

Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами

Polymer composite materials with electrically conductive and antistatic properties

М.Д. РАГУШИНА, К.А. ЕВСЕЕВА, Е.В. КАЛУГИНА, О.Б. УШАКОВА

M.D. RAGUSHINA, K.A. EVSEEVA, E.V. KALUGINA, O.B. USHAKOVA

ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», г. Москва, Россия

POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

Kalugina@polyplastic.ru

В работе исследовано влияние специальных марок сажи и углеродных одностенных нанотрубок на электрофизические, физико-механические и реологические свойства полимерного композиционного материала на основе ПЭ.

Ключевые слова: электропроводные композиции, антистатики, полимерные композиционные материалы

The influence of special brands of carbon black and carbon single-wall nanotubes on the electrophysical, physico-mechanical and rheological properties of a PE-based polymer composite material is investigated.

Keywords: electrically conductive formulations, antistatic agents, polymer composite materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9

Благодаря легкости монтажа и устойчивости к большинству химических сред, применение полимерных трубопроводов для транспортировки агрессивных жидкостей является перспективным направлением. Однако эксплуатация полимерного трубопровода может приводить к возгоранию транспортируемой среды из-за возникновения искрового разряда вследствие разделения двойного электрического слоя и стремления каждой из контактирующих поверхностей сохранить свой заряд [1]. Для исключения возникновения подобных явлений необходимо обеспечить отвод электростатических зарядов путем увеличения проводимости, например, использовать трубопровод со специальным токопроводящим слоем или обработать антистатиком поверхность, которая контактирует с транспортируемой средой.

Абсолютное большинство полимерных материалов являются диэлектриками, а для увеличения электропроводности в полимерную матрицу вводят дисперсные электропроводящие наполнители, волокна или антистатические поверхностно-активные добавки. Электропроводность дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) определяется формированием пространственной структуры, образованной из контактирующих частиц наполнителя. Однако для получения технологичного композита с высоким значением токопроводимости в полимерную матрицу необходимо вводить значительное количество наполнителя, что может негативно повлиять на механические свойства готовых изделий. Для обеспечения антистатических свойств также вводят добавки, которые оказывают пластифицирующее действие на материал и имеют достаточно низкое электрическое сопротивление, чтобы обеспечить быстрое стекание заряда, сохраняя электроизоляционные свойства.

Выбор материала для конкретного применения зависит от возможности достичь компромисса между рядом различных требований, например, к механическим показателям, с сохранением определенного уровня электрической проводимости, легкости переработки, пожаробезопасности и стоимости.

Под электрическими свойствами понимают совокупность параметров, характеризующих поведение полимеров в электромагнитном поле. На практике используют такие параметры как диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электрическая прочность, дугостойкость, трекинговая стойкость и электрическая проводимость (величина, обратная электрическому сопротивлению). В данной работе электрические свойства полученных композиций оценивали по показателям: удельное поверхностное (ρ_s) и удель-

ное объемное (ρ_v) электрическое сопротивление в соответствии с ГОСТ 6433.2. Измерения сопротивления проводили методом измерения токов, проходящих через образец (для ρ_v) или по поверхности образца (для ρ_s) при приложении к нему электрического поля с постоянным напряжением. Величина поверхностной проводимости зависит от влажности на поверхности анализируемого материала (вода отличается значительной электропроводностью): достаточно тонкого слоя влаги на поверхности анализируемого образца, чтобы было обнаружено увеличение электропроводности. Однако поскольку абсорбция влаги является характеристикой конкретного материала, поверхностную электропроводность рассматривают как свойство самого диэлектрика [2].

Все твердые материалы по величине удельного объемного сопротивления условно разделяют на три группы: проводники, полупроводники и диэлектрики (рис. 1).



Рис. 1. Классификация твердых материалов по величине удельного объемного сопротивления.

Факторами, влияющими на электропроводность полимерных композиционных материалов, являются природа и характер распределения электропроводящих частиц наполнителя в системе, т.к. электропроводность дисперснонаполненных ПКМ обеспечивается формированием пространственной структуры контактирующими частицами наполнителя [3].

Наиболее широкое применение для достижения совокупности оптимальных значений электрической проводимости и механической прочности получили различные типы саж (печная или менее эффективная ацетиленовая), которые уже при введении 20–35% масс. образуют электропроводящую структуру, однако как наполнитель технический углерод имеет ряд недостатков. Например, сажи (технический углерод) способны адсорбировать кислород, что приводит к ухудшению структурности. Сажи различаются по удельной поверхности и диаметру частиц. Способность сажи образовывать вторичные агрегаты, структурность сажи определяют по величине

Таблица 1. Свойства специальных марок технического углерода OMCARB (Омск Карбон Групп).

Контролируемый параметр	Ед. измерения	CH210	C140	CH85
Зольность	%	0,14	0,3	0,33
Абсорбция йода	г/кг	267,6	346,5	83
Абсорбция дибутилфталата	мл/100 г	174	–	–
Потери массы при нагревании до 125°C	%	1,3	0,8	0,2
Остаток на сите с ячейками 45 мкм	ppm	471	24	3
Площадь поверхности по многоточечной адсорбции азота (NSA)	м ² /г	254,4	317,8	73,3
Остаток на сите с ячейками 500 мкм	ppm	0	0	0
Содержание серы	%	0,68	0,63	0,49
Значение pH	ед.	2,78	3,72	9,28
Массовая доля мелких частиц (пыли) в упакованном виде	%	1,9	3,5	4,1
Прочность отдельных гранул средняя	сН	–	16,8	25,8
Прочность отдельных гранул максимальная	сН	–	44,7	49,4

Таблица 2. Выпускная форма добавок, рекомендуемые дозировки и ожидаемый уровень электрических свойств ПКМ.

Наименование	Форма	Ожидаемые значения		Рекомендуемая концентрация
		ρ_v , Ом·см	ρ_s , Ом	
Pre-Elek PE 1296 (концентрат)	гранулы	< 10 ³	< 10 ⁵	50%
Pre-Elek TR 11820 (композиция)	гранулы	< 10 ⁴	< 10 ⁵	100%
Баско ПН-Ф/02 (композиция)	гранулы	< 10 ⁵	< 10 ⁸	100%
OMCARB CH210 TY	порошок	< 10 ⁴	< 10 ⁵	20%
OMCARB CH85 TY	порошок	< 10 ⁴	< 10 ⁵	20%
OMCARB C140 TY	порошок	< 10 ⁴	< 10 ⁵	20%
TUBALL Matrix 801	нанотрубки	< 10 ³	-	5%
IONPHASE RSTAT2-PL	гранулы	7·10 ⁵	-	35%
IONPHASE FSTAT2-PL	гранулы	5·10 ⁵	-	35%
IONPHASE PE0108M-PL	гранулы	1·10 ⁶	-	35%

адсорбции дибутилфталата [4–7]. В таблице 1 представлены свойства специальных марок технического углерода (ТУ), рекомендованных для изготовления электропроводных композиций.

Авторами [8] было доказано, что введение в полимеры сажи с большой удельной поверхностью, высокой пористостью, малым размером частиц и высокой структурностью позволяет получить электропроводные полимерные композиции с относительно невысоким содержанием ТУ.

Учитывая тот факт, что эффективный электропроводящий наполнитель должен быть распределен в матрице полимера в виде непрерывной фазы, очевидно, что наиболее подходящими являются частицы, имеющие фибриллярную форму, например, тонкие металлические, углеродные волокна или нанотрубки. Волокна обладают высоким структурным фактором, что позволяет сохранить прочностные свойства полимерной матрицы. В 1994 году были впервые получены одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), большое внимание к которым связано с мнением, что тонкие нанотрубки проявляют уникальные электрофизические свойства при сверхмалой концентрации. В связи с отсутствием достаточного объема информации о влиянии такого типа трубок на электрофизические характеристики ПКМ, используемых для производства труб, было принято решение оценить электрофизические, теплофизические и физико-механические свойства композиций на основе ПЭ трубной марки и концентрата одностенных нанотрубок OCSIAL (температура размягчения 96°C, вязкость расплава при 140°C 95 сП). В эксперименте протестировали концентрат TUBALL Matrix 801, рекомендованный производителем для ПЭ и ПП. По информации производителя, это уникальный материал, который обеспечивает электрическую проводимость 10⁶ Ом·см при сверхмалой концентрации (около 3% масс.), практически не влияет на механические и реологические свойства полимерной матрицы.

В качестве эталонных электропроводных композиций были выбраны ПКМ Pre-Elek TR 11820 (PREMIX) и Баско ПН-Ф/02 (Барс-2), предназначенные для изготовления токопроводящих полимерных изделий, а также суперконцентрат Pre-Elek PE 1296.

Исходя из того, что на электропроводность композиций влияет как качество наполнителя, так и свойства полимерной матрицы (реологические свойства, смачиваемость и степень кристалличности), для получения ПКМ были выбраны три крупнотоннажные марки полиэтиленов, различающиеся вязкостью расплава: труб-

ная марка ПЭ 63 марки 273-83 с ПТР (190°C, 5 кг) 0,4 г/10 мин. и две марки линейного ПЭНП с ПТР (190°C, 2,16 кг) 1,8 г/10 мин. (ЛПЭНП-1) и ПТР (190°C, 2,16 кг) 2,7 г/10 мин. (ЛПЭНП-2).

В качестве электропроводящих наполнителей были испытаны сажи производства Омск Карбон Групп (таблица 1) и 10% концентрат нанотрубок TUBALL Matrix 801 (OCSiAl). В качестве эталонных электропроводящих ПКМ – Баско ПН-Ф/02 и Pre-Elek TR 11820 и суперконцентрат Pre-Elek PE 1296.

Для сравнения протестировали антистатики постоянного действия фирмы Croda: IONPHASE RSTAT2-PL, IONPHASE FSTAT2-PL, IONPHASE PE0108M-PL.

Рекомендуемые концентрации введения добавок, указанные производителями, и ожидаемые при этом значения удельного поверхностного и объемного электрического сопротивления всех исследуемых композиций приведены в таблице 2.

Получение электропроводящих композиций осуществляли методом компаундирования предварительно смешанных компонентов, с учетом концентраций электропроводящих наполнителей, рекомендуемых производителями (таблица 2).

Оценку электрического сопротивления композиций проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2 на стандартных образцах размером 50×50×(1–2) мм, полученных методом прессования. Давление прессования (на цилиндре) 150 бар, температура прессования 160°C, время преднагрева/прессования/охлаждения 5/5/5 мин.

Учитывая, что поверхностная электропроводность зависит от влажности на поверхности анализируемого материала, с помощью галогенного влагоанализатора HR83 Mettler Toledo при 105°C и кулонометрического титратора DL32 Mettler Toledo по методу К. Фишера при 200°C измеряли уровень содержания летучих и влаги в образцах.

Содержание технического углерода в готовых композициях оценивали по ГОСТ IEC 60811-4-1-2011, TGA Q50 TA Instruments.

Значения характеристических температур и энтальпии плавления исследуемых материалов оценивали методом ДСК на приборе DSC 6000 Perkin Elmer согласно ГОСТ Р 56724.

Стойкость образцов к термоокислительной деструкции определяли через время окислительной индукции (ВОИ), полученное на Pyris 6 DSC Perkin Elmer по ГОСТ Р 56756-2015 при температуре 210°C для возможности сравнительного анализа.

ПТР оценивали на ручном пластометре MFI-9 Lloyd Instruments в соответствии с ГОСТ 11645.

Определение прочностных характеристик – предела прочности, модуля упругости и относительного удлинения при разрыве – проводили на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z050 согласно ГОСТ 11262-2017 при 23°C на образцах «лопатка тип 1», подготовленных механической обработкой.

Результаты определения удельного объемного и поверхностного сопротивления исследуемых композиций представлены в таблице 3.

Результаты испытаний показывают, что получить токопроводящие композиции удастся только при использовании в качестве наполнителя электропроводной сажи в концентрации 15–20% масс. Уровень электропроводности по величинам объемного и поверхностного электрического сопротивления в ПКМ с добавками отечественных марок ТУ (20% масс.) сопоставим с рецептурами ПКМ с добавками 15–20% масс. сажи Pre-Elek. Также наблюдается типичное влияние добавки ТУ на физико-механические свойства: повышаются прочностные характеристики (модуль упругости и предел текучести при растяжении), снижается показатель относительного удлинения при разрыве.

Так, например, при введении сажи СН85, С140 и СН210 производитель указывает, что величина удельного объемного электрического сопротивления при содержании 20% масс. ТУ в ПЭВП составит менее 10^6 Ом·см, что подтверждается полученными результатами ($6,8 \cdot 10^3$, $2,6 \cdot 10^4$ и $2,7 \cdot 10^4$ соответственно).

Введение концентрата одностенных углеродных нанотрубок TUBALL Matrix 801 не приводит к снижению электрического сопротивления ПЭ (10^{14} – 10^{15} Ом·см) до уровня антистатического материала (10^5 – 10^{11} Ом·см) и тем более материала, проводящего электричество ($<10^4$ Ом·см). Для проверки предположения о том, что причиной отсутствия эффекта повышения электропроводности при введении УНТ является недостаточное диспергирование нанотрубок в высоковязком расплаве ПЭВП (ПТР_{190°C}, 5 кг = 0,4 г/10 мин.), была изготовлена композиция Matrix 801 в более текучей марке ПЭ (ПТР_{190°C}, 5,0 кг = 2,0 г/10 мин.). Однако введение УНТ в ПЭ с более низкой вязкостью также не привело к увеличению проводимости ПКМ.

Проведенные исследования показали, что использование УНТ в качестве замены традиционных наполнителей, применяемых с целью придания электропроводности или антистатических свойств полиэтиленам трубных марок, нецелесообразно. Это может быть связано с рядом причин: порошок УНТ, используемый в качестве наполнителя, может содержать до 40% масс. различных примесей (углеродные наночастицы, стеклообразный углерод), что непосредственно влияет на выстраивание токопроводящих цепочек в композиционном материале [13–14], несмотря на то, что УНТ имеют гладкую, лишенную локальных пустот поверхность для контакта с полимером и его адсорбции (в отличие от микроволокон); неровности поверхности УНТ приводят к сильному влиянию механической блокировки на адгезионное взаимодействие УНТ/полимер, возможно наномеханическое блокирование (эффект, аналогичный заклиниванию скрепленных механических деталей). Равномерное распределение малой добавки УНТ по объему поли-

мерной матрицы затруднено слипанием нанотрубок друг с другом, которое приводит к образованию жгутов, не участвующих в образовании перколяционных цепей, что приводит к непосредственному увеличению порога протекания. В литературе имеются публикации [11] об эффективности УНТ в качестве электропроводящего наполнителя в эпоксидной смоле, однако отмечается, что использование УНТ для придания электропроводящих свойств в эпоксидной матрице затрудняется необходимостью химической модификации поверхности нанотрубок для обеспечения оптимальной прочности связи полимер-УНТ и равномерного распределения. Устойчивость углеродного каркаса одностенных нанотрубок при такой модификации снижается [12]. Равномерное распределение УНТ в термопласте и достижение порога перколяции затрудняется достаточно высокой вязкостью полимеров, а наноразмер и форма УНТ снижают вероятность контакта и образование непрерывной сетки взаимодействия [10]. На рис. 2 представлены результаты определения распределения нанотрубок в ЛПЭ и ПЭВП. Гладкая поверхность и наличие «волосков» свидетельствуют об отсутствии неравномерного распределения в материале, а агломераты – о неравномерности распределения, что подтверждает теоретические данные.

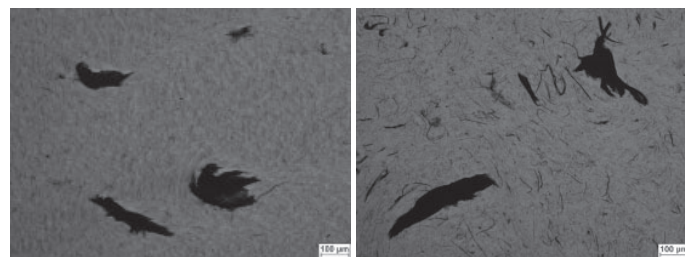


Рис. 2. Распределение УНТ в LLDPE (а) и ПЭ 273-83 (б) – данные оптической микроскопии.

Судя по информации производителя полимерных антистатиков, добавки мигрируют на поверхность изделия, как показано на рис. 3.

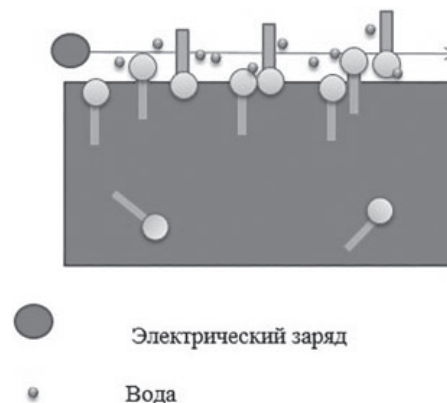


Рис. 3. Механизм действия полимерных антистатиков.

По данному механизму молекула мигрирует на поверхность полимера, а гидрофильная часть антистатической добавки поглощает

Таблица 3. Свойства концентратов и ПКМ.

Композиции	ПТР _{190°С, г/10 мин}	ВОИ _{200, мин}	E, МПа	σ _{рτ} , МПа	σ _{pp} , МПа	ε _{pp} , %	ρ _v , Ом·см	ρ _s , Ом	
ЛПЭНП-1	2,16 кг	1,8	70	278	10,0	25,0	590	10 ¹³	10 ¹⁵
ЛПЭНП-2		2,7	–	179	11,0	15,9	240	10 ¹³	10 ¹⁵
ПЭВП	5,0 кг	0,4	–	930	25	33	500	10 ¹³	10 ¹⁵
Pre-Elec PE1296 (37% ТУ)	21,6 кг	1	36	1434	27	25	3	1,8·10 ³	1,8·10 ⁵
Pre-Elec PE1296 (20% ТУ)		0,5	–	–	–	–	–	1,6·10 ⁵	2,0·10 ⁷
Pre-Elec TP 11820 (25% ТУ)		6,1	65	1657	34	27	7	3,5·10 ⁴	3,8·10 ⁵
Pre-Elec TP 11820 (15% ТУ)		1,4	–	–	–	–	–	1,6·10 ⁵	2,2·10 ⁷
БАСКО ПН-Ф/02 – ПКМ (18% ТУ)	5,0 кг	1,0	27	1796	34	32	300	1,3·10 ⁵	6,9·10 ⁸
ЛПЭНП-1 + 20% СН210	5 кг	1,4	70	524	14	23	390	6,8·10 ³	3,6·10 ⁴
ЛПЭНП-1 + 20% С140		1,3	70	457	13	22	400	2,6·10 ⁴	1,4·10 ⁵
ЛПЭНП-1 + 19% СН85		2,7	>80	459	13	22	390	2,7·10 ⁴	1,5·10 ⁵
ПЭНП + 5%TUBALL Matrix 801	5,0 кг	5,4	<5	252	9,9	7,8	52	1,1·10 ¹⁴	2,7·10 ⁸
ПЭВП + 5% TUBALL Matrix 801		0,6	65	890	26	28	430	3,8·10 ¹⁵	1,3·10 ¹⁵
IONPHASE RSTAT2-PL + ЛПЭНП-2	2,16 кг	–	–	190	–	25,9	410	2,2·10 ¹¹	2,0·10 ⁹
IONPHASE FSTAT2-PL + ЛПЭНП-2		–	–	132	–	11,2	190	2,0·10 ¹⁴	9,1·10 ¹¹
IONPHASE PE0108M-PL + ЛПЭНП-2		–	–	277	–	15,1	320	1,3·10 ¹⁰	3,8·10 ⁸

влагу окружающей среды, благодаря проводимости воды образуется токопроводящий мост, по которому и высвобождается электрический заряд, что подтверждается полупроводниковыми свойствами ($\rho = 10^{10}$ Ом·см) композиции IONPHASE PE0108M-PL + ЛПЭ-2.

По результатам экспериментов, композиции на основе ПЭ 63 с добавками ТУ КГП OMCARB CH210, КГП OMCARB C140, КГП OMCARB CH85 являются электропроводящими ($\rho_v = 10^3\text{--}10^4$ Ом·см, $\rho_s = 10^4\text{--}10^5$ Ом), характеризуются достаточно высокой термостабильностью по ВОИ (70–80 мин.) и технологичностью (ПТР_{190°}, 5,0 кг = 0,2–3,0 г/10 мин.). Применение нанотрубок в качестве электропроводного наполнителя в высоковязком ПЭВП неэффективно. Наличие работ с положительным эффектом применения нанотрубок говорит лишь об актуальности дальнейшего их изучения в качестве добавок к полимерам. Необходимый уровень технических характеристик по уровню электрических, теплофизических, механических свойств для трубных покрытий достигается только при наполнении ТУ. Введение полимерных антистатиков постоянного действия позволяет понизить показатель удельного поверхностного электрического сопротивления ПЭВП максимум до $10^9\text{--}10^{10}$ Ом.

Авторы выражают благодарность компаниям PREMIX, OCSiAl, Croda, Барс-2 и Омск Карбон Групп за предоставление образцов для тестирования.

Литература

1. Отставнов А.А. Особенности борьбы со статическим электричеством, возникающим на полимерных трубопроводах // СОК, 2006, №8.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. Л.: Энергия, 1977.
3. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Физматлит, 2008.
4. Гуль В.Е., Шенфильд Л.В. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
5. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2005.
6. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Переработка углеродосодержащих композиций на основе полиолефинов // Наука и образование. 2006. № 1 (41). С. 82–84.
7. Лушечкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. С. 6–23.
8. Василенок Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1981.
9. Заикин А.Е., Бобров Г.Б., Снижение порога перколяции технического углерода в смесях полимеров // Вестник технологического университета, 2012, т.15, в.18. – С.119–126.
10. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н. и др. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // Труды ВИАМ, 2013, №9.
11. Яковлев Е.А., Яковлев Н.А., Ильиных И.А. и др. Исследование влияния многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композиций // Вестник Томского государственного университета – 2016. №3 (5). – С. 15–23.
12. Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Аношкин И.В. и др. Критерий эффективности использования функционализированных углеродных нанотрубок для улучшения физико-механических свойств эпоксидных смол // Авиационные материалы и технологии, 2010. №3(16). – С. 22–27.
13. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2013.
14. Елецкий А.В. Перколяционный переход в полимерах с малой присадкой УНТ // Электронный ресурс: http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/perst/2013/13_07/index.htm [Дата обращения 19.12.2019].