

УДК 678.029

НОВАК Д. С., ПЛАВАН В. П., ГУЛЕНКО Ю. В., СТИХІЛАС В. О.
Київський національний університет технологій та дизайну

РОЗРОБКА АНТИСТАТИЧНИХ І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІЕТИЛЕН/ПОЛІАНІЛІН ТА ПОЛІВІНІЛХЛОРИД/ПОЛІАНІЛІН

Мета. Встановлення впливу вмісту поліаніліну на механічні, реологічні та електричні властивості поліетиленових та полівінілхлоридних композицій для виробництва антистатичних і напівпровідникових матеріалів.

Методика. Зразки полімерних композитів отримували у дві стадії: 1) перемішування компонентів у змішувачі типу "диск в диску"; 2) пресування в плівки методом "гарячого пресування". Міцність при розриві, відносне видовження, показник текучості розплаву та питомий об'ємний електричний опір композицій досліджували за стандартними методиками.

Результати. Встановлено, що збільшення об'ємного вмісту поліаніліну в поліетиленовій і полівінілхлоридній матриці призводить до монотонного зменшення показника текучості розплаву, а також міцності при розриві та відносного видовження. При цьому спостерігається значне зменшення питомого об'ємного електричного опору в поліетиленових і полівінілхлоридних композитних плівках, які містять до 30% об. поліаніліну.

Наукова новизна. Встановлено зниження межі міцності при розриві і відносного видовження плівок із композицій, що містять до 30% об. поліаніліну. Це обумовлено зниженням в'язкості розплавів наповнених композицій про що свідчить зменшення показника текучості розплавів поліетиленових композицій від 3 до 2 г / 10 хв, а полівінілхлоридних – від 13 до 3 г / 10 хв. Питомий об'ємний електричний опір закономірно знижується з ростом об'ємної концентрації наповнювача і складає від 10^{14} до 10^2 Ом · м для поліетиленових композицій і від 10^{10} до 10^1 Ом · м для полівінілхлоридних композицій.

Практична значимість. Розроблені композиції на основі поліетилену і полівінілхлориду, наповнені поліаніліном, можуть бути використані для виробництва полімерних виробів з антистатичними і напівпровідниковими властивостями.

Ключові слова. полімерна композиція, поліетилен, полівінілхлорид, поліанілін, питомий об'ємний електричний опір.

Вступ. Традиційні струмопровідні полімерні матеріали є композиціями на основі різних полімерів (термо- або реактопласти) і струмопровідних наповнювачів (вуглецеві матеріали, металеві порошки) [1]. В основному вони застосовуються в антистатичних виробках, електромагнітних захисних покриттях, високоомних резисторах, електричних неметалевих нагрівачах і струмопровідних лаках. Однак існують полімерні матеріали, в яких струмопровідність мають вже самі макромолекули або певним чином побудовані надмолекулярні структури [2]. Нові досягнення в області струмопровідних полімерів пов'язані з методами підвищення струмопровідності шляхом використання сумішей полімерів. Провідність полімерних матеріалів, що містять струмопровідні наповнювачі, може досягати значень від ізоляторів до наближених до металів [3].

Поліанілін (ПАНІ) і його похідні (поліаміноарени) вважають одними з найперспективніших спряжених полімерів внаслідок їх високої стабільності, відносно низькій собівартості і різноманітності електричних і оптичних властивостей. Тому саме ці струмопровідні полімери становлять найбільший інтерес для отримання функціональних полімер-полімерних композитів [4, 5].

Постановка завдання. Мета роботи – отримання струмопровідних поліетиленових (ПЕ) і полівінілхлоридних (ПВХ) композицій наповнених ПАНІ і дослідження впливу вмісту наповнювача на їх механічні, реологічні та електричні властивості для виробництва антистатичних і напівпровідникових матеріалів. Для досягнення поставленої в даній роботі мети необхідно було визначити залежності міцності при розриві, відносного видовження, показника текучості розплаву та питомого об'ємного електричного опору композицій на основі ПЕ та ПВХ від вмісту ПАНІ.

Результати досліджень. Об'єктами дослідження є композиційні плівки на основі ПЕ марки 15803-020 і ПВХ марки С-63, наповнені від 5 до 30% об. ПАНІ. Рецептний склад композицій наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Рецептурний склад ПВХ композицій

Компоненти	Вміст компонентів, % об.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ПВХ	30	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
Диоктилфталат	60	55	50	45	40	35	-	-	-	-	-	-
Стеарат кальцію	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	-
Основний карбонат свинцю	3	3	3	3	3	3	-	-	-	-	-	-
ПАНІ	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30
ПЕ	-	-	-	-	-	-	95	90	85	80	75	70

Композицію змішували з допомогою лабораторного змішувача, типу "диск в диску", який зображений на рис. 1. Компоненти змішували в камері протягом 5 хвилин (швидкість обертання диска від 200 до 500 оборотів в хвилину) при температурі $(22 \pm 1)^\circ \text{C}$ для ПВХ і при температурі $(160 \pm 0,5)^\circ \text{C}$ для ПЕ композицій. Після змішування композиції пресували в плівки методом "гарячого пресування" при тиску 22 МПа [6].

Дослідження межі міцності при розриві і відносного видовження проведені за стандартними методиками на розривної машині марки РТ-250. Методом капілярної віскозиметрії вивчено вплив ПАНІ на реологічні властивості композицій.

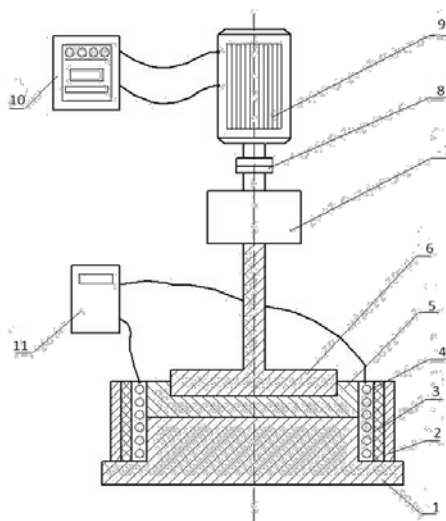


Рис. 1. Установка типу "диск в диску" для виготовлення гомогенізований суміші: 1 - п'ятка; 2 - корпус; 3 - теплоізоляція; 4 - омичний обігрівач; 5 - камера змішування; 6 - диск для змішування; 7 - редуктор приводу диска; 8 - муфта; 9 - електродвигун; 10 - пристрій для регулювання частоти обертання двигуна; 11 - пристрій для управління температурою нагрівача

Для визначення питомого об'ємного електричного опору композицій розроблена установка, яка наведена на рис. 2. Ця установка складається з RLC-метра E7-22 (1), що має функцію передачі показників вимірюваного параметра на комп'ютер, і електродного пристрою (2). Пристрій (2) складається з рамки і електродів, між якими розміщують зразок композиції, яку досліджують.



Рис. 2. Зовнішній вигляд установки для визначення питомої об'ємного електричного опору композицій: 1 - RLC-метр E7-22; 2 - електродний пристрій

Вплив дисперсного наповнювача на міцність наповнених композицій залежить від характеру упаковки частинок, їх розмірів та взаємодії на межі розділу фаз. При розтягуванні матриця деформується з руйнуванням адгезійних зв'язків з наповнювачем, зменшується міцність при розриві і відносне видовження високонаповнених дисперсними частинками полімерних композицій [7].

Залежності межі міцності при розриві і відносного видовження для ПВХ і ПЕ композицій від вмісту ПАНІ наведені на рис. 3 і 4.

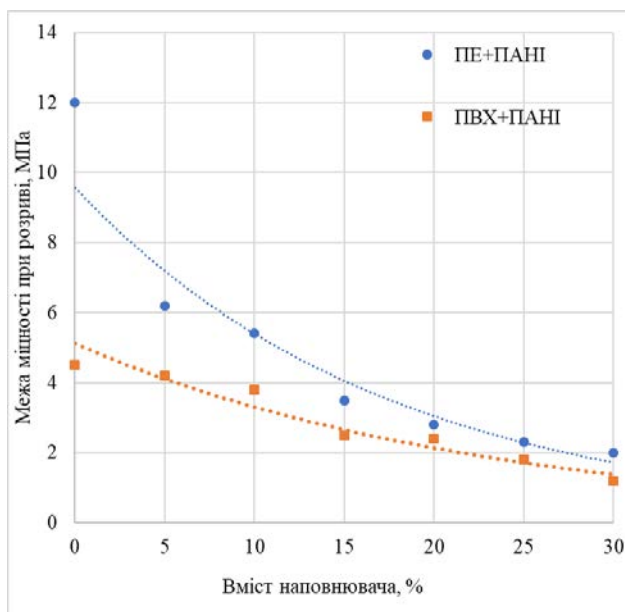


Рис. 3. Залежність межі міцності при розриві від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

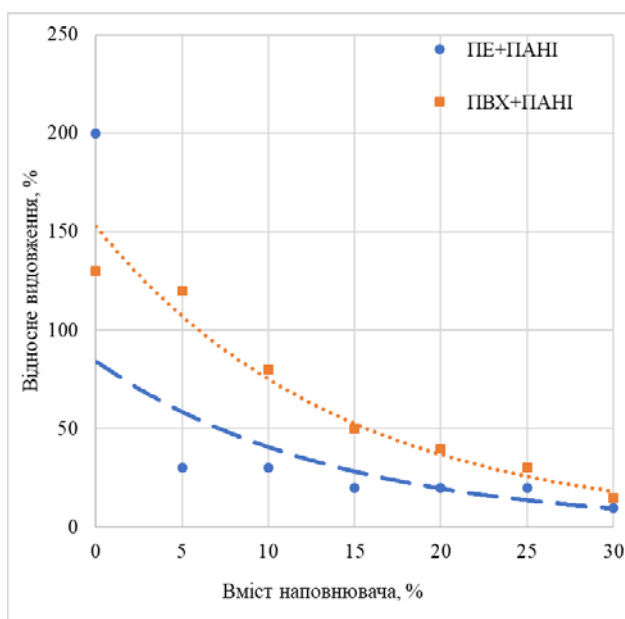


Рис. 4. Залежність відносного видовження від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

З наведених залежностей межі міцності при розриві і відносного видовження від вмісту наповнювача випливає, що механічні властивості наповнених ПЕ і ПВХ композицій монотонно зменшуються з підвищенням вмісту ПАНІ, що характерно для наповнених систем.

Встановлено, що вміст наповнювача в досліджуваних композиціях не повинен перевищувати 30% об. При більшому вмісті наповнювача різко погіршуються механічні показники полімерної композиції – утворюється крихкий матеріал, непридатний для експлуатації.

Реологічні характеристики наповнених полімерів залежать від природи наповнювача, його концентрації та характеру взаємодії з полімером. Вивчення цих залежностей дозволяє вибрати наповнювач, встановити його раціональну концентрацію, а також визначити

енергетичне навантаження на обладнання та умови переробки, при яких можуть бути отримані якісні вироби [8]. Вплив наповнювача на в'язкість композиції можна оцінити по залежності показника текучості розплаву (ПТР) від вмісту наповнювача (рис. 5).

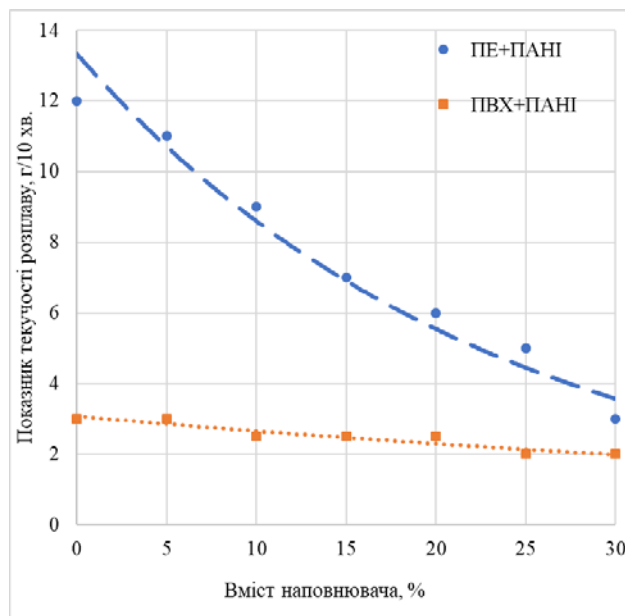


Рис. 5. Залежність показника текучості розплаву від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

З цього рисунку випливає, що ПТР з підвищенням вмісту ПАНІ до 30% об. для ПВХ композицій зменшується незначно (від 3 до 2 г / 10 хв.), а для ПЕ композицій спостерігається більш значне зменшення – від 13 до 3 г / 10 хв. Зменшення ПТР свідчить про зростання в'язкості композиції. Зміна реологічних характеристик наповнених систем пояснюється гідродинамічними ефектами і механічними зусиллями матриці. Гідродинамічні ефекти пов'язані з тим, що умови обтікання однієї частинки впливають на характер перебігу дисперсійного середовища поблизу інших частинок, які утворюються макромолекулами і їх асоціатами. Зміна властивостей полімерних композицій відбувається в результаті адсорбційної взаємодії частинок наповнювача з полімером і обмеження молекулярної рухливості ланцюгів в адсорбційному шарі.

Для дослідження струмопровідних властивостей ПЕ і ПВХ композицій, наповнених ПАНІ, визначена залежність питомого об'ємного електричного опору даних композицій від вмісту наповнювача (рис. 6).

З рис. 6 випливає, що для ПЕ і ПВХ композицій з ПАНІ зі збільшенням вмісту наповнювача в інтервалі від 0 до 30% об. їх питомий об'ємний електричний опір монотонно зменшується і підпорядковується експоненційній залежності. Це можна пояснити тим, що струмопровідність полімерних композицій пов'язана з перенесенням зарядів, як в областях струмопровідного компонента, так і через ізолюючі прошарки полімерного діелектрика. При збільшенні концентрації наповнювача зменшуються розміри прошарків, що призводить до зменшення питомої електричного опору [9].

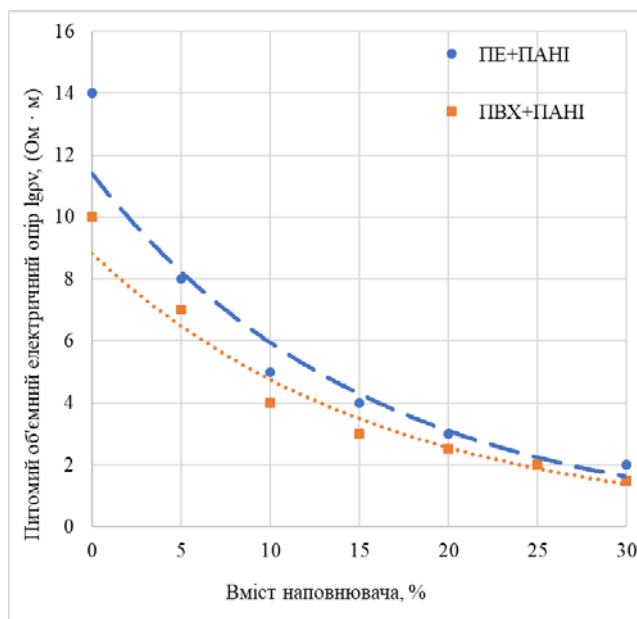


Рис. 6. Залежність питомого об'ємного електричного опору від вмісту ПАНІ для ПЕ і ПВХ композицій

З огляду на отримані значення питомого об'ємного електричного опору зазначених полімерних композицій з наповнювачем з ПАНІ, які знаходяться в діапазоні $10^1 - 10^8$ Ом · м, впливає, що вони можуть бути використані в якості антистатичних і напівпровідникових матеріалів [10].

Висновки. Розроблено склад струмопровідних ПЕ і ПВХ композицій з ПАНІ, які переробляли екструзійним методом, і досліджені технологічні параметри цих композицій.

Встановлено, що збільшення вмісту ПАНІ до 30% об. призводить до монотонного зниження межі міцності при розриві і відносного видовження досліджуваних композицій. Показник текучості розплаву в залежності від вмісту ПАНІ в діапазоні від 0 – 30% об. змінюється від 13 до 3 г / 10 хв для ПЕ композицій і від 3 до 2 г / 10 хв для ПВХ композицій.

Визначено, що для полімерних композицій з ПАНІ питомий об'ємний електричний опір зменшується від 10^{14} до 10^2 Ом · м для ПЕ композицій і від 10^{10} до 10^1 Ом · м для ПВХ композицій. Встановлено, що отримані композиції можуть використовуватися в якості антистатичних і напівпровідникових матеріалів.

Література

1. Rupprecht L. Conductive Polymers and Plastics In Industrial Applications // Plastics Design Library a division of William Andrew Inc. – 1999. – P. 274.
2. Motheo A. Aspects on Fundaments and Applications of Conducting Polymers // InTech. – 2012. – P. 220.
3. Wan M. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure // Springer: New York, NY, USA. – 2008. – P. 307.
4. Vilkman M. Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers // VTT publications 744. – 2010. – P. 62.

References

1. Rupprecht L. Conductive Polymers and Plastics In Industrial Applications // Plastics Design Library a division of William Andrew Inc. – 1999. – P. 274.
2. Motheo A. Aspects on Fundaments and Applications of Conducting Polymers // InTech. – 2012. – P. 220.
3. Wan M. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure // Springer: New York, NY, USA. – 2008. – P. 307.
4. Vilkman M. Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers // VTT publications 744. – 2010. – P. 62.

5. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Mykolaychuk O. G., Lutsyk N. Yu., Konopelnyk R. I., Martynyuk G. V. Structure of near order in conducting polyarene films // ICEPOM – 5 Conference Abstracts, Kyiv, 24 – 29 May 2004. – Kyiv: Naukovyi Svit. – 2004. – P. 115–116.
6. Novak D., Budash Y., Bereznenko N.: Graphic modeling of conductive filler spatial distribution in polymer matrix // Vlakna a textil (Fibres and Textiles) 23(2). – 2016. – P. 37–42.
7. Tauban M. Impact of Filler Morphology and Distribution on the Mechanical Properties of Filled Elastomers : theory and simulations // Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lyon. – 2016. – P. 210.
8. Münstedt H. Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials: Filled Polymers and Polymer Blends // Carl Hanser Verlag GmbH Co KG. – 2016. – P. 474
9. Budash Y., Novak D., Plavan V. Structural and Morphological Characteristics of Polyethylene Composites with Different Conductive Fillers // Materiale Plastice. – 53. – no. 4. – 2016. – P. 693.
10. Askeland D. R., Fulay, P. P., Wright, W. J.: The Science and Engineering of Materials // SI Edition, Cengage Learning. – 2011. – P. 896.

5. Aksimentyeva O. I., Konopelnyk O. I., Mykolaychuk O. G., Lutsyk N. Yu., Konopelnyk R. I., Martynyuk G. V. Structure of near order in conducting polyarene films // ICEPOM – 5 Conference Abstracts, Kyiv, 24 – 29 May 2004. – Kyiv: Naukovyi Svit. – 2004. – P. 115–116.
6. Novak D., Budash Y., Bereznenko N.: Graphic modeling of conductive filler spatial distribution in polymer matrix // Vlakna a textil (Fibres and Textiles) 23(2). – 2016. – P. 37–42.
7. Tauban M. Impact of Filler Morphology and Distribution on the Mechanical Properties of Filled Elastomers : theory and simulations // Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lyon. – 2016. – P. 210.
8. Münstedt H. Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials: Filled Polymers and Polymer Blends // Carl Hanser Verlag GmbH Co KG. – 2016. – P. 474
9. Budash Y., Novak D., Plavan V. Structural and Morphological Characteristics of Polyethylene Composites with Different Conductive Fillers // Materiale Plastice. – 53. – no. 4. – 2016. – P. 693.
10. Askeland D. R., Fulay, P. P., Wright, W. J.: The Science and Engineering of Materials // SI Edition, Cengage Learning. – 2011. – P. 896.

NOVAK DMITRIY

Researcher ID: S-6598-2016
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1796-8857>
Scopus ID: 57191836492
Department of Applied Ecology, Technology of Polymers
and Chemical Fibers of the
Kiev National University of Technologies and Design

PLAVAN VIKTORIIA

Researcher ID: I-5852-2015
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9559-8962>
Head of Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers
Kiev National University of Technologies and
Design

**STIHILYAS V.
GULENOK YU.**

Kiev National University of Technologies and Design

РАЗРАБОТКА АНТИСТАТИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕН / ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА / ПОЛИАНИЛИНА НОВАК Д. С., ПЛАВАН В. П., ГУЛЕНКО Ю. В., СТИХИЛАС В. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Установление влияния содержания полианилина на механические, реологические и электрические свойства полиэтиленовых и поливинилхлоридных композиций для производства антистатических и полупроводниковых материалов.

Методика. Образцы полимерных композитов получали в две стадии: 1) перемешивание компонентов в смесителе типа "диск в диске"; 2) прессования в пленки методом "горячего прессования". Прочность при разрыве, относительное удлинение, показатель текучести расплава и удельное объемное электрическое сопротивление композиций исследовали по стандартным методикам.

Результаты. Установлено, что увеличение объемного содержания полианилина в полиэтиленовой и поливинилхлоридной матрице приводит к монотонному уменьшению показателя текучести расплава, а также прочности при разрыве и относительного удлинения. При этом наблюдается значительное уменьшение удельного объемного электрического сопротивления в ПЭ и ПВХ композиционных пленках, которые содержат до 30% об. полианилина.

Научная новизна. Установлено снижение предела прочности при разрыве и относительного удлинения пленок из композиций, содержащих до 30% об. полианилина. Это обусловлено снижением вязкости расплавов наполненных композиций о чем свидетельствует уменьшение показателя текучести расплавов полиэтиленовых композиций от 3 до 2 г / 10 мин, а поливинилхлоридных – от 13 до 3 г / 10 мин. Удельное объемное электрическое сопротивление закономерно снижается с ростом объемной концентрации наполнителя и составляет от 10^{14} до 10^2 Ом · м для полиэтиленовых композиций и от 10^{10} до 10^1 Ом · м для поливинилхлоридных композиций.

Практическая значимость. Разработанные композиции на основе полиэтилена и поливинилхлорида, наполненные полианилином, могут быть использованы для производства полимерных изделий с антистатическими и полупроводниковыми свойствами.

Ключевые слова. полимерная композиция, полиэтилен, поливинилхлорид, полианилин, удельное объемное электрическое сопротивление.

DEVELOPMENT OF ANTISTATIC AND SEMICONDUCTIVE POLYETHYLENE/POLYANILINE AND POLYVINYL CHLORIDE/POLYANILINE COMPOSITIONS

NOVAK D., PLAVAN V., GULENOK Yu., STIHILYAS V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. The effect of the polyaniline content on the mechanical, rheological and electrical properties of polyethylene and polyvinylchloride compositions for the production of antistatic and semiconductive materials was established.

Methodology. Samples of polymer composites were obtained in two stages: 1) mixing of components in a mixer type "disk in disk"; 2) pressing into films by the method of "hot pressing." Tensile strength, relative elongation, melt flow index and specific volume electrical resistance of the compositions were investigated by standard methods.

Results. It was found that an increase in the volume content of polyaniline in the polyethylene and polyvinylchloride matrix leads to a monotonic decrease in the melt flow index, as well as tensile strength and relative elongation. At the same time, there is a significant decrease in the specific volume electrical resistance in polyethylene and polyvinylchloride composite films, which contain up to 30% vol. of polyaniline.

Scientific novelty. The reduction of the tensile strength and the relative elongation of films from compositions containing up to 30% vol. of polyaniline. This is due to the decrease in the viscosity of the melt-filled compositions, as evidenced by the decrease in the flow index of the melt polyethylene compositions from 3 to 2 g / 10 min, and polyvinylchloride – from 13 to 3 g / 10 min. Specific volume electrical resistance naturally decreases with increasing volume concentration of the filler in ranges from 10^{14} to 10^2 Ohm · m for polyethylene compositions and from 10^{10} to 10^1 Ohm · m for polyvinylchloride compositions.

Practical value. The developed polyethylene and polyvinylchloride compositions filled with polyaniline can be used for the production of polymer products with antistatic and semiconductive properties.

Keywords. polymer composition, polyethylene, polyvinyl chloride, polyaniline, specific volume electrical resistivity.