

УДК 678.743.2

КУРИПТЯ Я.А., САВЧЕНКО Б.М., ШОСТАК Т.С.,  
НОВАК Д.С., ІСКАНДАРОВ Р.Ш.  
Київський національний університет технологій та дизайну

### ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ПОЛІМЕРНІ ГІБРИДНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ

**Мета.** Встановлення впливу природи, структури та вмісту дисперсних та волокнистих наповнювачів на електропровідність полімерних гібридних композитів (ПГК) на основі полівінілхлориду (ПВХ).

**Методика.** Зразки полімерних гібридних композитів (ПГК) отримували методом компаундування у дві стадії: 1) перемішування компонентів у високошвидкісному турбозмішувачі періодичної дії; 2) спікання у підігрівачій пресформі. Для дослідження властивостей отриманих композитів було використано такі методи: вольт – амперометричні вимірювання об'ємного опору.

**Результати.** Показана можливість створення ПГК на основі ПВХ з різними типами та комбінаціями наповнювачів з гнучкими і регульованими електропровідними властивостями. Встановлено, що провідність ПГК значно залежить від вмісту основного, більш провідного, наповнювача та його взаємодії з додатковим. Встановлено, що поєднання волокнистих наповнювачів з порошковими наповнювачами усуває недоліки, обумовлені анізотропією волокнистих наповнювачів у разі наповнення лише волокном, що підтверджується даними електрофізичних випробувань.

**Наукова новизна.** Розроблено новий спосіб варіювання електропровідних та інших експлуатаційних властивостей полімерних композитів шляхом створення ПГК на основі ПВХ.

**Практична значимість.** Отримані ПГК з регульованими електропровідними властивостями можуть бути використані в залежності від цих властивостей як антистатика, екрануючі матеріалами від електромагнітних випромінювань, в якості елементів мереж низьковольтного струму.

**Ключові слова:** полімерні гібридні композити, волокнистий, дисперсний наповнювач, полівінілхлорид, електропровідність.

**Вступ.** На сьогодні популярна тенденція використання комбінованих наповнювачів, наприклад сажа-вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [1] шаруватий силікат-сажа [2] нанометали-ВНТ [3] і т.д. Liu та Grunlan досліджували різноманітні композити на основі епоксидна смола/вуглецеві нанотрубки, отримані методом суміші у розчині й наповнені шаруватим силікатом [4-6]. Присутність шаруватого силікату призвела до зменшення перколяційного порогу в 5 разів і до зростання провідності композитів більш ніж на чотири порядки [7]. Схожий ефект присутності ШС спостерігається в електропровідних композитах, наповнених сажею. Значне покращення взаємного розподілу наповнювачів призводить не тільки до покращення електричних характеристик композитів, але й до поліпшення їхніх механічних властивостей [8]. Досить ефективним також виявилось комбінування ВНТ та частинок сажі [9]. Різна форма та співвідношення сторін, а також різні характеристики дисперсії двох провідних наповнювачів призводить до унікального синергічного ефекту. Встановлено також, що композити, наповнені гібридним наповнювачем, демонструють більший ефект позитивного температурного коефіцієнту, ніж композити, наповнені лише сажею. Це може бути пояснено тим, що при плавленні, внаслідок розширення полімерної матриці,

руйнуються містки ВВ, що з'єднують частинки сажі. В останній час з'явилося декілька експериментальних робіт, де показано, що комбінація металевого наповнювача та ВНТ призводить до покращення електричних властивостей композиту. Нанотрубки забезпечують ефект зниження перколяційного порогу, а металеві частинки надають підвищеної провідності.

Проте, варто відмітити, що ВНТ які і інші дрібнодисперсні матеріали здатні до утворення великих агрегатів, за рахунок чого наповнювач нерівномірно розподіляється по полімерній матриці, що призводить до зростання порогу перколяції та до неповної реалізації усього можливого потенціалу вуглецевих нанотрубок. Також дані наповнювачі такі як ВНТ є досить дорогими. Тому, протягом останніх років інтенсивно досліджується ідея одночасного введення у полімерну матрицю наповнювачів різних типів, що є перспективним шляхом отримання композицій з низьким порогом перколяції і високою електропровідністю.

**Постановка завдання.** Одним із простих і ефективних способів, який забезпечує композитам нові прогнозовані характеристики, є введення в полімери наповнювачів різної хімічної природи (метали, вуглецеві наповнювачі), форми та розмірів (волокно, дисперсний порошок). Поєднання і комбінування двох різних наповнювачів може приводити до появи нових унікальних властивостей створених композицій. Введення волокнистих наповнювачів (мідні, вуглецеві волокна) разом з порошковими (електропровідна сажа) в полімерну композицію впливає на міжфазні явища та дозволяє регулювати процес утворення електропровідних структур. Комбінування волокнистого та дисперсного порошкового наповнювачів дозволяє досягти електропровідного стану полімерної композиції при меншому сумарному вмісті цих наповнювачів, ніж при наповненні полімеру кожним з них окремо. З міркувань наведених вище у даній роботі була поставлена задача створення сучасних електропровідних полімерних матеріалів – ПГК.

**Результати досліджень.** Для дослідження були використані: емульсійний полівінілхлорид(ЕПВХ) Vinnolit EP6854, вуглецеве волокно( $l = 1-2$  мм,  $d = 5 \pm 0,3$  мкм) марки ВМН-4, електропровідна сажа PUREBLACK SCD-205, нікелевий порошок(НП) марки ПНК-УТ1 ГОСТ 9722-97, мідне волокно(МВ) марки М1 електротехнічне ГОСТ 859-2001 ( $l = 1-2$  мм,  $d = 60$  мкм). Створення ПГК включає такі етапи: змішування всіх компонентів композитів, отримання зразків композитів методом спікання у формі. Перемішування компонентів кожного ПГК відбувалось на одностадійному лопатевому турбозмішувачі періодичної дії типу Henschel по 5 хвилин. Отриману суміш засипали у циліндричну форму діаметром 26мм та спікали за температури  $190^{\circ}\text{C}$  і витримували їх на протязі 8 хвилин. Після чого зразки виймали з форми. Зразки композитів отримували у вигляді круглих пластинок діаметром 26мм і товщиною 1,5 мм. Об'ємний вміст наповнювача в композитах варіювався в межах від 0,002 об. час. до 16 об. час. зі співвідношенням наповнювачів у ПГК 1:1.

Були визначені електропровідність одержаних зразків композитів. Вимірювання електропровідності проводили за ГОСТ 6433.2-71 - методи визначення електричного опору при постійній напрузі [10]. Зразки, відібрані згідно вимог розміром 26 мм на 26 мм розміщували в стандартизовану комірку. Тераомметр Е6-13А, під'єднаний до комірки, фіксував значення опору зразків. Результати досліджень представлені на графіках(Рис.1-2,4).

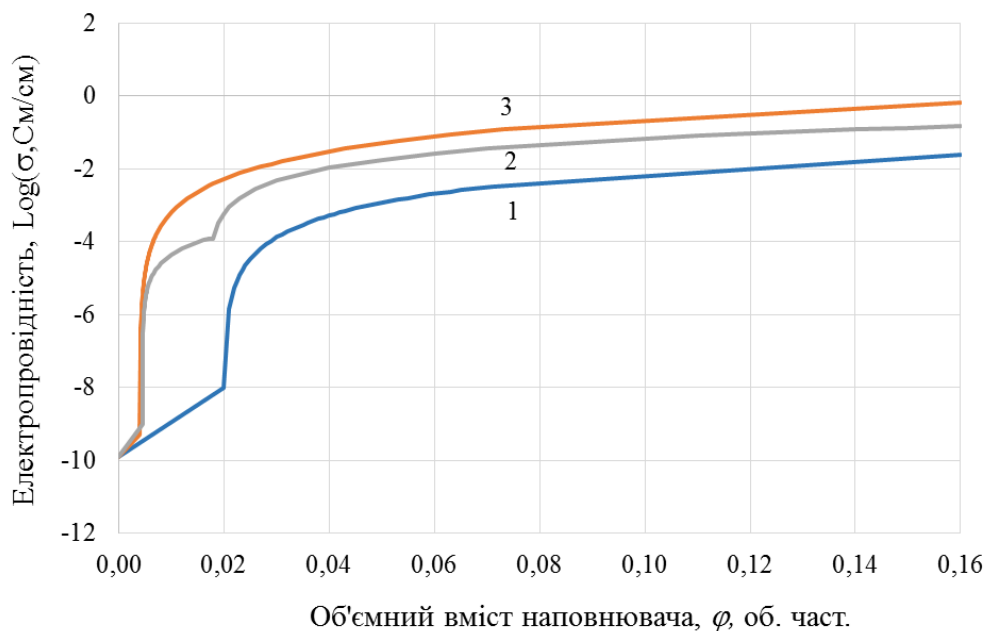


Рис.1. Залежність електропровідності зразків композитів на основі ПВХ від вмісту наповнювача:  
 1 - сажа, 2 - сажа/ВВ, 3 – ВВ

Для композитів, наповнених ВВ, електропровідність зі збільшенням вмісту наповнювача швидко зростає. Об'ємним вміст ВВ 0,04 об. част. викликає різке підвищення електропровідності композиту, тобто спостерігається поява порогу перколяції. Подальше збільшення вмісту ВВ не приводить до суттєвих змін електропровідності. Таке різке збільшення електропровідності при такій малій концентрації наповнювача можна пояснити особливими геометричними розмірами наповнювача. Співвідношення довжини ВВ до його діаметру  $l/d$  значно впливає на максимально можливий ступінь наповнення. Для композитів, наповнених сажею, поява порогу перколяції спостерігається за вмісту наповнювача 0,02 об. част. Це значно пізніше в порівнянні з композитами, наповненими ВВ. Дане явище також можна пояснити геометричними характеристиками наповнювача. Оскільки сажа дисперсний наповнювач, має більший ступінь наповнення у порівнянні з волокнистим наповнювачем, для досягнення порогу перколяції потрібна більша об'ємна концентрація сажі а ніж ВВ.

Залежність електропровідності від вмісту гібридного наповнювача (сажа/ВВ) (рис.2.) суттєво відрізняється від 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 властивостями наповнювачів та їх взаємодією між собою. Перший поріг виникає за рахунок структури утвореної ВВ. і далі, при збільшенні концентрації бінарного наповнювача, визначальний вплив відіграє саме цей наповнювача як головний структуроутворювач провідної сітки в ПГК. Проте при збільшенні об'ємної концентрації бінарного наповнювача близької до концентрації на порозі перколяції для сажонаповнених композитів з'являється наступний стрибок електропровідності, пов'язаний із значним збільшенням концентрації сажі, що створює в результаті більш розгалужену провідну сітку разом з ВВ. Таким чином,

бінарне наповнення ВВ/сажа дає цікавий результат, який не спостерігається при наповненні кожним наповнювачем окремо.

Це можна пояснити утворенням так званої провідної структури в гібридному композиті, яку складно створити, за відповідних концентрацій, при введенні одного із наповнювачів (Рис.2).

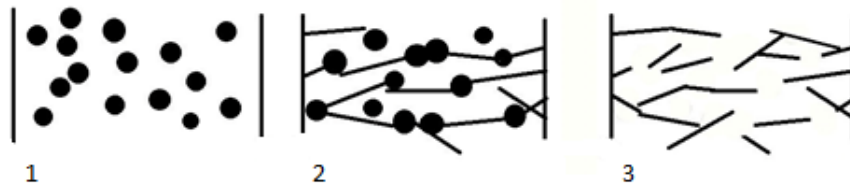


Рис. 2. Схематичне зображення розподілу частинок дисперсних і волокнистих наповнювачів в структурі ПВХ композицій: 1) дисперсний наповнювач; 2) дисперсний і волокнистий наповнювачі; 3) волокнистий наповнювач

В якості волокнистих наповнювачів було вибрано різні типи матеріалів о крім вуглецевих також металеві - мідні. Композити, наповнені МВ, показали наступні результати вимірювань представлені на графіку (Рис.3).

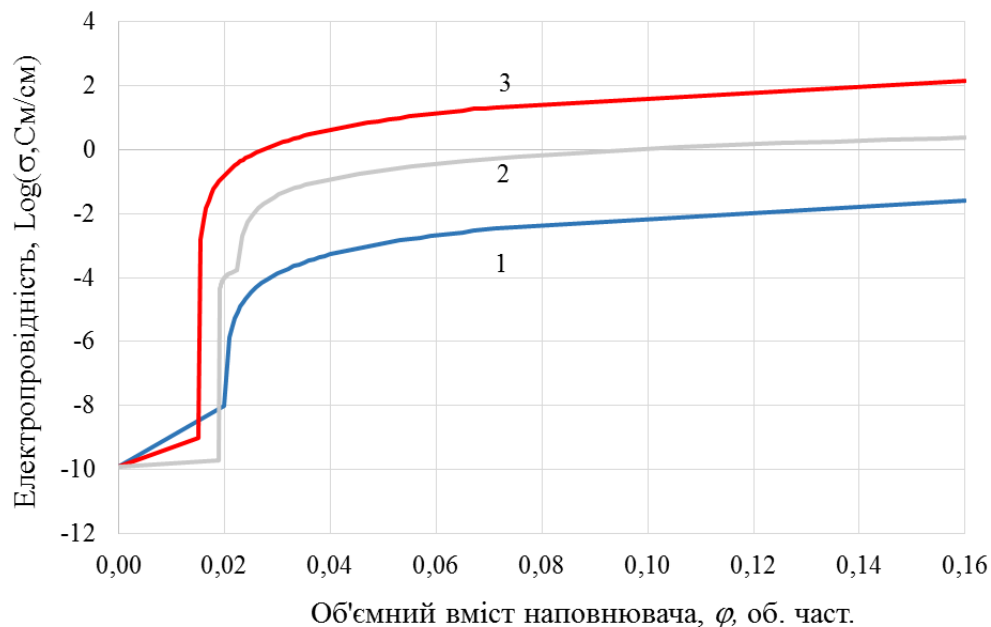


Рис. 3. Залежність електропровідності зразків композитів на основі ПВХ від вмісту наповнювача:

1 - сажа, 2 - сажа/МВ, 3 – МВ

Для композитів, наповнених МВ, поява порогу перколяції спостерігається за вмісту наповнювача 0,015 об. част. Для композитів наповнених сажа/МВ перший поріг перколяції спостерігається за вмісту наповнювача 0,018 об. част., а потім другий за вмісту 0,022 об. част.. Даний результат дещо схожий з попереднім графіком але враховуючи розмірність МВ що значно більша від сажі та ВВ стрибки електропровідності у ГПК наповнених сажа/МВ відбувається дещо пізніше ніж у ГПК наповнених сажа/ВВ.

В роботі було використано пару наповнювачів НП та ВВ. Результати вимірювань опору створених композитів з даними наповнювачами наведено на наступному графіку(Рис.4).

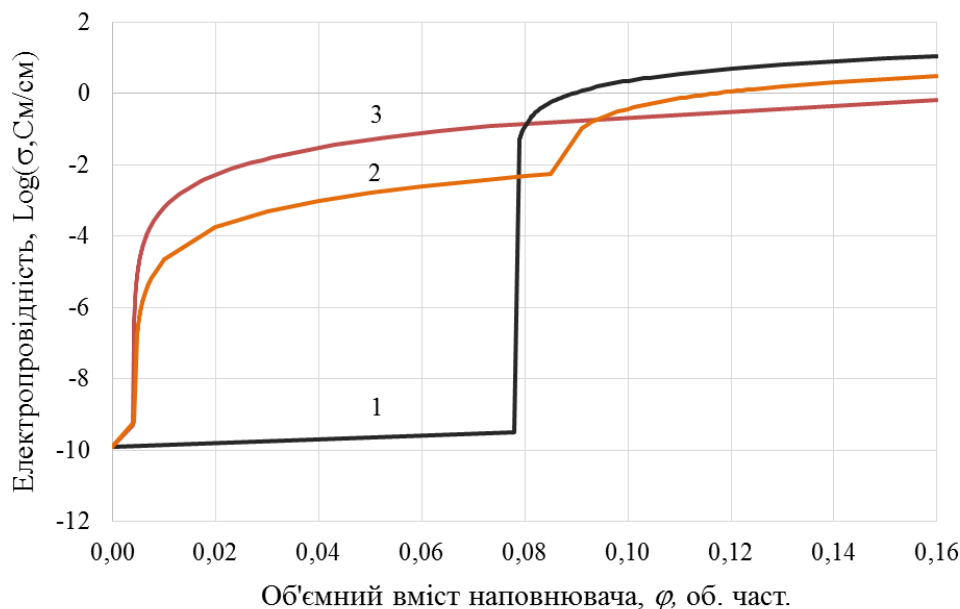


Рис. 4. Залежність електропровідності зразків композитів на основі ПВХ від вмісту наповнювача:  
1 - НП, 2 - НП/ВВ, 3 – ВВ

Для композитів, наповнених НП, поява порогу перколяції спостерігається за вмісту наповнювача 0,078 об. част. Для композитів наповнених НП/ВВ перший поріг перколяції спостерігається за вмісту наповнювача 0,0042 об. част., а потім другий за вмісту 0,085 об. част.. Даний результат можна пояснити як і для попереднього графіка розмірність НП що значно більша від сажі та ВВ.

Таким чином можна зробити висновок що гібридне наповнення економічно вигідніше. За меншого вмісту кожного із наповнювачів майже у двічі можна досягти того ж показника провідності що при наповненні кожним наповнювачем окремо. Таким чином комбінуючи наповнювачі та їх вміст в полімерній матриці можна контролювано задавати електропровідні властивості, але треба враховувати особливості кожного матеріалу його природу, фізичні властивості, структуру, розміри.

**Висновки.** Створено ПГК на основі ПВХ та досліджено вплив природи, структури та вмісту дисперсних та волокнистих наповнювачів на їх електропровідність. Встановлено, що на електропровідні властивості ПГК значно впливає як тип наповнювача так і його вміст. Найбільший вплив на електропровідні властивості ПГК має наповнювач ВВ та МВ. Збільшення вмісту ВВ та МВ значно покращує електропровідність ПГК. Використання волокнистих матеріалів завдяки їх високій анізотропії, в поєднанні з дисперсними матеріалами дає можливість отримати електропровідні матеріали з низьким перколяційним порогом, тобто з низьким вмістом наповнювача. Так поріг перколяції для ПГК наповнених сажа/ВВ спостерігається за вмісту 0,45 %об., і наповнених НП/ВВ за вмісту 0,42 %об., в той час як для композицій з сажа/МВ 1,8 %об. Електрофізичні характеристики таких матеріалів визначаються структурною організацією провідної фази, що складається з наповнювачів і

залежить від багатьох факторів, головний з яких, геометричні параметри частинок наповнювача. В залежності від значення електропровідності отримані ПГК на основі ПВХ з наповнювачем сажа/ВВ, сажа/МВ можуть застосовуватись як: антистатичні матеріали ( $10^{-4}$ – $10^{-7}$  См/см), екрануючі матеріали від електромагнітного випромінювання ( $10^1$ – $10^4$  См/см), струмопровідні матеріали ( $10^1$ – $10^4$  См/см).

#### Список використаних джерел

1. 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, Xu // Journal Applied Physics. 2009. — V.50. — P. 3747—3754.synergistic.
2. Etika, K. C. The influence of synergistic stabilization of carbon black and mechanical properties of epoxy composites [Text] / K.C. Etika, L. Liu, L.A. Hess, J.C. Grunlan // Carbon. 2009. — V.47. — P. 3128—3136.
3. 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 // Materials Science and Engineering B. 2007. — V.142. — P. 55—61.
4. Lui, L. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites [Text] / L. Lui, J.C. Grunlan // Advanced Functional Materials. 2007. – V. 17. –P. 2343–2348.
5. Feller, J. F. Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite [Text] / J.F. Feller, S. Bruzard, Y. Grohens // Materials Letters. 2004. — V.58. — P.739—745.
6. Konishi Y. Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites [Text] / Y. Konishi, M. Cakmark // Polymer. 2006. — V.47. — P.5371—5391.
7. Polymer nanocomposites with clay and carbon nanotubes / Q.Fu, C. Tang, H. Oen, Q. Zhang // Polymer Nanotube Nanocomposites / Q. Fu, C. Tang, H. Oen, Q. Zhang. – New Jersey. 2010. – P. 83–111.
8. Wang, Z. A simple method for preparing carbon nanotubes/clay hibrids 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. — V.113. — P. 8058–8064.
9. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hibrid fillers of carbon nanotubes and carbon black / [P. C. Ma, M. Liu, H. Zhang et. all.]. // Applied Materials and Interfaces. 2009. – V. 1, No 5. – P.1090–1096.
10. Лущейкин, Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров [Текст] / Г. А. Лущейкин – М.: Химия, 1988. - 160 с.

#### ЕЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА КУРЬПТЯ Я.А., САВЧЕНКО Б.М., ШОСТАК Т.С., НОВАК Д.С., ИСКАНДАРОВ Р.Ш.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Установления влияния природы, структуры и содержания дисперсных и волокнистых наполнителей на электропроводность полимерных гибридных композитов (ПГК) на основе поливинилхлориду (ПВХ).

**Методика.** Образцы композиций получали методом компаундирования в две стадии: 1) перемешивания компонентов у высокоскоростном турбосмесителе периодического действия; 2) спекания в подогреваемой прессформе. Для исследования свойств полученных композиций были использованы следующие методы: вольт-амперометрические измерения объемного и поверхностного сопротивления.

**Результаты.** Показана возможность создания ПГК на основе ПВХ с различными типами и комбинациями наполнителей с гибкими и регулируемые электропроводящими свойствами. Установлено, что проводимость ПГК значительно зависит от содержания основного, более ведущего, наполнителя и его взаимодействия с дополнительным. Установлено, что сочетание волокнистых наполнителей с порошковыми наполнителями устраняет недостатки, обусловленные анизотропией волокнистых наполнителей в случае наполнения только волокном, что подтверждается данными электрофизических испытаний.

**Научная новизна.** Разработан новый способ варьирования электропроводящих и других эксплуатационных свойств путем создания ПГК на основе ПВХ.

**Практическая значимость.** Полученные ПГК с регулируемые электропроводящими свойствами могут быть использованы в зависимости от этих свойств как антистатика, экранирующие материалами от электромагнитных излучений, в качестве элементов сетей низковольтного тока.

**Ключевые слова:** полимерные гибридные композиты, волокнистый, дисперсный наполнитель, поливинилхлорид, электропроводность.

## **CONDUCTIVE HYBRID POLYMER COMPOSITE BASED ON POLYVINYLCHLORIDE**

KURYPTYA Y., SAVCHENKO B., SHOSTAK T., NOVAK D.S., ISKANDAROV R.

*Kyiv National University of Technologies and Design*

**Purpose.** Finding the influence of nature, structure and content of dispersed and fibrous fillers on the conductivity of hybrid polymer composites (HPC) based polyvinyl chloride (PVC).

**Methodology.** Composite sample obtained by compounding in two stages: 1) mixing the components in the high-speed mixer; 2) heated in a molding form. To assess the properties of obtained composites the following methods have been used: volt-ampereometric measurements of volume resistance.

**Findings.** Obtained HPC composites has flexible and adjustable conductive properties. Established that the conductivity depends on the content, fiber filler. It was established that the combination of the fibrous filler powder fillers eliminates the drawbacks caused by anisotropy fiberfill filling only when fiber, which was confirmed by electro tests.

**Originality.** A new way of varying the conductive and other performance properties by creating HPC based on PVC.

**Practical value.** HPC obtained with adjustable conductive properties can be used for antistatic, screening materials from electromagnetic radiation, as elements of networks of low voltage current.

**Keywords:** hybrid polymer composites, fiber filler, particulate filler, polyvinyl chloride, conductivity.