ЕПВХ. ПЕ має питомий об'ємний електричний опір 10^{15} Ом·см, що на декілька порядків більше, ніж у ЕПВХ, для якого це значення складає 10^{10-11} Ом·см. Поріг перколяції для композитів наповнених НП та МВ спостерігається при вмісті 0,08 об. част. та 0,018 об. част., відповідно.

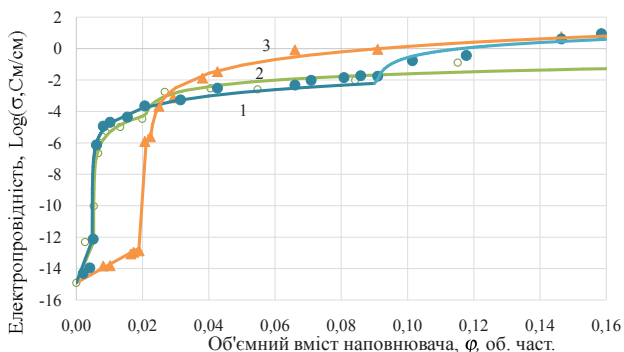


Рис. 4. Залежність електропровідності композицій на основі ПЕ від вмісту наповнювача: 1 – НП/ВВ, 2 – сажа/ВВ, 3 – сажа/МВ. Точки – експериментальні значення, лінії – розраховано згідно рівняння (3)

З вище наведеної залежності видно, що для ряду бінарнонаповнених сажа/ВВ композитів на основі ПЕ також характерний подвійний поріг перколяції. Перший виникає при загальному вмісті наповнювача 0,0047 об. част., а наступний при 0,02 об. част., що вище, ніж для композитів на основі ЕПВХ. При наповненні НП/ВВ та сажа/МВ перший поріг перколяції наближається до 0,0052 об. част. та 0,0189 об. част., а другий до 0,09 об. част. та 0,0219 об. част., відповідно і практично не відрізняється від значення для мононаповнювача.

Фізико-механічні властивості композитів на основі ЕПВХ та ПЕ представлені на рис. 5–8.

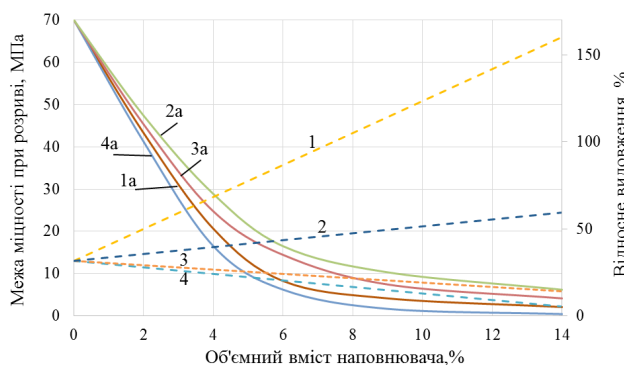


Рис. 5. Залежність міцності при розриві (лінії 1–4) та відносного видовження (лінії 1а–4а) полімерних композитів на основі пластифікованого ЕПВХ від вмісту наповнювача: 1, 1а – ВВ, 2, 2а – МВ, 3, 3а – НП, 4, 4а – сажа

Вуглецеві волокна в порівнянні з мідними мають вищу анізотропію та міцнісні характеристики, що може покращити механічні властивості отриманих композитів. Композити, наповненні ВВ, як і очікувалось, мають найвищу межу міцності при розриві. Найнижчі значення даного показника у композитів наповнених дисперсними наповнювачами – НП, сажа. Відносне видовження монотонно зменшується при збільшенні концентрації наповнювача.

МВ в порівнянні з ВВ мають значно меншу межу міцності. Тому композити, наповненні ВВ/НП мають найвищу межу міцності при розриві. Відносне видовження зменшується з наповненням волокнистими

наповнювачами, особливо ВВ, а також з введенням великої кількості дисперсного наповнювача – сажі.

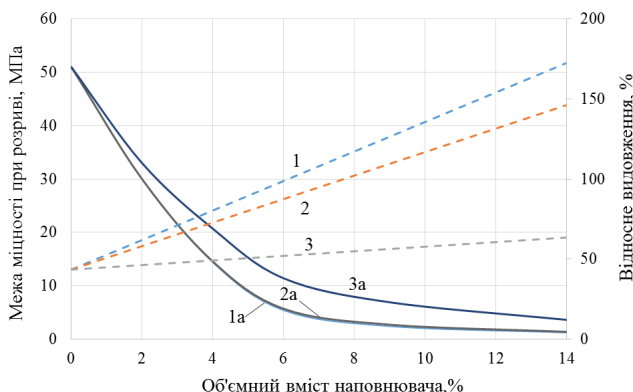


Рис. 6. Залежність міцності при розриві (лінії 1–3) та відносного видовження (лінії 1а–3а) полімерних гібридних композитів на основі пластифікованого ЕПВХ від вмісту наповнювача: 1, 1а – НП/ВВ, 2, 2а – сажа/ВВ, 3, 3а – сажа/МВ

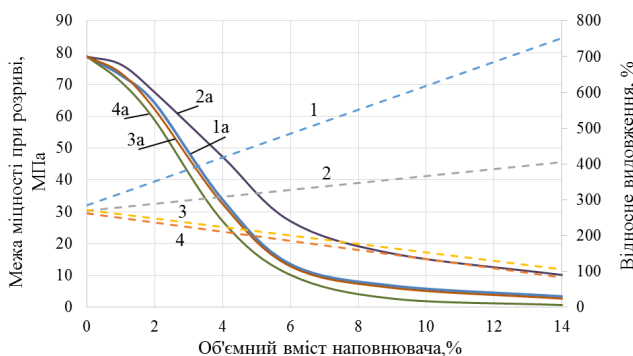


Рис. 7. Залежність міцності при розриві та (лінії 1–4) та відносного видовження (лінії 1а–4а) полімерних композитів на основі ПЕ від вмісту наповнювача: 1, 1а – ВВ, 2, 2а – МВ, 3, 3а – НП, 4, 4а – сажа

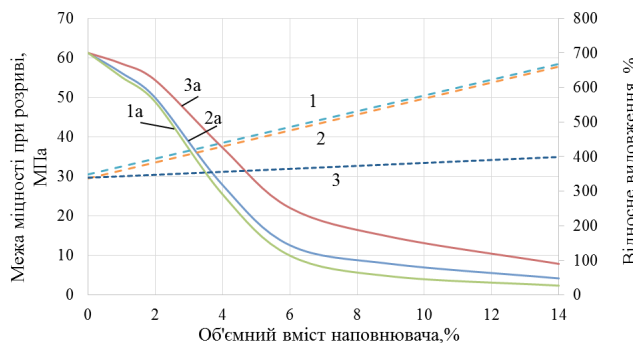


Рис. 8. Залежність міцності при розриві та (лінії 1–3) та відносного видовження (лінії 1а–3а) полімерних гібридних композитів на основі ПЕ від вмісту наповнювача: 1, 1а – НП/ВВ, 2, 2а – сажа/ВВ, 3, 3а – сажа/МВ

Для підвищення фізико-механічних властивостей ПГК з наповнювачами сажа/ВВ, НП/ВВ в їх рецептурний склад було введено 5 % мас. компатибілізатору – привитого співполімеру ПЕМА. Механізм отримання ПЕМА наведений на рис. 9 [29].

Фізико-механічні властивості отриманих композитів на основі ПЕ з компатибілізатором приведені на рис. 10.

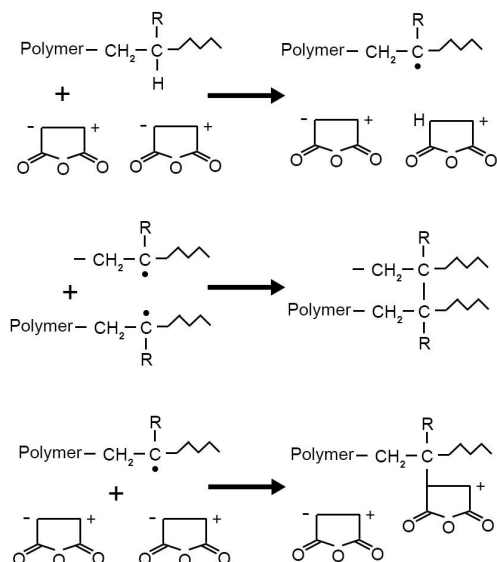


Рис. 9. Механізм процесу отримання малеїнізованого співполімеру на основі поліетилену

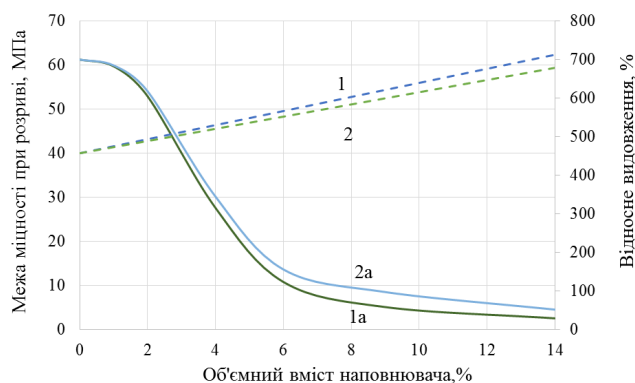


Рис. 10. Залежність міцності при розриві та (лінії 1, 2) та відносного видовження (лінії 1а, 2а) полімерних гібридних композитів на основі ПЕ + 5 % мас. компатибілізатору від вмісту наповнювача: 1, 1а – НП/ВВ, 2, 2а – сажа/ВВ

З рис. 10 випливає, що при додаванні отриманого компатибілізатору у кількості до 5 % мас. спостерігається значне покращення фізико-механічних властивостей, а саме межа міцності при розриві підвищується в 1,3 рази, а відносне видовження при розриві – в 1,1 рази, оскільки компатибілізатор посилює адгезійні зв'язки між полімерною матрицею та наповнювачем.

6. Обговорення результатів досліджень впливу наповнювачів на електрофізичні та фізико-механічні характеристики полімерних гібридних композитів

Показано можливість створення ПГК на основі ПВХ та ПЕ. Встановлено, що на властивості ПГК значно впливає як тип наповнювача і його вміст, так і тип полімерної матриці. ПГК на основі ПЕ мають межу міцності на 10–20 МПа більшу, ніж для відповідних ПГК на

основі ЕПВХ, а поріг перколяції у ПГК виникає за вмісту наповнювача на 0,02–0,07 % об. відповідно пізніше. Найбільший вплив на властивості ПГК має наповнювач ВВ. Збільшення вмісту ВВ значно покращує як електропровідність, так і межу міцності при розриві ПГК. Так, поріг перколяції для ПГК на основі ЕПВХ/ПЕ наповнених сажа/ВВ, спостерігається відповідно за вмісту 0,45 % об./0,47 % об. і наповнених НП/ВВ відповідно за вмісту 0,42 % об./0,52 % об. в той час як для композицій з сажа/МВ – відповідно 1,8 % об./1,89 % об. А межа міцності ПГК на обох полімерних матрицях з наповнювачем сажа/ВВ, НП/ВВ майже в двічі вища, ніж з наповнювачем сажа/МВ.

Для покращення механічних властивостей ПГК на основі ПЕ їх модифікували введенням компатибілізатору привитого співполімеру ПЕМА у кількості 5 % мас. Такі ПГК показали приріст міцності майже у 1,5 рази.

7. Висновки

Проведені дослідження показали можливість створення полімерних матеріалів, таких як ПГК на основі ПВХ та ПЕ. Встановлено, що показники електропровідності у ПГК вищі, ніж при введенні тільки дисперсних наповнювачів і наближені за величиною до композитів з лише волокнистими наповнювачами. Визначено, що на властивості ПГК значно впливає як тип наповнювача і його вміст, так і тип полімерної матриці. ПГК на основі ПЕ мають межу міцності на 10–20 МПа більшу, ніж для відповідних ПГК на основі ЕПВХ, а поріг перколяції у ПГК виникає за вмісту наповнювача на 0,02–0,07 % об. відповідно пізніше. Поєднання двох різних за структурою, формою та анізотропією наповнювачів дозволяє більш ефективно створювати електропровідні структури в полімерній матриці, економити затрати на дорогий волокнистий наповнювач.

Для покращення механічних властивостей ПГК на основі ПЕ їх модифікували введенням компатибілізатору привитого співполімеру ПЕМА у кількості 5 % мас. Такі ПГК показали приріст міцності майже у 1,5 рази.

ПГК на основі ЕПВХ з вмістом гібридного наповнювача сажа/ВВ 4–16 % об. володіє електропровідністю 10^{-2} – 10^{-1} См/см і може використовуватись для виготовлення екрануючих матеріалів від електромагнітного випромінювання. ПГК на основі ЕПВХ з вмістом гібридного наповнювача НП/ВВ 9–16 % об. володіє електропровідністю 10^1 См/см і може використовуватись для виготовлення струмопровідних елементів.

Розроблені ПГК переважають існуючі аналоги за механічними показниками. Проте в створених ПГК не вдалось досягти ефекту синергізму при поєднанні двох видів наповнювачів. Очевидно, потрібно змінити співвідношення дисперсного та волокнистого наповнювачів на користь волокнистого, або ввести третій наповнювач, чи змінити полімерну матрицю. Дослідження в даному напрямку можуть бути наступним етапом наукової роботи.

Література

1. Zou, J. Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells [Text] / J. Zou, H. L. Yip, S. K. Hau, A. K. Jen // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96, Issue 20. – P. 203–301. doi: 10.1063/1.3394679

2. Bai, H. Gas sensors based on conducting polymers [Text] / H. Bai, G. Shi // *Sensor*. – 2007. – Vol. 7, Issue 3. – P. 267–307. doi: 10.3390/s7030267
3. Huang, Y. F. Proton-conducting membranes with high selectivity from cross-linked poly (vinyl alcohol) and poly (vinyl pyrrolidone) for direct methanol fuel cell applications [Text] / Y. F. Huang, L. C. Chuang, A. M. Kannan, C. W. Lin // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 186, Issue 1. – P. 22–28. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.072
4. Joseph, S. Polyaniline and polypyrrole coatings on aluminum for PEM fuel cell bipolar plates [Text] / S. Joseph, J. C. McClure, P. J. Sebastian, J. Moreira, E. Valenzuela // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 177, Issue 1. – P. 161–166. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.09.113
5. Baker, C. O. Monolithic Actuators from Flash-Welded Polyaniline Nanofibers [Text] / C. O. Baker, B. Shedd, P. C. Innis, P. G. Whitten, G. M. Spinks, G. G. Wallace, R. B. Kaner // *Advanced Materials*. – 2008. – Vol. 20, Issue 1. – P. 155–158. doi: 10.1002/adma.200602864
6. Kumar, S. Highly dispersed and electrically conductive polycarbonate/oxidized carbon nanofiber composites for electrostatic dissipation applications [Text] / S. Kumar, B. Lively, L. L. Sun, B. Li, W. H. Zhong // *Carbon*. – 2008. – Vol. 48, Issue 13. – P. 3846–3857. doi: 10.1016/j.carbon.2010.06.050
7. Li, N. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites [Text] / N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, P. C. Eklund // *Nano letters*. – 2006. – Vol. 6, Issue 6. – P. 1141–1145. doi: 10.1021/nl0602589
8. Yamaguchi, I. NaH-assisted n-doping of polyanilines with dopant cation trapping sites and their stability of n-doping state against air [Text] / I. Yamaguchi, T. Nagano, L. V. Tuan // *Polymer*. – 2015. – Vol. 73. – P. 79–85. doi: 10.1016/j.polymer.2015.07.037
9. Battisti, A. Percolation threshold of carbon nanotubes filled unsaturated polyesters [Text] / A. Battisti, A. A. Skordos, I. K. Partridge // *Composites Science and Technology*. – 2010. – Vol. 70, Issue 4. – P. 633–637. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.12.017
10. Dai, K. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly (ethylene terephthalate)(PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution [Text] / K. Dai, X. B. Xu, Z. M. Li // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48, Issue 3. – P. 849–859. doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.026
11. Zhang, W. Carbon based conductive polymer composites [Text] / W. Zhang, A. A. Dehghani-Sanij, R. S. Blackburn // *Journal of materials science*. – 2007. – Vol. 42, Issue 10. – P. 3408–3418. doi: 10.1007/s10853-007-1688-5
12. Lan, X. Investigate of electrical conductivity of shape-memory polymer filled with carbon black [Text] / X. Lan, J. S. Leng, Y. J. Liu, S. Y. Du // *Advanced Materials Research*. – 2008. – Vol. 47-50. – P. 714–717. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.47-50.714
13. Stankovich, S. Graphene-based composite materials [Text] / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. S. Ruoff // *Nature*. – 2006. – Vol. 442, Issue 7100. – P. 282–286. doi: 10.1038/nature04969
14. Al-Saleh, M. H. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites [Text] / M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47, Issue 1. – P. 2–22. doi: 10.1016/j.carbon.2008.09.039
15. Gao, L. Highly conductive polymer composites based on controlled agglomeration of carbon nanotubes [Text] / L. Gao, T. W. Chou, E. T. Thostenson, A. Godara, Z. Zhang, L. Mezzo // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48, Issue 9. – P. 2649–2651. doi: 10.1016/j.carbon.2010.03.027
16. Ma, P. C. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black [Text] / P. C. Ma, M.-Y. Liu, H. Zhang, S.-Q. Wang, R. Wang, K. Wang et. al. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2009. – Vol. 5m Issue 1. – P. 1090–1096. doi: 10.1021/am9000503
17. Paglicawan, M. A. Dispersion of multiwalled carbon nanotubes in thermoplastic elastomer gels: morphological, rheological, and electrical properties. Paglicawan [Text] / M. A. Paglicawan, J. K. Kim, D. S. Bang // *Polymer Composites*. – 2010. – Vol. 31, Issue 2. – P. 210–217. doi: 10.1002/pc.20786
18. Rybak, A. Conductive polymer composites based on metallic nanofiller as smart materials for current limiting devices [Text] / A. Rybak, G. Boiteux, F. Melis, G. Seytre // *Composites Science and Technology*. – 2010. – Vol. 70, Issue 2. – P. 410–416. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.11.019
19. Boudenne, A. Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles [Text] / A. Boudenne, L. Ibos, M. Fois, J. C. Majesté, E. Géhin // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2005. – Vol. 36, Issue 11. – P. 1545–1554. doi: 10.1016/j.compositesa.2005.02.005
20. Boiteux, G. From conductive polymer composites with controlled morphology to smart materials [Text] / G. Boiteux, Y. P. Mamunya, E. V. Lebedev, A. Adamczewski, C. Boullanger, P. Cassagnau, G. Seytre // *Synthetic metals*. – 2007. – Vol. 157, Issue 24. – P. 1071–1073. doi: 10.1016/j.synthmet.2007.11.003
21. Liang, G. D. Microstructure and properties of polypropylene composites filled with silver and carbon nanotube nanoparticles prepared by melt-compounding [Text] / G. D. Liang, S. C. Bao, S. C. Tjong // *Materials Science and Engineering B*. – 2007. – Vol. 142, Issue 2-3. – P. 55–61. doi: 10.1016/j.mseb.2007.06.028
22. Dang, Z.-M. Origin of remarkable positive temperature coefficient effect in the modified carbon black and carbon fiber cofilled polymer composites [Text] / Z.-M. Dang, W.-K. Li, H.-P. Xu // *Journal Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106, Issue 2. – P. 3747–3754. doi: 10.1063/1.3182818
23. Wang, Z. A simple method for preparing carbon nanotubes/clay hybrids in water [Text] / Z. Wang, X. Y. Meng, J. Z. Li, X. H. Du, S. W. Li, Z. W. Jiang, T. Tang // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113, Issue 19. – P. 8058–8064. doi: 10.1021/jp811260p

24. Konishi, Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites [Text] / Y. Konishi, M. Cakmark // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47, Issue 15. – P. 5371–5391. doi: 10.1016/j.polymer.2006.05.015
25. ГОСТ 6433.2-71. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении. Взамен ГОСТ 6433-65 [Текст]. – Введ. 01.07.72. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 23 с.
26. Stauffer, D. Introduction to percolation theory [Text] / D. Stauffer, A. Aharony. – CRC Press, 1994. – 192 p.
27. ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Взамен ГОСТ 11262–76 [Текст]. – Введ. 01.12.80. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 14 с.
28. Mamunya, Ye. P. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders [Text] / Ye. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, M. I. Shut // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38, Issue 9. – P. 1887–1897. doi: 10.1016/s0014-3057(02)00064-2
29. Слепцов, О. О. Функціоналізований поліетилен. Застосування для модифікації наповнених полімерних композицій [Текст] / О. О. Слепцов, Б. М. Савченко, Н. В. Сова, Я. А. Куріптя // *Хімічна промисловість України*. – 2015. – № 3. – С. 47–49.

