



УДК 678.8

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА**

С.А. Ларионов

И.С. Деев

кандидат технических наук

Г.Н. Петрова

кандидат технических наук

Э.Я. Бейдер

кандидат технических наук

Сентябрь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№9, 2013 г.

С.А. Ларионов, И.С. Деев, Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучено влияние отечественных углеродных нанотрубок (УНТ) и технического углерода на технологические, механические, электрофизические свойства и структуру полиэтилена. Совмещение полимера и углеродных наполнителей производилось по расплавной технологии на двухшнековом лабораторном экструдере. Результатом работы явилось создание композиции с улучшенным балансом физико-механических и электрофизических свойств.

Ключевые слова: *нанокомпозит, углеродные нанотрубки, технический углерод, полиэтилен, порог перколяции, электрическая проводимость, статическое электричество, механические свойства, электронно-микроскопические исследования.*

S.A. Larionov, I.S. Deev, G.N. Petrova, E.Y. Beider

EFFECT OF CARBON FILLERS ON THE ELECTRICAL, MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE

This article examines the influence of carbon nanotubes (CNTs) and carbon black on the electrical, mechanical, technological and structure of polyethylene. The combination of polymer and carbon fillers produced by melt technology in a twin-screw laboratory. The result was the creation of a composition with a better balance of mechanical and electrical properties.

Key words: *nanocomposites, carbon nanotubes, carbon black, polyethylene, the percolation threshold, the electrical conductivity, static electricity, mechanical properties, scanning electron microscope research.*

В последние годы в авиационной промышленности все большее применение находят термопластичные материалы и композиции на их основе [1, 2]. Такие материалы обладают высоким уровнем эксплуатационных свойств, технологичны, перерабатываются в изделия экологически чистыми высокопроизводительными способами литья под давлением, экструзией, пневмо- и вакуумформованием и др.

Однако вследствие низкой электропроводности существует опасность возникновения в процессе эксплуатации на изготовленных из них изделиях статического электричества. Статическое электричество повышает риск возникновения пожаров и может явиться причиной нарушения работы электронного оборудования.

Создание полимеров и композитов с улучшенными функциональными свойствами является одной из актуальных и важных задач, входящих в приоритетные стратегические направления развития материалов и технологий их переработки, разработанных в ВИАМ [3]. Ее решение открывает новые области применения полимерных и композиционных материалов в современной технике – это создание функциональных материалов (снятие электростатических зарядов, электростатическое окрашивание, защита от электромагнитного излучения, молниезащита, гибкие контакты), интеллектуальных конструкций, современных сенсоров и актюаторов.

В институте активно ведутся работы по созданию полимерных материалов с требуемым уровнем свойств путем их модификации:

- химической – введением определенных групп при синтезе;
- физической – введением антипиренов, наполнителей, специальных добавок и др. [4–6].

Большое внимание уделяется исследованиям по разработке нанокompозитов на основе термопластичных материалов и изучению влияния наночастиц на их структуру и свойства, в том числе электрофизические [7, 8].

Проблема электрической проводимости композиций на основе электропроводящих и непроводящих материалов широко исследуется за рубежом – проведены многочисленные исследования и опубликовано большое количество работ по данному направлению.

Известно, что задача повышения электропроводимости полимерных термопластичных материалов решается путем введения в рецептуру проводящих наполнителей, таких как сажа, технический углерод, углеродное волокно, металлическое волокно (из нержавеющей стали), а также углеродные нанотрубки.

Для обеспечения приемлемого уровня проводимости в композите, содержание этих наполнителей должно быть от 20 до 50% (по массе) [9–11]. Однако материал с таким количеством наполнителя имеет низкие механические свойства и высокую плотность. Введение УНТ в полимер позволяет минимизировать вышеуказанные проблемы благодаря уникальности свойств нанотрубок – большого соотношения линейных размеров и отличных электропроводящих свойств.

Большое влияние на электропроводимость и другие электрофизические свойства полимерных КМ оказывают контактные явления на границе «наполнитель–полимер». Образование проводящих путей в двухфазной системе зависит от способности частиц электропроводящей фазы образовывать хороший электрический контакт при их соприкосновении или сближении. Учитывая огромное число контактов между частицами, любые изменения в свойствах контакта оказывают сильное влияние на электропроводность материала.

В работе [12] предложен расчет сопротивления скомпактированных частиц углерода с помощью простой модели, где условно принято, что основное влияние на свойства контактов между частицами оказывает сжатие в точках контакта.

Для расчета контактного сопротивления используется выражение $\rho\pi/a$, где a – радиус круглого пятна контакта между сферическими частицами, величина которого намного меньше радиуса этих сфер; ρ – удельное сопротивление частиц материала.

Учитывая влияние упругих и пластических деформаций под действием сжимающих напряжений на величину a , можно количественно оценить зависимость сопротивления скомпактированных частиц от давления.

Эта модель применима также к композитам с высокой концентрацией частиц, контакты между которыми образуют проводящие пути в материале. В случаях, когда доминирует контактное сопротивление, сферические частицы оказываются неэффективными, так как с точки зрения электропроводимости большая часть материала сфер не включена в проводящие пути (рис. 1).

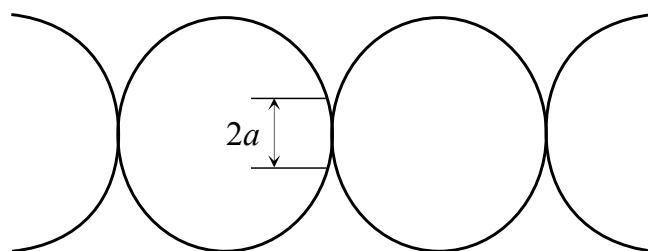


Рисунок 1. Модель контактов между сферическими частицами

Таким образом, доля не участвующего в проводящих путях материала возрастает с увеличением диаметра сферы. Частицы удлиненной формы – например, в виде иголок, волокон и даже чешуек – намного более эффективны в этом отношении. Более высокое отношение поверхности к объему для таких частиц приводит к увеличению вероятности контактов между частицами при меньшей концентрации и, соответственно, к снижению порога перколяции (создание непрерывного проводящего контура в полимерной матрице).

Кроме того, волокнистые наполнители, такие как углеродные волокна, повышают и механические свойства композита.

Практически все попытки объяснения зависимости уровня электропроводимости основаны на теории перколяции, первоначально предложенной в качестве модели проникновения жидкости через пористую среду.

В теории перколяции среда представляется в виде набора случайно распределенных узлов, в которые может перетекать жидкость. Плотность узлов определяет вероятность образования непрерывных цепочек из контактирующих узлов, что позволяет жидкости протекать сквозь образец материала. По аналогии теория применима также для описания протекания тока в полимерной матрице, содержащей электропроводящие частицы.

Следовательно, объемная доля электропроводящего наполнителя определяет вероятность контакта между его частицами и образования проводящих путей в материале. Согласно теории перколяции электропроводимость при постоянном токе зависит от объемной доли электропроводящего наполнителя.

На рис. 2 представлены значения порога перколяции для различных полимерных нанокомпозитов: углеродные нанотрубки и ПА – полиамид или ПАНи – полианилин, ПК – поликарбонат, ПЭ – полиэтилен, ПИ – полиимид, ПММА – полиметилметакрилат, ПП – полипропилен, ПС – полистирол, ПУ – полиуретан, ПВА – поливинилацетат, ЭС – эпоксидная смола [13].

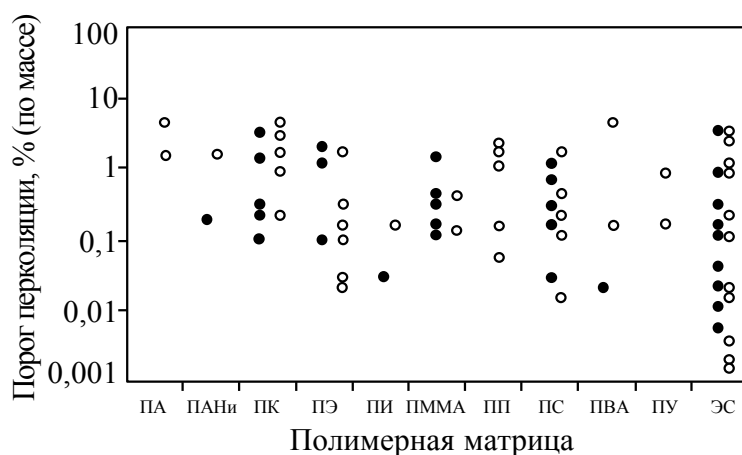


Рисунок 2. Порог перколяции для нанокомпозитов на основе УНТ (● – ОУНТ; ○ – МУНТ)

Для большинства полимерных матриц улучшение проводящих свойств наблюдается при содержании УНТ менее 5% (по массе). Тем не менее нет однозначного мнения о величине порога перколяции композитов с УНТ.

Теория перколяции не в состоянии точно предсказывать значения порога перколяции в реальных композитах, так как в этом случае начинает играть роль

множество различных факторов, например, форма и размер частиц наполнителя, их распределение и агломерация и т. д. [12].

Существует множество публикаций, в которых сообщается, что исследователи получали композиции с высокой электрической проводимостью, варьируя типом УНТ и полимерной матрицы, способами и режимами переработки, модифицируя поверхность УНТ (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение композиций на основе УНТ и полимерных матриц [14–22]

Полимер	Наполнитель	Содержание УНТ, % (по массе)	Соотношение диаметра к длине, d/l	Проводимость, См/м
ПА-6	МУНТ	4	<1000	$3 \cdot 10^{-2}$
ПС	ОУНТ	10	–	0,1
ПС	МУНТ	15	1000	10^{-4}
ПЭВП	ОУНТ	6	–	0,5
ПЭНП	МУНТ	3	100	$5 \cdot 10^{-6}$
ПЭТ	ОУНТ	2	1000	10^{-4}
ПП	МУНТ	9	–	2
ПП	МУНТ	5	1000	0,2
ПП	МУНТ	10	–	0,5

Методика эксперимента

Для изучения влияния углеродных нанотрубок на структуру и свойства термопластичного полимера были изготовлены нанокомпозиты с различным содержанием технического углерода и УНТ. Композиты получали по расплавной технологии смешением полиэтилена низкой плотности с коаксиальными многослойными углеродными нанотрубками и техническим углеродом.

Углеродные нанотрубки отечественного производства характеризуются наружным диаметром 8–15 нм и длиной >2 мкм. Число слоев одной трубки составляет 6–10. Удельная геометрическая поверхность: 300–320 м²/г.

Смешение предварительно опудренных углеродными нанотрубками или техническим углеродом гранул полиэтилена осуществлялось на двухшнековом лабораторном экструдере.

Исследования микроструктуры

Для электронно-микроскопических исследований были изготовлены образцы исходного и наномодифицированного полиэтилена в виде тонких пленок. Полученные пленки приклеивали к специальным держателям с помощью электропроводящего клея и

высушивали при комнатной температуре на воздухе. Затем поверхность исследуемых образцов для выявления их тонкого рельефа подвергали ионно-плазменному травлению на установке Ion Sputter JFC-1100 фирмы «Jeol» (Япония). После этого на исследуемые образцы наносили тонкий (толщиной 5–10 нм) слой золота в вакуумной установке FINE COAT JFC-1100 фирмы «Jeol» (Япония).

Для исследования микроструктуры образцов полиэтилена применяли сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения JSM-840 фирмы «Jeol» (Япония). Исследования проводили во вторичных электронах (SEI) при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 15 мм при увеличениях до $\times 20000$. Полученные результаты проведенных исследований структуры исходного и наномодифицированного полиэтилена приведены на рис. 3.

Полученные результаты электронно-микроскопических исследований характеризуют различия в структурной организации образцов исходного и наномодифицированного полиэтилена. СЭМ-исследования поверхностей исследуемых образцов позволили обнаружить своеобразную структурную организацию. При экструзионном совмещении полиэтилена с УНТ последние тонко диспергируются и равномерно распределяются по всему объему ПЭ. Это приводит к увеличению вероятности контактов нанотрубок между собой и свидетельствует о существовании непрерывных токопроводящих структур.

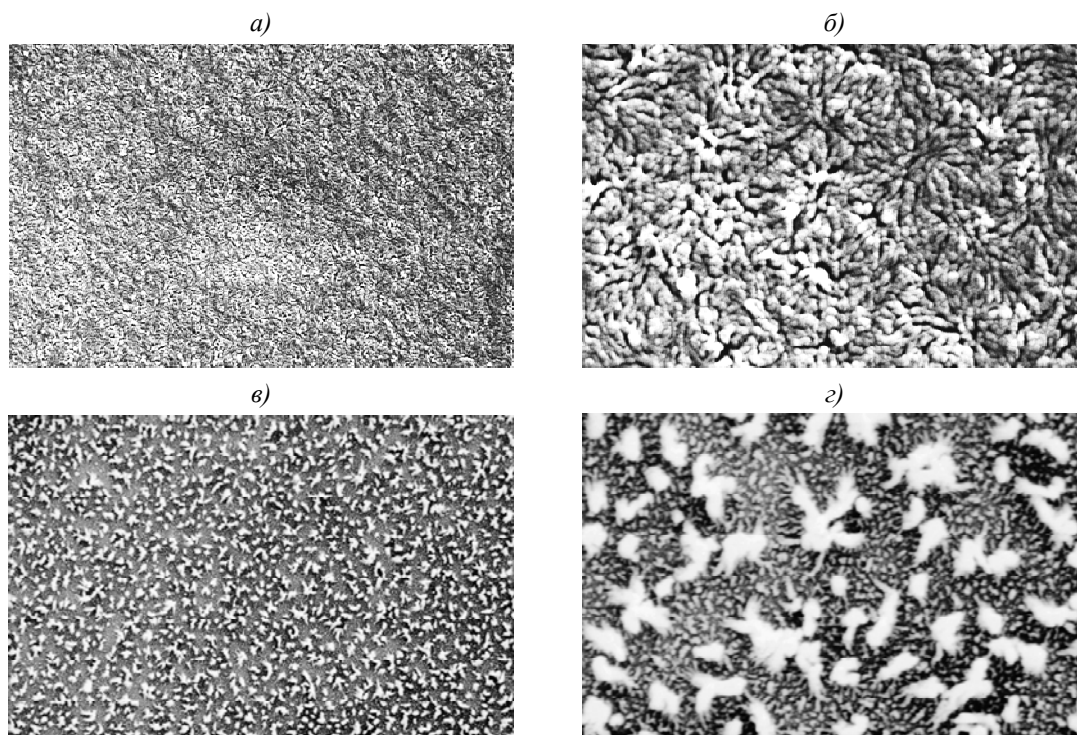


Рисунок 3. Микроструктура (а, в – $\times 2000$; б, г – $\times 10000$) поверхности образцов полиэтилена ПЭ-158:

а, б – в исходном состоянии;

в, г – модифицированного (8%) многослойными углеродными нанотрубками

Технологические свойства

С помощью капиллярного вискозиметра CEAST Rheo 2000 Single было исследовано влияние углеродных нанотрубок на вязкость расплава композиции при диаметре капилляра 1 мм и длине 20 мм. Установлено, что вязкость расплава композиций возрастает пропорционально содержанию углеродных нанотрубок (рис. 4).

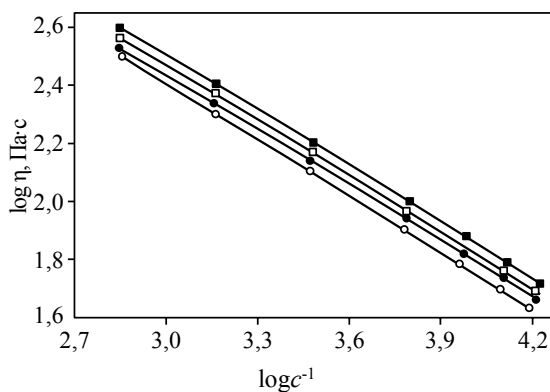


Рисунок 4. Зависимость вязкости расплава η композиций «ПЭ–углеродные нанотрубки» от содержания наполнителя ($\dot{\gamma}$ – скорость сдвига): 2 (●), 5 (□) и 8% УНТ (■) (○ – без наполнителя)

Механические свойства

Механические свойства композиций оценивались при испытании на растяжение образцов, полученных литьем под давлением на термопластавтомате, на разрывной машине (рис. 5).

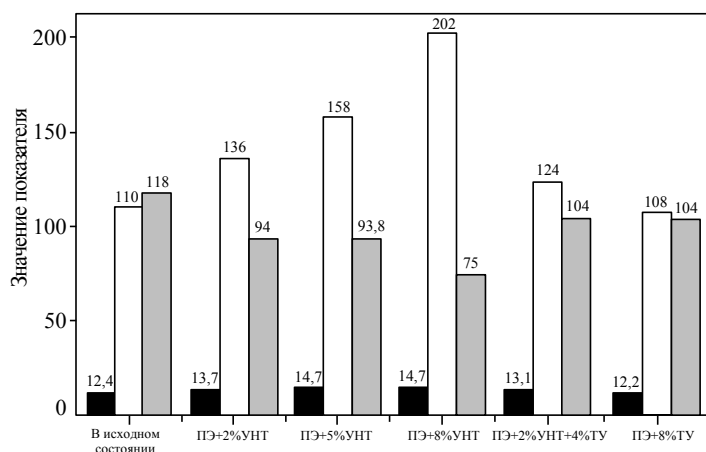


Рисунок 5. Зависимость механических свойств композиций на основе полиэтилена от вида и количества наполнителя: ■ – предел прочности при растяжении, МПа; □ – модуль упругости при растяжении, МПа; ■ – удлинение, %

Испытания образцов показали, что углеродные нанотрубки значительно – в ~2 раза (при 8% (по массе) содержании УНТ) повышают модуль упругости полиэтилена низкой плотности и на ~20% – прочность, однако при этом несколько ухудшаются деформационные свойства композитов. Введение в полиэтилен 8% (по

массе) технического углерода (ТУ) приводит к незначительному снижению прочностных и деформационных свойств относительно ненаполненного полимера. Вероятно, это связано с нарастанием дефектов, микропор на границе «полиэтилен–технический углерод».

Электрофизические свойства

Влияние углеродных нанотрубок и технического углерода на электрофизические свойства полиэтилена оценивалось по удельному поверхностному сопротивлению, тангенсу угла диэлектрических потерь и комплексной и мнимой частям диэлектрической проницаемости.

В табл. 2 представлены значения измеряемых величин.

Таблица 2

Влияние углеродных нанотрубок (УНТ) и технического углерода (ТУ) на электрофизические свойства полиэтилена

Композиция	ϵ'	ϵ''	Тангенс угла диэлектрических потерь	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом
ПЭ в исходном состоянии	2,2	0,011	0,001	$10^{15}-10^{16}$
ПЭ+8%ТУ	2,15	0,26	0,12	10^{14}
ПЭ+2%УНТ	6,84	2,99	0,4	$>10^7$
ПЭ+2%УНТ+4%ТУ	8,87	4,4	0,49	–
ПЭ+5%УНТ	9,35	4,06	0,43	10^5-10^6
ПЭ+8%УНТ	20,76	27,289	1,32	10^3-10^4

Следует заметить, что поскольку эти величины определяются с большой погрешностью, то их можно использовать только для сравнительной оценки при технических испытаниях. Причина этого состоит в том, что электрический ток проходит не только по поверхности, но и в объем образца, причем относительное влияние обеих компонент тока зависит от исследуемого образца. Ток, проходящий через объем образца, зависит от глубины проникновения электрического поля. На это, в свою очередь, влияет величина приложенного напряжения, а также форма и толщина образца, расстояние между электродами.

Совмещение термопластов и углеродных нанотрубок производится преимущественно по расплавной технологии на двухшнековых экструдерах. Достаточно высокая вязкость полимеров является преградой для достижения порога перколяции при малых концентрациях наполнителя, причем с введением большего количества нанотрубок вязкость возрастает, что еще больше затрудняет равномерное

распределение по объему. Кроме вязкости для создания материала с улучшенными электрическими свойствами важным параметром является размер и форма частиц. Вероятность контакта и образования непрерывной сетки взаимодействия при равном массовом содержании у нанотрубок выше, чем у технического углерода.

Причина увеличения электропроводимости композиции полиэтилена, содержащего 8% УНТ, заключается в равномерном распределении нанотрубок, обладающих большой удельной поверхностью. Для создания полимерных материалов с электропроводящими структурами определяющими факторами являются: характер распределения углеродных нанотрубок в полимере и склонность углеродных нанотрубок образовывать цепные структуры при соответствующей концентрации последних.

В результате проведенной работы создана электропроводящая композиция на основе полиэтилена и углеродных нанотрубок, отличительной особенностью которой является хорошая деформируемость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Литыевые термопластичные материалы /В сб.: 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 281–284.
2. Petrova G.N., Beider E.Ya. Construction materials based on reinforced thermoplastics – Chemistry and Materials Science //Russian Journal of General Chemistry. 2011. №5. P. 1001–1007.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
4. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Чеботарев В.П. и др. Регулирование свойств полисульфонов за счет модификации //Пластические массы. 2010. №12. С. 23–27.
5. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В. и др. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 20–25.
6. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н. и др. Термопластичные эластомеры для замены резин //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 302–308.
7. Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А., Битт В.В. и др. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства нанокомпозитов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 35–42.
8. Битт В.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Полимерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами: синтез, структура, свойства //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №8. С. 49–55.
9. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites //J. Mater. Sci. 2007. №42. P. 3408–3418.
10. Li J., Kim J.K., Sham M.L., Marom G. Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites //Compos. Sci. Technol. 2007. №67. P. 296–305.
11. Sham M.L., Li J., Ma P.C., Kim J.K. Cleaning and functionalization of polymer surfaces and nanoscale carbon fillers by UV/ozone treatment: a review //J. Compos. Mater. 2009. №43. P. 1537–1564.
12. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров: Пер с англ. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2008. 376 с.

13. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites //Compos. Sci. Technol. 2009. №69. P. 1486–1498.
14. Kodgire P.V., Bhattacharyya A.R., Bose S., Gupta N., Kulkarni A.R., Misra A. Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide6 matrix: an assessment through electrical conductivity //Chem. Phys. Lett. 2006. №432. P. 480–485.
15. Putschke P., Abdel-Goad M., Alig I., Dudkin S., Lellinger D. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites //Polymer. 2004. №45. P. 8863–8870.
16. Chen L., Pang X.J., Yu Z.L. Study on polycarbonate/multi-walled carbon nanotubes composite produced by melt processing //Mater. Sci. Eng., 2007. №457. P. 287–291.
17. Zhang Q.H., Rastogi S., Chen D.J., Lippits D., Lemstra P.J. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique //Carbon. 2006. №44. P. 778–785.
18. Zhao D., Lei Q., Qin C., Bai X. Melt process and performance of multi-walled carbon nanotubes reinforced LDPE composites //Pigment Resin Technol. 2006. №35. P. 341–345.
19. Agarwal U.S., Joseph R. Carbon nanotubes-reinforced PET nanocomposite by melt-compounding //J. Appl. Polym. Sci. 2007. №104. P. 3090–3095.
20. Tjong S.C., Liang G.D., Bao S.P. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold //Scripta Mater. 2007. №57. P. 461–464.
21. Seo M.K., Park S.J. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites //Chem. Phys. Lett. 2004. №395. P. 44–48.
22. Gorrasi G., Romeo V., Sannino D., Sarno M., Ciambelli P., Vittoria V., De Vivo B., Tucci V. Carbon nanotube induced structural and physical property transitions of syndiotactic polypropylene //Nanotechnology. 2007. №18. P. 1–11.