

УДК 678.029

Д. С. Новак¹, асп.; Н. М. Березненко¹, Т. С. Шостак¹, кандидати технічних наук; В. О. Пахаренко¹, Г. П. Богатирьова², доктори технічних наук, Н. О. Олійник², канд. техн. наук, Г. А. Базалій²

¹Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

СТРУМОПРОВІДНІ НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Досліджено електропровідність поліетиленових композицій, наповнених вуглецевими наповнювачами різної природи (графіт, вуглецеві нанотрубки, наноалмази), встановлено, що введення вуглецевих нанотрубок дає змогу дозволяє змінювати електрофізичні властивості композицій, але порівняно з наповненням графітом їх введення знижує уявну густину композицій. Вивчено технологічні властивості одержаних композицій, зокрема текучість розплаву.

Ключові слова: наноконпозиції, графіт, вуглецеві нанотрубки, наноалмази, електричний опір, властивості.

Більшість полімерів мають електроізоляційні властивості, але на основі полімерів можна створювати напівпровідні, струмопровідні й навіть надпровідні матеріали [1]. У різних галузях промисловості широко застосовують струмопровідні полімерні матеріали і композиції, які одержують шляхом введення в полімерний діелектрик високострумопровідних речовин (порошків металу, технічного вуглецю, графіту, вугле- та металоволокон) [2].

Зокрема, введення вуглецевих наповнювачів уможливило широке варіювання струмопровідності та діелектричних характеристик полімерних композицій. Електричні властивості композицій з вуглецевими наповнювачами визначаються структурою і властивостями вуглецю, а також технологією одержання композицій [3].

Мета цієї роботи – дослідити струмопровідність поліетиленових (ПЕ) композицій, наповнених нановуглецем: нанотрубками (ВНТ) і наноалмазами, й порівняти її з композиціями наповненими графітом.

Об'єкти та методи дослідження

Як полімерну матрицю для композиції використовували ПЕВТ 15803-020 (ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления), як наповнювачі – графіт марки RFL 99.85, ВНТ та наноалмази.

Досліджували ВНТ, синтезовані фірмою «Аліт» методом хімічного осадження з газової фази (CVD=синтез) у присутності каталізаторів на основі з'єднань нікелю та магнію.

Продукт синтезу ВНТ складається з вуглецевих нанотрубок, домішок та аморфного вуглецю. Після спеціального хімічного очищення від каталізатора отримали трубки марки ВНТ 1, характеристики яких наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Властивості вуглецевих нанотрубок ВНТ-1

Показники	Одиниця	Значення
Площа питомої поверхні	м ² /г	113,62
Масова частка домішок у вигляді неспаленого залишку (зольність)	%	1,60
Питома магнітна сприйнятливості	м ³ /кг	101,30
Вміст нікелю	%	1,04
Вміст аморфного вуглецю	%	7,20
Вміст розчинних домішок	%	0,46

Як відомо, наноалмази мають унікальні фізико-хімічні властивості, які залежать від способу виготовлення [4].

У цій роботі досліджували наноалмази, синтезовані фірмою «Аліт» методом детонації вибухових речовин в умовах від'ємного кисневого балансу та видобуті з продукту синтезу за технологією ІН Мім. В.М. Бакуля НАН України [5]. Виготовлені алмазні нанопорошки марки АСУД 95 (ТУ У 26.8-05417377-177:2007) вміщують 95 % Sp³ = гібридизованого вуглецю.

Струмопровідні композиції виготовляли в лабораторних умовах, зразки одержали гарячим пресуванням [6]. Для виготовлення композицій вихідні компоненти зважували аналітичними вагами в кількості, розрахованій для кожної речовини з урахуванням її густини. Після ретельного перемішування композиції суміш розміщували в нагрітій прес-формі, поверхня якої захищена від прилипання фторопластовими пластинами. Прес-форму із композиційною сумішшю розміщували в термошафі з метою нагрівання матеріалів та переходу поліетилену у високоеластичний стан, за якого можна пресувати. У термошафі матеріали перебували протягом 12–15 хв. при температурі 180–190 °С, після чого пресувалися при тиску 25 МПа за допомогою лабораторного пресу.

Результати та їх обговорення

Залежність струмопровідності композиції від вмісту введеного графіту показано на рис. 1. Уведення струмопровідного графіту в композицію закономірно підвищує її струмопровідність. Як бачимо графічна залежність має експоненційний характер.

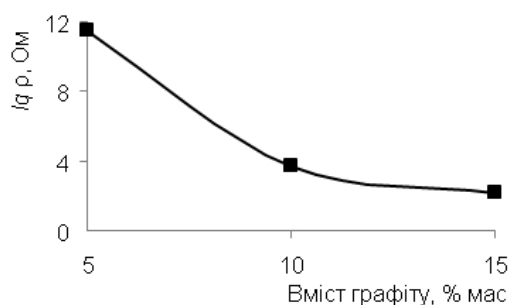


Рис. 1. Залежність електричного опору ПЕ наповнених композицій від вмісту графіту

Ця залежність не монотонна, оскільки в області концентрацій графіту 5–10 % мас. стрімко знижується поверхневий електричний опір (ρ), але подальше збільшення вмісту графіту не суттєво впливає на нього. Такий характер залежності пояснюється характером електричної провідності. Уведення графіту створює можливості для електронної провідності, а для досягнення її постійного значення необхідно досягти певної відстані між диспергованими в поліетилені частинками графіту.

Виходячи з призначення струмопровідної плівки з ПЕ композиції, необхідно пересвідчитися, що наповнення графітом суттєво не погіршує фізико-механічних властивостей вихідного ПЕ.

Результати фізико-механічних випробувань досліджених ПЕ композицій з графітом (розривного напруження σ та умовного модуля пружної деформації E показано на рис 2.

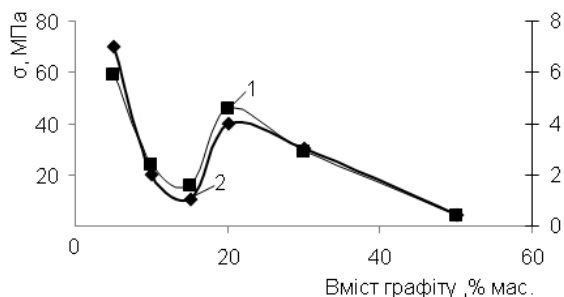


Рис. 2. Фізико-механічні характеристики ПЕ композицій, наповнених графітом: умовний модуль пружної деформації (1), розривне напруження (2)

Як бачимо з даних рис. 2, присутність графіту неоднозначно впливає на міцність плівки. Уведення графіту зумовлює в ПЕ плівці два конкуруючі процеси: по-перше, дисперсний графіт може відігравати роль гетерогенного зародкоутворювача, що підвищує щільність і кристалічність ПЕ, по-друге, значно розрихлюється надмолекулярна структура ПЕ виходячи з того, що частинки графіту зосереджуються в міжламелярних і міжсферолітичних ділянках структури. З огляду на вплив частинок графіту на процеси структуроутворення в ПЕ потребуються подальші дослідження кінетики кристалізації і морфології одержаних плівок. З одержаних даних доходимо висновку, що надмірний вміст графіту спричинює різке зниження розривного напруження, а тому оптимальний вміст графіту

(при досягненні бажаної струмопровідності) потрібно знайти в області концентрацій не більше 20%.

Дані щодо модуля пружності E (рис. 2) підтверджують припущення про вплив графіту на кристалічну структуру ПЕ. Особливу увагу становить значне зниження E при порівнянні даних зразків із вмістом 5 та 10 % мас. графіту. Зниження E на 13 МПа пояснюється тим, що введення невеликої кількості графіту (5 %) спричинятиме вплив його частинок на кристалізацію, а підвищення E свідчить про збільшення кристалічності зразка, а отже його жорсткості.

Відомо, що збільшення площі питомої поверхні вуглецевих наповнювачів та пористості його частинок суттєво підвищують струмопровідність наповнених полімерів. З огляду на це особливий інтерес виявляло використання ВНТ для регулювання струмопровідності композицій.

Для одержання струмопровідних ПЕ композицій полімер наповнювали різною кількістю ВНТ-1.

Залежність електричного опору ПЕ композицій, наповнених ВНТ, від концентрації ВНТ зображено на рис. 3. Як бачимо, уведення ВНТ закономірно знижує електричний опір, який при збільшенні концентрації до 30 % мас. наближається до 10^3 Ом, а при зростанні до 50 % досягає $<10^2$ Ом.

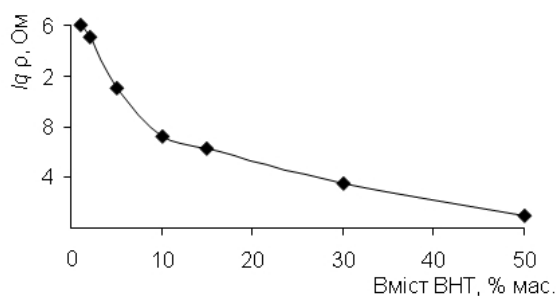


Рис. 3. Залежність електричного опору ПЕ композицій, наповнених ВНТ, від вмісту ВНТ

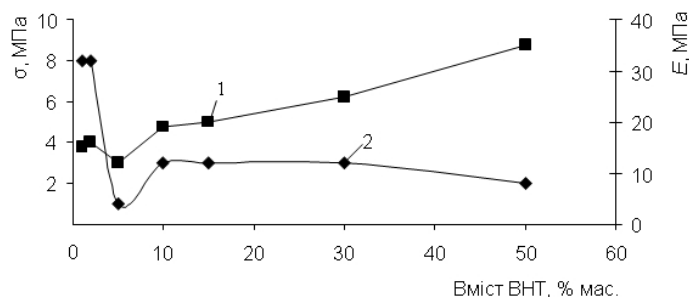


Рис. 4. Залежність розривного напруження (1) та умовного модуля пружної деформації (2) ПЕ композицій від вмісту ВНТ

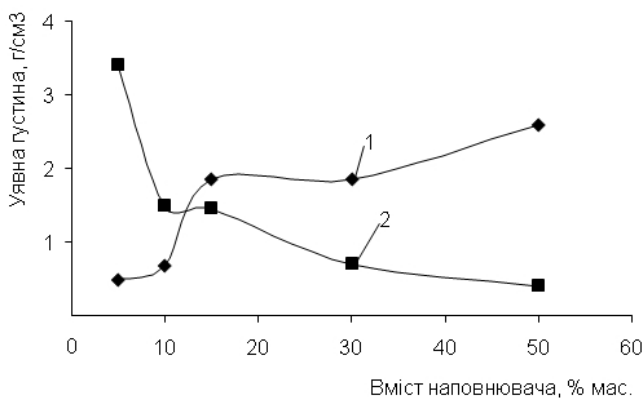


Рис. 5. Залежність уявної густини ПЕ композицій, наповнених графітом (1) та ВНТ (2) від вмісту наповнювача

Експоненційний характер залежності опору композицій (рис. 3), що містять ВНТ, від концентрації ВНТ уможливує припущення прояву тунельного ефекту просочування електронів через потенціальні бар'єри, що мають квантову механічну природу. Відомо, що тунельний опір наповнених композицій експоненційно залежить від ширини зазору між частинками [6]. Відповідно до моделі «флуктуаційного тунелювання», провідність вуглецевонаповнених полімерів визначається двома чинниками. Здатність ВНТ об'єднуватися в ланцюгово подібну структуру («кластери») зумовлює перенесення заряду між ВНТ всередині кластеру безпосередньо через контакти. При відносно великих ступенях наповнення відстань між «кластерами» скорочується за розміри останніх і провідність визначається тунелюванням електронів між «кластерами» в точках найбільшого їх зближення [6]. Тунельний опір стає експоненційною функцією ширини зазору між ВНТ, що проводять струм.

Наведені експериментальні дані не надають відомостей про розподіл ВНТ у поліетиленовій матриці, тому міркування щодо механізму провідності здебільшого гіпотетичні. Фізико-механічні властивості для ПЕ композицій, наповнених ВНТ, показані на рис. 4. При збільшенні вмісту наповнювача спостерігаються експоненційне зниження розривного напруження σ та зміна умовного модуля пружної деформації. Результати визначення уявної густини ПЕ композицій, наповнених ВНТ, довели, що на протигагу введенню графіту (рис. 5), присутність ВНТ знижує уявну густину композицій, що пояснюється великою площею питомої поверхні ВНТ та особливостями будови ВНТ (вони порожнисті). Звертає увагу зменшення уявної густини композицій з ВНТ порівняно з цим ком композицій, наповнених графітом. Зокрема, їх уявна густина значно нижча виявляє тенденцію до зниження при підвищенні концентрації наповнювача, у той час як уведення графіту в такий самий ті підвищує уявну густину. Для досягнення однакової струмопровідності треба вводити ВНТ більшої концентрації, ніж графіту, але при цьому можна одержати значно легші вироби (з нижчою уявною густиною).

Результати визначення уявної густини ПЕ композицій, наповнених ВНТ, довели, що на протигагу введенню графіту (рис. 5), присутність ВНТ знижує уявну густину композицій, що пояснюється великою площею питомої поверхні ВНТ та особливостями будови ВНТ (вони порожнисті). Звертає увагу зменшення уявної густини композицій з ВНТ порівняно з цим ком композицій, наповнених графітом. Зокрема, їх уявна густина значно нижча виявляє тенденцію до зниження при підвищенні концентрації наповнювача, у той час як уведення графіту в такий самий ті підвищує уявну густину. Для досягнення однакової струмопровідності треба вводити ВНТ більшої концентрації, ніж графіту, але при цьому можна одержати значно легші вироби (з нижчою уявною густиною).

Водночас досліджували показник течії розплаву (ПТР) ПЕ композицій при введенні графіту та ВНТ. Результати показані на рис 6. Як бачимо, з уведенням і графіту, і ВНТ підвищується текучість розплаву, оскільки це тверді мастила. Але при вмісті 10 % мас. ВНТ значніше впливає на ПТР, що пояснюється розвиненою поверхнею ВНТ у порівнянні з графітом (більша площа питомої поверхні ВНТ, ніж частинок графіту). Проте при досягненні вмісту вуглецевих наповнювачів 15 % мас. ця різниця в ПТР практично нівелюється, що, зумовлено створенням в ПЕ композиції просторового “кластеру” з вуглецевих наповнювачів.

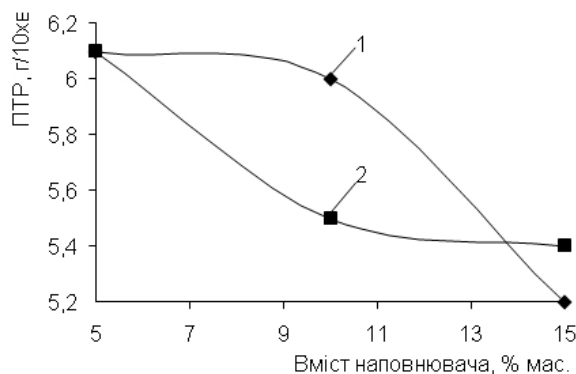


Рис. 6. Залежності ПТР ПЕ композицій від вмісту графіту (1) та ВНТ (2)

% мас. Як впливає з даних табл. 2, такий вміст несуттєво (у 3–4 рази) змінює струмопровідність композицій порівняно зі струмопровідністю вихідного полімеру (для ПЕ $\rho = 10^{15}–10^{16}$ Ом).

Пошукові дослід з регулювання струмопровідності ПЕ композицій уведенням наноалмазів розпочали з наповнення 1

Таблиця 2. Питомий поверхневий опір ПЕ композицій, наповнених наноалмазами

Показники	ПЕ (порошок) + 1 % суспензії у спирті (наноалмази)	Пресований ПЕ (порошок) + 1 % суспензії у спирті (наноалмази)
Питомий поверхневий опір, Ом·м	$4,9 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{13}$

Планується вивчити вплив наноалмазів на електрофізичні властивості поліетилену в широкому інтервалі концентрацій та маркам наноалмазів.

Дослідження композицій, наповнених наноалмазами, перспективні з огляду на те що навіть невеликий вміст наноалмазів (табл.3) впливає на розривну міцність та жорсткість зразків ПЕ композицій.

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості ПЕ композицій, наповнених наноалмазами

Зразок	σ_p , МПа	ϵ , %	E , МПа
ПЕ	7	108	8
ПЕ (порошок) + 1 % суспензії наноалмазу у спирті	11	70	16
Пресований ПЕ (порошок) + 1 % суспензії наноалмазу у спирті	9	108	8

Зауважимо, що такий ефект спостерігався тільки для зразка, в якому суспензію наноалмазу у спирті вводили безпосередньо в порошок ПЕ. Можна припустити, що при цьому досягли рівномірного розподілу частинок у полімерній матриці, і ці частинки відіграли роль гетерогенних «зародків» кристалізації. Уведення таких «зародків» кристалізації не лише підвищує кристалічність ПЕ, й і сприяє утворенню дрібнокристалічної структури, що, у свою чергу, підвищує міцність та модуль пружності зразків, виготовлених з полімерної композиції.

Висновки

1. Досліджено концентраційну залежність струмопровідності ПЕ композицій з ВНТ порівняно з експериментальними результатами, одержаними при введенні в ПЕ графіту.

2. Показано, що при введенні ВНТ значно змінюються електрофізичні властивості ПЕ наповнених композицій (порівняно з уведенням графіту), але при введенні такого самого вмісту ВНТ за-

мість графіту знижується уявна густина композиції, відповідно, можна зробити вироби електротехнічного призначення легшими.

3. Встановлено, що при введенні ВНТ меншою мірою змінюються фізико-механічні властивості порівняно з введенням графіту, що спричинює зниження розривного напруження та модуля пружності.

4. Показано, що введення графіту та ВНТ не критично знижує ПТР композицій, що надає змогу переробляти ПЕ композиції на такому самому технологічному обладнанні, що й вихідний ПЕ.

5. Показано перспективність введення наноалмазів у полімерні композиції для підвищення їх міцності та модуля пружності.

Исследована электропроводность полиэтиленовых композиций, наполненных углеродными наполнителями различной природы (графит, углеродные нанотрубки, наноалмазы). Установлено, что введение углеродных нанотрубок позволяет изменять электрофизические свойства композиций, но в сравнении с наполнением графитом их введение снижает кажущуюся плотность композиций. Изучены технологические свойства полученных композиций, в частности, текучесть расплава.

Ключевые слова: *нанокмозиты, графит, углеродные нанотрубки, наноалмазы, электрическое сопротивление, свойства.*

Results of the study the electrical conductivity and technological characteristics (melt flow rate) polyethylene compositions filled with carbon fillers of different nature (graphite, carbon nanotubes, nanodiamonds) are presented in the paper. Shown, the introduction of carbon nanotubes alters the electrical properties of the compositions. The introduction of carbon nanotubes in the composition reduces their apparent density, compared with the filling of the graphite.

Key words: *nanocomposites, graphite, carbon nanotubes, nanodiamonds, electric resistance, properties.*

Література

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.В. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
2. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. –2-е изд. перераб. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.
3. Углеродные нанотрубки: морфология и свойства / А.А. Михалчан, В.А. Лысенко, Н.Ш. Мурадова и др. // Хим. волокна. – 2010. – № 5. – С. 18–22.
4. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
5. Физико-химические свойства новых марок алмазных порошков детонационного синтеза / Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, М.А. Маринич и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 311– 315.
6. Мельник Л.О., Богатиренко О.О., Піднебесний А.П. Электропроводні гуми. Вплив рецептурних і технологічних факторів на їхні властивості / // Хімічна пром-сть України. – 2009. – № 3. – С. 50–51.

Поступила 14.06.11