

Модифицирующие добавки для полимерных композиций на основе полиэтилена Гадеев А. С.¹, Колтаев Н. В.², Султанов А. И.³, Зарипов Т. Ф.⁴

¹Гадеев Азам Салаватович / Gadeev Azat Salavatovich – магистр;

²Колтаев Николай Владимирович / Koltaev Nikolai Vladimirovich – магистр;

³Султанов Айнур Ильдарович / Sultanov Ainur Il'darovich – студент;

⁴Зарипов Тимур Фанурович / Zaripov Timur Fanurovich – студент,
кафедра технической химии и материаловедения,
Башкирский государственный университет, г. Уфа

Аннотация: изучено влияние модифицирующих добавок на технологические и электрические свойства полимерных композиций на основе полиэтилена и технического углерода марки PrintexXE-2B. Определение зависимости показателя текучести расплава композиции полиэтилен-технический углерод PrintexXE-2B от содержания модификатора. Изучение воздействия модификатора на электропроводность композиции полиэтилен-технический углерод PrintexXE-2B.

Ключевые слова: Полиэтиленовый воск «Naftolube PE», полиметилсилоксан «Akkat PE/F 104350», фторопластовая добавка «PREADD PA 143», стеарат цинка, полиэтилен и технический углерод марки Printex XE-2B.

Технологические добавки (смазки), обычно вводимые в наполненные полимерные композиции для повышения их текучести и улучшения перерабатываемости, за счёт изменения условий смачивания расплавом могут влиять на распределение ТУ в полимерных композитах и, как следствие, на их электрические свойства. Однако данные о влиянии подобных добавок на электрическое сопротивление композитов на основе кристаллизующихся термопластов с ТУ, используемых в производстве терморегулирующих нагревателей, практически отсутствуют. Для улучшения технологических свойств в резиновые смеси вводят пластификаторы или мягчители. Добавление мягчителя, как правило, увеличивает удельное сопротивление даже при сохранении постоянного объёмного содержания технического углерода в смеси. В некоторых случаях введение небольших количеств пластификатора (масла) приводит к снижению удельного сопротивления, что может быть связано с уменьшением сдвиговых напряжений в процессе смешения и сохранением образованной структуры наполнителя [1]. Известно, что удельное электрическое сопротивление композитов неполярного бутадиен-стирольного каучука с ТУ заметно увеличивается при добавлении стеариновой кислоты [2]. Аналогичные результаты получены при введении в качестве диспергирующей добавки в смесь изопренового каучука с ТУ неполярного нафтен-ароматического масла [3].

Целью данной работы являлось изучение влияния модифицирующих добавок на технологические и электрические свойства полимерных композиций на основе полиэтилена и технического углерода марки PrintexXE-2B.

При этом решались следующие задачи:

1. Определение зависимости показателя текучести расплава композиции полиэтилен – технический углерод PrintexXE-2B от содержания модификатора.
2. Изучение влияния модификатора на электропроводность композиции полиэтилен – технический углерод PrintexXE-2B.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и реактивы: Полиэтиленовый воск «Naftolube PE», ПМС «Akkat PE/F 104350», фторопластовая добавка «PREADD PA 143», стеарат цинка, полиэтилен и технический углерод марки PrintexXE-2B.

Оборудование: компаунтер со следующими характеристиками шнека L/D=15, глубина гребня 16.5мм, ширина витка 20 мм; кондуктометр: диапазон измерений 1Ом - 2мОм, относительная погрешность 0,5%.

Измерение удельной электропроводности полимерной ПКМ проводили на цилиндрических образцах длиной около 2 см и диаметром 4 мм контактным способом. Эффективность контакта между измерительным электродом и измеряемым образцом обеспечивали с помощью токопроводящего клея "Контактол".

Реологические свойства полимеров изучали методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ в интервале температур 200-230⁰С при нагрузке 49Н. Показатель текучести расплава ПТР (г/10мин) вычисляли по формуле:

$$\text{ПТР} = 600 \cdot m/t \quad (1)$$

где: m – средняя масса расчётного отрезка экструдированного полимера, г;

t – время истечения полимера, с.

Измерение электрических свойств полимерной композиции проводили на цилиндрических образцах длиной 20 мм и диаметром 4 мм контактным способом.

Расчет удельной электропроводности проводили по формуле:

$$\rho = \frac{\pi \cdot R \cdot r^2}{l} \quad (2)$$

где: ρ – удельное сопротивление, Ом*м

R – сопротивление образца, Ом

r – радиус образца, см

l – длина образца, см

Логарифм удельной электропроводности (σ) рассчитывается по формуле:

$$\lg \sigma = \lg \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Обсуждение результатов

Вязкость расплавов наполненных полимеров обычно повышается по сравнению с вязкостью исходного полимера, и это повышение, связано, в том числе с образованием на поверхности жёстких частиц переходного слоя расплава с пониженной подвижностью. Агломерация частиц наполнителей уменьшает суммарную поверхность контакта частиц с полимерной матрицей и снижает влияние указанного выше фактора. Поэтому введение небольших количеств добавки, улучшающей диспергирование наполнителя в расплаве, может повышать вязкость наполненной системы [4].

Обнаружено, что при введении стеарата цинка в наполненные композиции на основе полиэтилена (ПЭ) текучесть расплава понижается, при введении полиэтиленового воска «Naftolube PE» (воск)- текучесть расплава практически не изменяется, а при введении в них полиметилсилоксана (ПМС), фторопластовая добавка «PREADD PA 143» (фторопласт) текучесть увеличивается (рис. 1).

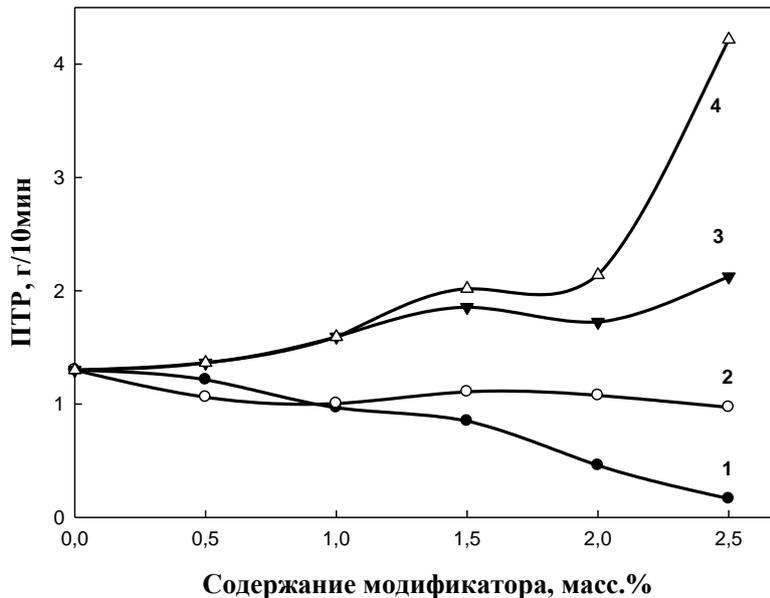


Рис. 1. Зависимость ПТР полимерной композиции на основе ПЭ от содержания добавок: стеарат цинка –1, воск – 2, ПМС – 3, фторопластовая добавка –4.

При содержаниях стеарата цинка более 1 масс. % происходит увеличение вязкости. С повышением содержания стеарата цинка, который, как и воск считается внешней смазкой наполненных композиций, свидетельствует о том, что в данной системе за счёт своих поверхностно-активных свойств стеарат цинка адсорбируется на частицах ТУ и улучшает их смачивание расплавом ПЭ. Это затрудняет агломерирование ТУ, что, как и в случае полярного маленизированного ПЭ, приводит к увеличению доли переходного слоя расплава с повышенной вязкостью. Можно предположить, что это также способствует разрушению токопроводящих каналов в ПЭ композите с ТУ [5]. Введение ПМС в количествах более 1,0 масс. %, напротив, повышает текучесть расплава до некоторого предельного значения, которое достигается при его содержаниях свыше 2,5 масс.%. Аналогичным образом ведёт себя и фторопласт, однако повышение ПТР начинается при меньшем его содержании в композициях. Такое поведение характерно для композиций, содержащих внешние смазки, обеспечивающие проскальзывание расплава. Это проскальзывание снижает эффективность смешения компонентов и способствует агрегированию ТУ. Таким образом, стеарат цинка и воск можно считать диспергирующими добавками в системе ПЭ/ТУ, а ПМС и фторопласт – внешними технологическими смазками, при этом фторопласт более эффективен.

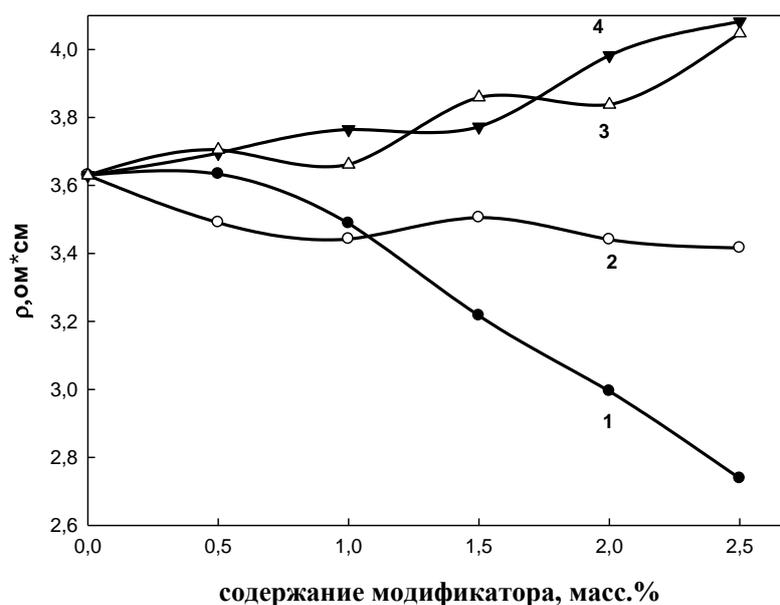


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления композитов на основе ПЭ от содержания добавок: стеарат цинка–1, воск–2, фторопластовая добавка – 3, ПМС - 4.

По рисунку 2 видно, что в количествах до 1,0 масс. % все исследованные добавки мало влияют на структуру ПЭ/ТУ композитов и на величину ρ_{20° . Однако при содержаниях стеарата цинка свыше 1,0 масс.% начинается заметное падение ρ_{20° . Это можно связать с указанным выше диспергирующим действием этой добавки в исследуемой системе ПЭ/ТУ. Уменьшение агломерации частиц ТУ в полиэтилене создаёт 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_{max} наблюдается при минимальных содержаниях (уже при 0,5 масс. %). 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 композиты ПМС и фторопласт вызывает рост ρ_{20° при содержаниях более 1,0 масс. %. Действие обеих неполярных внешних смазок схоже и, вероятно, связано со снижением эффективности смешения компонентов в расплаве ПЭ и ухудшением диспергирования ТУ в полимере.

Выводы

1. Введение технологических смазок в угленаполненные полимерные композиции ниже критической степени наполнения приводит к повышению вязкости расплава, за счет улучшения распределения технического углерода в массе полимера. Величина критической степени наполнения составляет:

- стеарат цинка 1%
- полиметилсилоксан более 2,5 %
- фторопластовая добавка более 2,5 %
- полиэтиленовый воск более 2,5 %

2. Введение стеарата цинка в состав угленаполненных полимерных композиций более 1 % приводит к снижению удельного электрического сопротивления за счет повышения эффективности смешения компонентов в расплаве полимера и увеличению расстояния между частицами технического углерода.

Введение полиметилсилоксана, фторпластовой добавки в состав угленаполненной полимерной композиции более 1 % приводит к увеличению удельного электрического сопротивления за счет снижения эффективности смешения компонентов в расплаве полимера и ухудшением диспергирования технического углерода в полимере.

Литература

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. 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.

3. *Кантор Ф. С., Сапронов В. В., Слуцман Н. Н., Ковалев Н. Ф.* Свойства сажемасло-наполненного изопренового каучука // Каучук и резина, 1978. № 2. С. 7–8.
4. *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.;
5. *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.
6. *Марков В. А.* Электропроводящие полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревателей. диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук (05.17. 06) Марков Василий Анатольевич; Мин.обр. и науки РФ ФГБОУ высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова». Москва, 2014. 120 с.