

Свойства эластичных электропроводящих композитов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена

Properties of elastic conductive composites based on syndiotactic 1,2-polybutadiene

А.Б. ГЛАЗЫРИН, М.И. АБДУЛЛИН

A.B. GLAZYRIN, M.I. ABDULLIN

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Ufa University of Science and Technology, Mocsow, Russia

glaab@inbox.ru

Изучены свойства пластифицированных электропроводящих полимерных материалов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, содержащего в качестве наполнителя наноразмерный углерод. Рассмотрено влияние содержания углеродного наполнителя и пластифицирующих добавок на свойства полимерных композитов: электропроводность, текучесть полимерного расплава, параметры стеклования и плавления, физико-механические характеристики.

Определены условия переработки электропроводящих полимерных композитов из расплава методами экструзии или 3D-печати. Получены образцы эластичных электропроводящих материалов, которые могут найти применение в качестве механосенсорных датчиков и элементов электрических схем.

Ключевые слова: синдиотактический 1,2-полибутадиен, технический углерод, пластификаторы, электропроводящие полимерные композиты

The properties of plasticized electrically conductive polymer materials based on syndiotactic 1,2-polybutadiene containing nanosized carbon as a filler have been studied. The influence of the content of carbon filler and plasticizing additives on the properties of polymer composites is considered: electrical conductivity, polymer melt fluidity, glass transition and melting parameters, physical and mechanical characteristics. The conditions for processing electrically conductive polymer compounds from the melt by extrusion or 3D printing were determined. Samples of elastic conductive materials have been obtained that can be used as mechanosensors and elements of electrical circuits.

Keywords: syndiotactic 1,2-polybutadiene, carbon black, plasticizers, conductive polymer composites

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-6-9

Датчики, функциональные механизмы, роботы – все эти устройства находят широкое применение в различных областях науки и техники. Большой практический интерес для использования в устройствах такого рода представляют эластичные токопроводящие полимерные материалы, содержащие эластомерную матрицу и проводящий углеродный наполнитель [1, 2]. Применение таких материалов позволяет создавать относительно дешевые и высокоточные датчики линейного перемещения, тензодатчики и другие функциональные устройства [3].

Одним из важных требований к таким материалам является возможность получения на их основе изделий различной конфигурации для последующей интеграции в функциональные механизмы и устройства [4–6]. Трехмерная (3D) печать является одним из удобных способов получения такого рода материалов и изделий.

Перспективным материалом для производства эластичных трехмерных прототипов являются термоэластопласты, которые сочетают высокие механические свойства с эластичностью и способностью легко перерабатываться в вязко-текучем состоянии [7]. Это позволяет применять их в различных технологиях переработки, основанных на формировании изделий из полимерных расплавов, в том числе в технологии трехмерного прототипирования FDM (Fused Deposition Modeling) [8].

К числу относительно новых промышленных термоэластопластов относится синдиотактический 1,2-полибутадиен (СПБ) [9]. Ранее была показана возможность получения на основе этого полимера, наполненного техническим углеродом, электропроводящих композиций для 3D-печати [10–12]. Однако введение углеродного наполнителя в полидиен сопровождается существенной потерей текучести полимерного расплава и уменьшением эластичности материала. Как следствие, такие электропроводящие композиты представляют собой жесткие и хрупкие материалы, непригодные для изготовления эластичных изделий.

Цель работы – изучение возможности получения эластичных электропроводящих полимерных материалов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена и последующего их использования в технологии трехмерного прототипирования.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных композиций был использован синдиотактический 1,2-полибутадиен (СПБ) производства ОАО «Ефремовский завод СК» (ТУ 38.303-02-72–2004) со следующими характеристиками: средняя молекулярная масса $M_w = 128 \cdot 10^3$, $M_n = 71.6 \cdot 10^3$, степень кристалличности 18%, температура плавления 46°C. В качестве наполнителя в составе полимерных композиций применялся наноразмерный технический углерод (техуглерод) марки Printex XE-2B (в форме порошка) (CAS 1333-86-4) производства Orion Engineered Carbons LLC. В составе полимерных композиций были использованы пластификаторы – ди-(2-этилгексил)фталат (ДОФ) (ГОСТ 8728–88) и продукт ПН-6 («Пластификатор нефтяной», ТУ 38.1011217–89, ЛУКОЙЛ).

Предварительное смешение композиций проводили в стальном лабораторном смесителе при комнатной температуре в течение 10 мин при скорости вращения мешалки 440 мин⁻¹. Полимерные композиты получали на лабораторном одношнековом экструдере HAAKE RheomEx 19/25 OS (Thermo Scientific, США) (диаметр шнека 19 мм, отношение $L/D = 25$, скорость вращения шнека 120 об/мин, температура в цилиндре 145 ± 5°C).

Для определения удельного объемного электрического сопротивления (ρ) полимерного материала были использованы цилиндрические филаменты длиной 20 ± 0,05 мм и диаметром 4 ± 0,04 мм, полученные экструзией. Измерение электрического сопротивления образцов осуществляли контактным способом (ГОСТ 20214–74) с относительной погрешностью ±0,5% с использованием мультиметра MastechMy 64 (Precision Mastech Enterprises Co., Ltd.,

Гонконг) с диапазоном измерений от 0,1 до 10^6 Ом. Удельную электрическую проводимость композитов (σ) рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 1/\rho \quad (1)$$

Физико-механические свойства полимерных материалов при растяжении определяли по ГОСТ 11262–2017 при 25°C на испытательной машине AGS-10kNX (Shimadzu, Япония) (образцы типа 1, скорость раздвижения зажимов: 1 мм/мин – при определении модуля упругости; 5 мм/мин – при определении других характеристик). Модуль упругости (E) композитов при растяжении определяли по деформационной кривой согласно ГОСТ 9550–81 (ISO 527) (интервал удлинений при определении модуля упругости от 0,06% до 0,26%). Использовали образцы, полученные прессовым методом на гидравлическом прессе AutoMH-NE (Carver, США) при 170°C, усилие прессования 1220 кгс. Измерение электрического сопротивления образцов проводили с применением микроконтроллера Atmega-8 (диапазон измерения от 0,1 до 10^9 Ом) с точностью $\pm 0,1\%$. Обработку результатов физико-механических испытаний выполняли с использованием метода МНК [13].

Температуры стеклования и плавления полимерных продуктов определяли с применением прибора DSC-1 (Mettler Toledo AG, Швейцария) в интервале от минус 60°C до плюс 120°C при первом нагреве при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха.

Показатель текучести расплава (ПТР) композитов определяли с использованием экструзионного пластометра ИИРТ-АМ (НПО «Химвтоматика», Россия) согласно ГОСТ 11645–2021 (ISO 1133) в интервале температур от 130°C до 170°C при нагрузке 98 Н (капилляр диаметром 2,095 мм, длиной 8 мм).

Обсуждение результатов

Введение наноразмерного техуглерода в состав СПБ сопровождается существенным изменением электрических свойств полимера. Если исходный полимерный продукт является типичным диэлектриком [$\sigma = 10^{-14}$ (Ом·м) $^{-1}$], то углеродсодержащие композиты обладают значительно более высокой электропроводностью – до значений σ порядка 10^{-1} (Ом·м) $^{-1}$ (рис. 1, кривая 1). Зависимость логарифма удельной электропроводности $\lg\sigma$ материала на основе СПБ от содержания нанотехуглерода имеет S-образный вид (рис. 1). Композит проявляет электропроводность ($\lg\sigma$ больше, чем -6 Ом·м $^{-1}$) уже при содержании в СПБ техуглерода в количестве 2,5 масс.ч. Увеличение количества углеродного наполнителя до 15 масс.ч. сопровождается ростом электропроводности материала до значения $\lg\sigma -0,6$ Ом·м $^{-1}$. Дальнейшее повышение содержания наполнителя практически не приводит к изменению электропроводности композита (рис. 1, кривая 1). По-видимому, при указанном содержании техуглерода в структуре СПБ-композита достигается порог перколяции (реализуется возможность переноса электронов), и дальнейшее увеличение количества токопроводящего наполнителя не приводит к заметному росту электропроводности.

Присутствие в составе угленаполненной СПБ-композиции (содержание техуглерода 15 масс.ч./100 масс.ч. СПБ) пластифицирующих добавок ДОФ или ПН-6 приводит к некоторому снижению электропроводности материала (рис. 1, кривые 2 и 3). Так, при использовании в угленаполненной СПБ-композиции ДОФ или ПН-6 в количестве 30 масс.ч. наблюдается уменьшение величины $\lg\sigma$ композита от $-0,6$ до $-1,0$ и $-1,3$ Ом·м $^{-1}$, соответственно. Следует отметить, что СПБ-компаунды, содержащие не менее 15 масс.ч. техуглерода, характеризуются электропроводностью выше 10^{-2} Ом·м $^{-1}$ (рис. 1), что делает их пригодными для использования в качестве электропроводящих материалов [14].

Использование ДОФ или ПН-6 в составе угленаполненных СПБ-композиций оказывает, наряду с некоторым изменением электрических свойств, существенное влияние на физико-химические и деформационно-прочностные характеристики электропроводящего полимерного материала.

Установлено, что введение указанных пластификаторов в состав СПБ-композиций с техуглеродом приводит к заметному снижению температуры стеклования (T_g) материала и смещению интервала его высокоэластического состояния в область более низких температур (табл. 1). Так, температура стеклования композита, содержащего 30 масс.ч. ПН-6, примерно на 18°C ниже T_g

исходного угленаполненного СПБ (табл. 1). Композиты, содержащие ПН-6, характеризуются более низкой T_g , чем полимерные продукты с ДОФ (табл. 1). Снижение температуры стеклования пластифицированного полимера по сравнению с непластифицированным (ΔT_g) характеризует эффективность действия пластификатора [15].

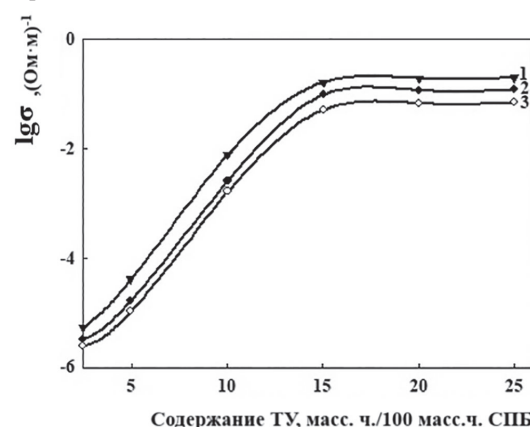


Рис. 1. Влияние содержания наноразмерного техуглерода (ТУ) на логарифм электропроводности $\lg\sigma$ полимерного материала на основе СПБ: 1 – без пластификатора; 2 – СПБ + 30 масс.ч. ДОФ; 3 – СПБ + 30 масс.ч. ПН-6.

Таким образом, ПН-6 и ДОФ оказывают заметное пластифицирующее действие на СПБ-композиции с наноразмерным углеродом, причем продукт ПН-6 как пластификатор более эффективен, чем ДОФ.

Таблица 1. Влияние содержания ДОФ и ПН-6 на параметры стеклования и плавления СПБ, содержащего 15 масс.ч. наноразмерного углерода.

Содержание пластификатора, масс.ч.	T_g , °C		$T_{пл}$, °C		$\Delta H_{пл}$, Дж/г	
	ПН-6	ДОФ	ПН-6	ДОФ	ПН-6	ДОФ
0	-18		46		1,88	
10	-29	-22	48	42	1,05	1,46
20	-32	-25	48	39	0,74	0,91
30	-36	-29	49	39	0,41	0,66
40	-37	-30	49	43	0,23	0,36

Следует отметить, что рассмотренные пластифицирующие агенты полностью совместимы с угленаполненным СПБ лишь до определенного их содержания в композиции: для ДОФ – порядка 30 масс.ч./100 масс.ч. СПБ, а для ПН-6 – не более 40 масс.ч. При более высоком содержании указанных добавок наблюдалось их частичное выпотевание на поверхность материала при хранении. Указанные количества пластифицирующих добавок следует считать максимально допустимыми для их применения в составе СПБ-композиций, содержащих наноразмерный углерод.

На термограммах угленаполненного СПБ-композита и исходного полимера, полученных методом ДСК, наблюдается эндотермический пик в области от 41°C до 56°C (табл. 1), обусловленный плавлением кристаллической фазы, присутствующей в структуре полимерных продуктов [9]. Введение в СПБ-композицию пластифицирующих добавок ДОФ или ПН-6 сопровождается снижением энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$) полимерной системы (табл. 1). Последнее следует связывать как с уменьшением относительного содержания полимера в композиции, так и с частичным разрушением кристаллической структуры СПБ при использовании пластифицирующих агентов, причем композиты с ДОФ характеризуются более высокими значениями $\Delta H_{пл}$ по сравнению с компаундами, содержащими продукт ПН-6.

С технологической точки зрения важно, что продукты ДОФ и ПН-6 оказывают существенное влияние на реологические свойства угленаполненного СПБ. Расплавы СПБ, содержащие техуглерод (15 масс.ч./100 масс.ч. СПБ), характеризуются низкой текучестью – ПТР менее 0,1 г/10 мин (150°C, 98 Н) (рис. 2). Это значительно затрудняет переработку таких компаундов методами экструзии или 3D-печати и требует нежелательного использования высоких температур. Введение в состав угленаполненных СПБ-композиций ДОФ или ПН-6 приводит к существенному повышению текучести

полимерного расплава (рис. 2). Следует отметить, что композиции с ДОФ отличаются заметно более высоким значением ПТР, чем композиции с ПН-6. Так, ПТР угленаполненного композита (техуглерод 15 масс.ч./100 масс.ч. СПБ), содержащего 30 масс.ч. ДОФ, составляет 3,4 г/10 мин, что в 2,2 раза выше, чем ПТР полимерной композиции с ПН-6 (рис. 2).

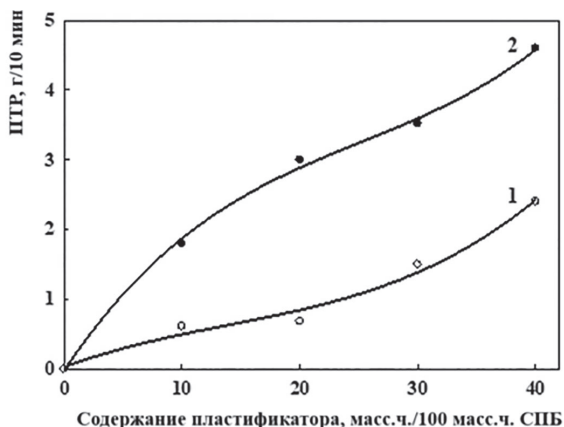


Рис. 2. Влияние содержания ПН-6 (1) и ДОФ (2) на ПТР СПБ-композиций, содержащих наноразмерный углерод (15 масс. ч.) при 150°C и нагрузке 98 Н.

Использование ДОФ и ПН-6 в составе угленаполненных СПБ-композиций позволяет осуществлять их переработку при относительно невысоких температурах от 140°C до 150°C. Композиты с содержанием ДОФ или ПН-6 более 10 масс.ч. характеризуются реологическими свойствами (ПТР более 0,5 г/10 мин), достаточными для их переработки методом 3D-принтинга с использованием технологии FDM или экструзионного метода [8, 16].

Изучение деформационно-прочностных характеристик полимерных образцов при одноосном растяжении показало, что угленаполненные композиты на основе СПБ представляют собой жесткие и достаточно прочные пластики. Так, композит с содержанием техуглерода 15 масс.ч. /100 масс.ч. СПБ характеризуется относительно высоким значением прочности при разрыве $\sigma_p = 14,6$ МПа и низким относительным удлинением при разрыве $\epsilon_p = 15\%$ (табл. 2). Введение в состав угленаполненных СПБ-композиций пластифицирующих добавок ДОФ или ПН-6 позволяет придать материалу эластические свойства, что важно с точки зрения практического применения полученных электропроводящих композитов.

Установлено, что при повышении содержания пластификаторов в композиции от 0 до 40 масс.ч. наблюдается практически линейное увеличение относительного удлинения при разрыве ϵ_p (табл. 2), что характеризует улучшение эластических свойств композитов. Обращает внимание, что для компаундов, содержащих продукт ПН-6, характерно существенно более высокое значение удлинения при разрыве, чем для материалов с ДОФ. Так, значение ϵ_p композиции с 30 масс.ч. ПН-6 в 11,7 и 2,4 раза выше, чем у исходной композиции и у композиции, содержащей такое же количество ДОФ, соответственно (табл. 2).

Использование ДОФ и ПН-6 в составе угленаполненного СПБ одновременно с улучшением деформационных свойств приводит к некоторому снижению прочности и модуля упругости полимерного материала (табл. 2). Прочность при разрыве σ_p СПБ-композиций, содержащих ДОФ и ПН-6, различается не столь существенно (табл. 2), но материалы с ДОФ имеют заметно более высокий (в 1,4–2,3 раза) модуль упругости при растяжении E (табл. 2) и способность к деформации – значение ϵ_p достигает от 175% до 210% (табл. 2).

Таблица 2. Физико-механические свойства угленаполненных СПБ-композиций, содержащих ДОФ и ПН-6*.

Содержание пластификатора, масс.ч.	ДОФ			ПН-6		
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , кПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , кПа
0	14,6 ± 1	15 ± 1	973 ± 2	14,6 ± 1	15 ± 1	973 ± 2
10	7,9 ± 0,6	33 ± 2	392 ± 3	7,9 ± 0,3	53 ± 3	225 ± 2
20	6,0 ± 0,7	52 ± 4	234 ± 2	4,9 ± 0,4	93 ± 1	101 ± 1
30	4,0 ± 0,3	71 ± 3	83 ± 4	3,9 ± 0,2	175 ± 5	46 ± 1
40	3,1 ± 1	106 ± 5	51 ± 2	2,3 ± 0,1	210 ± 9	37 ± 2

* содержание нанотрубок 15 масс.ч. /100 масс.ч. СПБ.

Вместе с тем, следует отметить, что СПБ-композиты с содержанием ПН-6 и ДОФ более 40 масс.ч. обладают относительно низкой прочностью и проявляют при растяжении значительные пластические деформации, поэтому не могут быть рекомендованы для практического применения.

Следует отметить, что образцы СПБ-композитов с содержанием пластификатора от 20 до 30 масс.ч. проявляют при растяжении на величину до 50% полностью обратимые деформации, т.е. обладают выраженными эластическими свойствами. Последнее важно с точки зрения возможности применения полученных электропроводящих композитов в качестве элементов электронных устройств, работа которых связана с многократными деформациями, например, в качестве датчиков перемещения.

Таким образом, в зависимости от типа пластификатора, использованного в составе композита (ДОФ и ПН-6), и его содержания в компаунде, могут быть получены электропроводящие СПБ-материалы, различающиеся комплексом физико-механических свойств.

Выводы

1. Разработаны эластичные полимерные материалы на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, наноразмерного технического углерода марки Printex XE-2В и пластификаторов ДОФ и ПН-6, обладающие электропроводностью до 10^{-1} (Ом·м) $^{-1}$.
2. Угленаполненные СПБ-композиты с содержанием пластификаторов ДОФ и ПН-6 от 10 до 30 масс.ч. обладают реологическими свойствами (ПТР более 0,5 г/10 мин), позволяющими перерабатывать их методом 3D-печати с использованием технологии FDM или экструзии.
3. Электропроводящие СПБ-композиты, содержащие ПН-6, характеризуются заметно более высокой растяжимостью (ϵ_p до 175%) и более низким модулем упругости (E до 46 кПа) по сравнению с компаундами на основе ДОФ. Используя пластификаторы ДОФ и ПН-6 и варьируя их содержание в композите (от 10 до 30 масс.ч.), можно получать электропроводящие СПБ-материалы с широким набором физико-механических характеристик.
4. Сочетание эластичности и электропроводимости композитов с возможностью переработки методом 3D-печати создает перспективы практического применения разработанных СПБ-материалов для получения механосенсорных элементов, использования в различных электрических схемах и устройствах, в электронике и робототехнике.

Литература

1. Yamada T., Hayamizu Y., Yamamoto Y., Yomogida Y., Izadi-Najafabadi A., Futaba D. N., Hata K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection // *Nature Nanotechnology*. 2011. V. 6, N5. P. 296–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.36>.
2. Lu N., Lu C., Yang S., Rogers J. Highly sensitive skin-mountable strain gauges based entirely on elastomers // *Advanced Functional Materials*. 2012. V. 22, N19. P. 4044–4050. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200498>.
3. Клокова Н.П. Тензорезисторы: Теория, методики расчета, разработки. М.: Машиностроение, 1990. 224 с. ISBN: 5-217-00990-X.
4. Ilievski F., Mazzeo A.D., Shepherd R.F., Chen X., Whitesides G.M. Soft Robotics for chemists // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. V. 50, N8. P. 1890–1895. <https://doi.org/10.1002/anie.201006464>.
5. Bauer S., Bauer-Gogonea S., Graz I., Kaltenbrunner M., Keplinger C., Schwödiauer R. 25th Anniversary article: a soft future: from robots and sensor skin to energy harvesters // *Advanced Materials*. 2013. V. 26, N1. P. 149–162. <https://doi.org/10.1002/adma.201303349>.

6. Rus D.L., Tolley M. Design, fabrication and control of soft robots // Nature. 2015. V. 521, N 7553, P. 467–475. <https://doi.org/10.1038/nature14543>.
7. Моисеев В.В. Термоэластопласты. М.: Химия. 1985. 183 с.
8. Evans B. Practical 3D printers: The science and art of 3d printing. NY: Apress. 2016. 332 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4302-4393-9>.
9. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинец О.С. Синдиотактический 1,2-полибутадиен: свойства и модификация // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14, №3(1). С. 1133–1140.
10. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Басыров А.А., Колтаев Н.В., Кокшарова Ю.А. Электропроводящие полимерные материалы для 3D-печати // Вестник Башкирского университета. 2016. Т. 21, №1. С. 81–85. EDN: XHORCV.
11. Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Басыров А.А., Гадеев А.С., Николаева А.А., Нургалеев И.И. Электропроводящие полимерные материалы на основе стирол-бутадиен-стирола // Доклады Башкирского университета. 2016. Т. 1, №4. С. 670–674. EDN: ZULCGZ.
12. Глазырин А.Б., Басыров А.А., Колтаев Н.В., Колтаев Н.В., Нургалеев И.И., Николаева А.А. Электрические свойства угленасыщенных полимерных материалов для 3D печати // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2017. №1. С. 51–56. EDN: UZIJMO.
13. Гайдышев И. П. Анализ и обработка данных. Специальный справочник. СПб.: Питер. 2001. 750 с. ISBN 5-318-00220-X.
14. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров / пер. с английского под ред. ред. В.Г. Шевченко. М: Физматлит, 2008. 377 с. ISBN: 978-5-9221-0893-5.
15. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. – 573 с. ISBN 978-589-176-437-8.
16. Патент №158013U1 Российская Федерация, МПК В29С 41/36 (2006.01). Устройство для изготовления трехмерных прототипов с переменными механическими свойствами: №2015114705/05: заявл. 20.04.2015: опубл. 20.12.2015 / Абдуллин М.И., Басыров А.А., Колтаев Н.В., Нагаев Р.Р., Николаев С.Н., Кокшарова Ю.А.; заявитель БГУ.