

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

В.А. Марков, аспирант, Л.Б. Кандырин, профессор, А.В. Марков, профессор

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: markovan@bk.ru

Исследовано влияние технологических добавок на термоэлектрические характеристики электропроводящих полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. Показано, что улучшение диспергирования агрегатов технического углерода вызывает повышение вязкости расплавов и увеличивает эффект положительного температурного коэффициента электрического сопротивления композитов при повышенных температурах.

Ключевые слова: полиэтиленовые композиты, технический углерод, стеарат цинка, кремний-органические олигомеры, электрическое сопротивление.

Введение

Полимерные композиционные материалы с техническим углеродом (ТУ) применяются при изготовлении терморегулирующих нагревательных элементов, например, «саморегулирующих» кабелей [1, 2]. Такое применение основано на эффекте аномально высокого положительного температурного коэффициента электрического сопротивления (ПТК) – резком росте электрического сопротивления вблизи температур плавления полимерной матрицы [2, 3]. Полная температурная зависимость электрического сопротивления электропроводящих композитов представляет собой кривую с максимумом (отключающим или барьерным сопротивлением) в области температур плавления полимера [4]. Явление аномального ПТК у электропроводящих полиэтиленовых композитов с техническим углеродом (ТУ) обусловлено разрушением непрерывных электропроводящих каналов при сложных структурных изменениях на начальных стадиях плавления ПЭ [5]. Протекание электрического тока в подобных композитах осуществляется не только за счет непосредственных контактов между агрегатами ТУ, но и посредством туннельного эффекта, при котором электроны транспортируются от агрегата к агрегату ТУ через промежутки полимера толщиной менее 10 нм [6]. Поэтому электропроводность в подобных системах в огромной степени определяется степенью неоднородности распределения частиц ТУ [7], в том числе условиями совмещения компонентов и особенностями адгезионного взаимодействия ТУ и ПЭ [8, 9]. В свою очередь, технологические добавки, которые вводят в наполненные полимерные композиции для повышения текучести, водостойкости и улучшения распределения наполнителей, также вызывают перераспределение частиц ТУ, затрудняя или облегчая образование непрерывных токопроводящих структур, что приводит к изменению электропроводности композиций.

Данные о влиянии подобных добавок на электрическое сопротивление композиций на основе кристаллизующихся термопластов с ТУ, используемых в производстве терморегулирующих нагревателей, практически отсутствуют. Однако известно, что удельное электрическое сопротивление композиций неполярного бутадиен-стирольного каучука с ТУ заметно увеличивается при добавлении стеариновой кислоты [10]. Аналогичные результаты получены при введении в качестве диспергирующей добавки в смесь изопренового каучука с ТУ неполярного нафтенароматического масла [11].

Целью данной работы являлось изучение влияния модифицирующих технологических добавок на удельное объемное электрическое сопротивление электропроводящих полиэтиленовых композитов с техническим углеродом в широком диапазоне температур.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись электропроводящие композиции на основе полиэтилена высокой плотности LUPOLLEN 5261Z Q456 (LyondellBasell Ind.) с интервалом плавления 135–137°C. Композиции содержали $\omega = 20$ мас.% ($\phi = 11.7$ об.%) электропроводящего ТУ УМ-76 (ЗАО «Химпласт», Омск) с удельной площадью внешней поверхности 180 м²/г [12]. В качестве добавок использовались полярный стеарат цинка и неполярные полидиметилсилоксановый олигомер ПМС-200 и кремний-органический олигомерный гидрид (КОГ) [13] (ООО «Пента-91», Москва), вводимые в наполненные композиции для улучшения их технологических (реологических) свойств.

Компоненты электропроводящих полиэтиленовых композитов (ПЭ/ТУ) смешивали в течение 10 мин в закрытом роторном смесителе типа «Брабендер» с объемом рабочей камеры 30 см³ при температуре рабочей камеры смешения 160°C. Реологические свойства композиций

оценивали по величинам их показателей текучести расплавов (ПТР), измеренных на капиллярном вискозиметре ИИРТ-2 при температуре 190°C и массе груза 5 кг в соответствии с ГОСТ 11645-73. Процесс изготовления образцов для испытаний (формование пластин-заготовок и приваривание к ним контактов из латунной сетки Л-80, ГОСТ 6613-86) осуществляли на гидравлическом прессе при температуре плит 200°C. Отпрессованные образцы охлаждались между стальными плитами пресс-формы в течение 20 мин с 200 до 70°C, после чего они окончательно остужались при температуре воздуха 20°C. Электрическое сопротивление образцов измеряли с помощью омметра DT9208A. Для сравнения термоэлектрических характеристик различных композитов использовали величину удельного объемного электрического сопротивления (ρ), определенную при различных температурах (T), включая ρ_{20° – при 20°C. Исследование влияния нагревания проводили в термошкафу СНОЛ 3.5, обеспечивающем поддержание температуры (T) от 20 до 350°C ($\pm 2^\circ$), со скоростью нагревания 3 град./мин.

Результаты и их обсуждение

Стеараты и силоксановые жидкости используются при переработке в изделия дисперсно наполненных полимерных композиций (в том числе и с ТУ) в качестве внутренних и внешних смазок (лубрикантов) для повышения текучести расплавов. Поэтому на первой стадии исследований была изучена способность добавок повышать текучесть расплавов ПЭ/ТУ-композиций. Механизм действия подобных добавок определяется природой полимерной матрицы и наполнителя, а их влияние на реологические свойства может различаться в зависимости от полярности компонентов наполненной системы. В исследованных нами системах полимер является неполярным, а на поверхности частиц ТУ имеется большое количество полярных кислородсодержащих групп [14]. Было установлено, что ПТР расплавов композиций ПЭ/ТУ снижается (вязкость расплава повышается) при введении стеарата цинка, а при введении в них ПМС и КОГ текучесть композиций увеличивается (рис. 1).

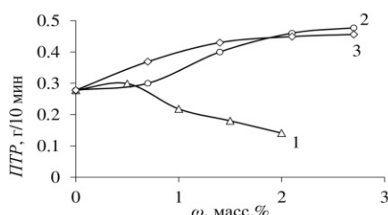


Рис. 1. Зависимость ПТР от содержания добавок: стеарат цинка – 1, ПМС – 2, КОГ – 3.

Следует отметить, что вязкость расплавов наполненных полимеров обычно повышается по сравнению с вязкостью исходного полимера, и

это повышение, связано, в том числе, с образованием на поверхности жестких частиц переходного слоя расплава с пониженной подвижностью [15]. Агломерация частиц наполнителей уменьшает суммарную поверхность контакта частиц с полимерной матрицей и снижает влияние указанного выше фактора. Поэтому введение небольших количеств стеарата цинка, улучшающего диспергирование ТУ в расплаве, может повышать вязкость системы ПЭ/ТУ [16, 17]. Именно это наблюдается в нашем случае при содержаниях стеарата цинка более 1 мас. % (кривая 1 на рис. 1). Исходя из этого, можно предположить, что введение в композиции стеарата цинка должно способствовать разрушению агломератов ТУ, формирующих токопроводящие каналы в ПЭ/ТУ композите. Введение ПМС в количествах более 1.0 мас. % (кривая 2 на рис. 1), напротив, повышает текучесть расплава до некоторого предельного значения, которое достигается при содержаниях выше 2.0 мас. %. Аналогичным образом ведет себя и олигомерный гидрид (кривая 3 на рис. 1), однако повышение ПТР начинается при меньшем его содержании в композициях. Такое поведение характерно для композиций, содержащих внешние смазки, обеспечивающие проскальзывание расплава. Таким образом, стеарат цинка можно считать диспергирующей добавкой в системе ПЭ/ТУ, а ПМС и КОГ – внешними технологическими смазками, при этом КОГ более эффективен.

Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления ρ ПЭ/ТУ композитов приведены на рис. 2 и 3. У всех композиций при температурах до 130°C наблюдается плавный рост электрического сопротивления, обусловленный тепловым объемным расширением полимерного материала. В области температур от 130 до 140°C наблюдается резкий скачок ρ до максимального «барьерного» значения ρ_m . Этот эффект аномального ПТК связан с интенсивным плавлением фазы ПЭ и разрушением пространственных структур, сформированных частицами ТУ [2, 3, 18, 19]. При дальнейшем повышении температуры наблюдается падение ρ – эффект отрицательного температурного коэффициента электрического сопротивления (ОТК), который связывают с реагломерацией агрегатов ТУ в расплаве полимера [20, 21].

Введение в ПЭ/ТУ композиции диспергирующей добавки (стеарата цинка) приводит к резкому возрастанию барьерных сопротивлений ρ_m , что может повысить надежность саморегулирующих нагревателей. ПМС и КОГ влияют на электрическое сопротивление ПЭ/ТУ композиций практически одинаково. Введение в ПЭ/ТУ композиции этих неполярных внешних смазок незначительно повышают ρ_m .

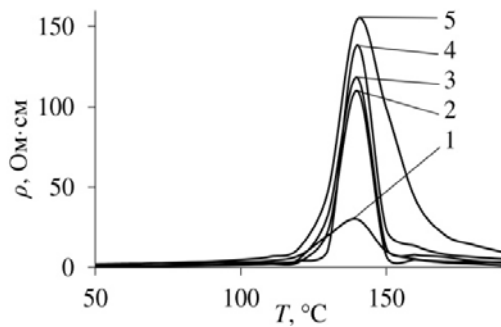


Рис. 2. Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления ПЭ/ТУ-композиций с различным содержанием стеарата цинка, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5; 5 – 2.0.

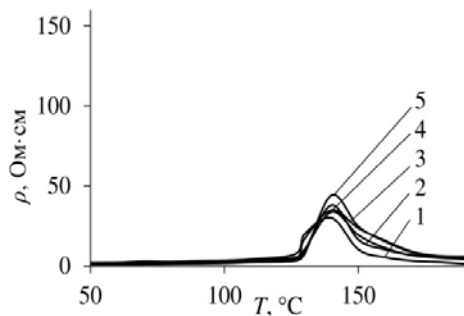


Рис. 3. Температурные зависимости удельного объемного электрического сопротивления ПЭ/ТУ-композиций с различным содержанием ПМС, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.7; 3 – 1.4; 4 – 2.1; 5 – 2.7.

Обобщенные зависимости исходных ρ_{20° и барьерных значений удельного объемного электрического сопротивления ρ_m от содержания различных по природе технологических добавок приведены на рис. 4.

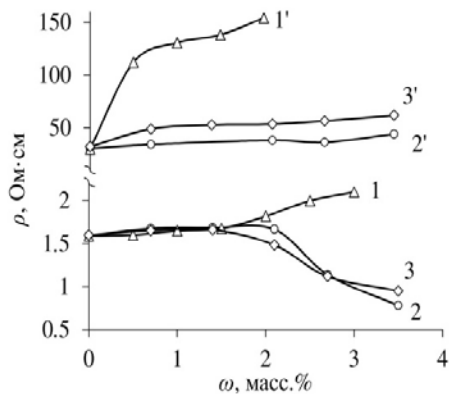


Рис. 4. Зависимость электрического сопротивления ρ_m (1', 2', 3') и ρ_{20° (1, 2, 3) композиций от содержания добавок: стеарат цинка – 1 и 1'; ПМС – 2 и 2'; КОГ – 3 и 3'.

Из рис. 4 видно, что в количествах до 1.5-2.0 мас. % все исследованные добавки мало влияют на структуру ПЭ/ТУ композиций и на величину ρ_{20° . Однако при содержаниях стеарата цинка свыше 2.0 мас. % начинается заметный рост ρ_{20° .

Это можно связать с указанным выше диспергирующим действием этой добавки в исследуемой системе ПЭ/ТУ. Уменьшение агломерации частиц ТУ в полиэтилене создает тенденцию увеличения средних расстояний между частицами ТУ, что и приводит к уменьшению количества токопроводящих каналов в системе. Можно отметить, что аналогичное влияние стеарата цинка на величины барьерных сопротивлений ρ_m наблюдается при минимальных содержаниях (уже при 0.5 мас. %). В интервале содержаний стеарата цинка 0.5-1.5 мас. % при неизменном ρ_{20° величина барьерного сопротивления ρ_m увеличивается более чем в 50 раз. Влияние стеарата цинка через увеличение среднего расстояния между частицами ТУ в этом случае более эффективно, так как оно накладывается на процессы, связанные с плавлением ПЭ. В отличие от введения стеарата цинка, введение в ПЭ/ТУ-композиции ПМС и КОГ вызывает снижение ρ_{20° при содержаниях более 2.0 мас. %. Действие обеих неполярных внешних смазок схоже и, вероятно, связано со снижением эффективности смешения компонентов в расплаве ПЭ и ухудшением диспергирования ТУ в полимере. При этом «барьерное» электрическое сопротивление ρ_m практически не изменяется.

Заключение

Характер распределения технического углерода в полимере играет важную роль в формировании комплекса реологических и электрических свойств исследованных полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. Введение в подобные композиты поверхностно-активных технологических добавок является одним из наиболее эффективных способов управления формированием их структуры. Установлено, что использование улучшающей диспергирование технического углерода добавки полярного стеарата цинка увеличивает вязкость и облегчает разрушение токопроводящих каналов в этих композитах при смешении. Благодаря значительному повышению барьерного сопротивления, это позволяет улучшить термоэлектрические характеристики саморегулирующих нагревателей при повышенных температурах. Введение неполярных олигомерных полиорганосилоксановых технологических смазок в эти композиции не только уменьшают вязкость расплавов полиэтиленовых композиций, но и способствуют формированию большего числа токопроводящих каналов в процессе совмещения компонентов. Это снижает электрическое сопротивление композитов, однако мало влияет на величину барьерного сопротивления композитов при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites // J. Mater. Sci. 2007. V. 42(10). P. 3408–3418. doi 10.1007/s10853-007-1688-5
2. Xie H., Dong L., Sun J. influence of radiation structures on positive-temperature-coefficient and negative-temperature-coefficient effects of irradiated low-density polyethylene/carbon black composites // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 95. P. 700–704. doi: 10.1002/app.21220
3. Meyer J. Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials // J. Polym. Eng. Sci. 1973. V. 13(6). P. 462–468. doi: 10.1002/pen.760130611
4. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Городницкий М. С. Влияние кристаллизации полимеров на электрическое сопротивление их композиций с техническим углеродом // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 3. С. 35–40.
5. Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D. Effect of filler treatment and crosslinking on mechanical and dynamic mechanical properties and electrical conductivity of carbon black-filled ethylene vinyl acetate copolymer composites // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90 (8). P. 2073–2082. doi: 10.1002/app.12811
6. Sommers. D.J. Carbon black for electrically conductive plastics // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1984. V. 23(1). P. 83–98.
7. Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева Н.А., Лебедев Е.В. Влияние распределения сажи на электропроводность смесей полимеров // Высокомогл. соедин. 1983. Сер. А. Т. 25. № 7. С. 1483–1489.
8. Yin C.L., Liu Z.Y., Gao Y.J., Yang M.B. Effect of compounding procedure on morphology and crystallization behavior of isotactic polypropylene/high-density polyethylene/carbon black ternary composites // Polym. Adv. Technol. 2012. V. 23. P. 1112–1120.
9. Заикин А.Е., Нигматулин В.А., Архиреев В.П. О распределении технического углерода в смесях полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом // Высокомогл. соедин. Сер. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1920–1924.
10. Кантор Ф.С., Сапронов В.А. Влияние ингредиентов на удельное электрическое сопротивление резиновых смесей и вулканизатов на основе СКС-30АРКМ-15 // Каучук и резина. 1980. № 12. С. 25–26.
11. Кантор Ф.С., Сапронов В.В., Слущман Н.Н., Ковалев Н.Ф. Свойства сажемасло-наполненного изопренового каучука // Каучук и резина. 1978. № 2. С. 7–8.
12. Ковалева Л.А. Создание электропроводящих резин с техническим углеродом сери УМ, обладающими специфическими морфологическими характеристиками : автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. С. 8.
13. Способ получения экструзионной поливинилхлоридной композиции строительного назначения и композиция, полученная этим способом: пат. 2495065 Рос. Федерация. № 2012110911/05; заявл. 22.03.2012 ; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 28. 8 с.
14. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты : учебное пособие. – Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. 228 с.
15. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Аншин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 101–106.
16. Вайнштейн А.Б., Кутнер А.А., Карива В.И. Исследование полиэтилена, содержащего минеральный наполнитель, модифицированный ПАВ / Модификация полимерных материалов. – Рига: Рижский политехнич. ин-т., 1975. Вып. 5. С. 105–122.
17. Поне Д. Модификация свойств полиэтилена, наполненного основными наполнителями на границе фаз, при введении модификатора / Структура и свойства поверхностных слоев. – Киев: Наукова думка, 1972. С. 240–246.
18. Dafu W., Tiejun Z., Yi X. S. Resistivity-volume expansion characteristics of carbon black-loaded polyethylene // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77(1). P. 53–58. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000705)77:1<53::AID-APP8>3.0.CO;2-8
19. Zheng Q., Shen L., Li W., Song Y., Yi X. Nonlinear conductive properties and scaling behavior of conductive particle filled high-density polyethylene composites // Chin. Sci. Bull. 2005. V. 50(5). P. 385–395. doi: 10.1360/04wb0095
20. Tang H., Chen X., Luo Y. Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites // Eur. Polym. J. 1997. V. 33(8). P. 1383–1386. doi: 10.1016/S0014-3057(96)00221-2
21. Lee G.J., Suh K.D., Im S.S. Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 38 (3). P. 471–477. doi: 10.1002/pen.10209

EFFECT OF PROCESSING ADDITIVES ON ELECTRICAL PROPERTIES OF CARBON BLACK-FILLED POLYETHYLENE COMPOSITES

V.A. Markov, A.V. Markov[@], L.B. Kandyrin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: markovan@bk.ru*

The composites of high density polyethylene with carbon black were prepared by melt-blending method. The effect of processing additives on electrical properties of carbon black-filled polyethylene composites was investigated in detail. It was found that viscosity of melts and positive temperature coefficient of electrical resistivity (PTC) were improved by the incorporation of zinc stearate due to the increased distribution of CB. On the other hand, addition of organosilicon oligomers led to a decrease in viscosity and had almost no effect on PTC.

Key words: *polyethylene composites, carbon black, zinc stearate, organosilicon oligomers, electrical resistance, positive temperature coefficient.*