

УДК 541.64:537.5

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САЖЕНАПЛНЕННЫХ СТЕКЛОАРМИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2007 г. А. В. Марков

Белорусский государственный технологический университет
220050 Минск, ул. Свердлова, 13а

Поступила в редакцию 03.02.2006 г.
Принята в печать 18.08.2006 г.

Исследованы электрические свойства саженаполненных стеклоармированных термопластичных композитов с однонаправленной и хаотической структурой. Образцы были получены по различным технологиям: литьем под давлением, прессованием, пластформованием, намоткой и пултрузий. Показано, что электрические свойства композитов определяются характером распределения частиц наполнителя в полимерной матрице, тесно связанным с параметрами процесса смешения и технологическими свойствами материала.

ВВЕДЕНИЕ

Удельное электрическое сопротивление материалов зависит от технологического процесса и режимов получения изделия [1, 2]. Условия формования определяют структуру матричного полимера, распределение наполнителя в объеме матрицы, его структурирование, взаимодействие между компонентами, а также обуславливают эксплуатационные свойства конечного изделия.

В настоящее время существует множество способов переработки термопластичных полимеров в изделия. При этом одним из определяющих факторов любого технологического процесса, в котором происходит совмещение дисперсного наполнителя с полимером, является смешение. В зависимости от выбора технологии производства достигается разное распределение частиц и соответственно степень дисперсии одного из компонентов [3–5].

Наполнитель в полимерной матрице может образовывать следующую структуру (рис. 1): матричную, статистическую, ориентированную, слоистую. Все отмеченные структуры (за исключением матричной) существуют в реальных полимерных композитах. Матричная структура используется в качестве расчетной модели [2].

E-mail: zuanlun@yahoo.com (Марков Александр Владимирович).

Статистическая структура (рис. 1б) реализуется в случае, когда полимер и наполнитель смешиваются в виде гранул близкого размера (например, при порошковой технологии совмещения) ниже температуры плавления матричного полимера с последующим прессованием [1, 6–8]. При совмещении компонентов в расплаве (экструзия, литье под давлением) однородного распределения можно достичь при достаточно продолжительном смешении и больших скоростях сдвига. Однако длительное смешение увеличивает время цикла и сокращает производительность оборудования. Распределение частиц при совмещении в расплаве менее однородно, чем, например, при порошковой технологии.

Гранулы полимера, как правило, имеют на несколько порядков большие размеры, чем частицы наполнителя. Поэтому наряду со свойствами наполнителя и технологическими параметрами на распределение частиц в матрице существенно влияют вязкость расплава и поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При высокой вязкости и незначительном времени смешения частицы наполнителя способны только покрыть гранулы полимера. Распределение частиц в данном случае показано на рис. 1д [1, 2, 9].

Отметим, что в последнем варианте порог протекания наступает при более низком содержании наполнителя, особенно если наполнитель имеет высокую удельную поверхность. Это явление ис-

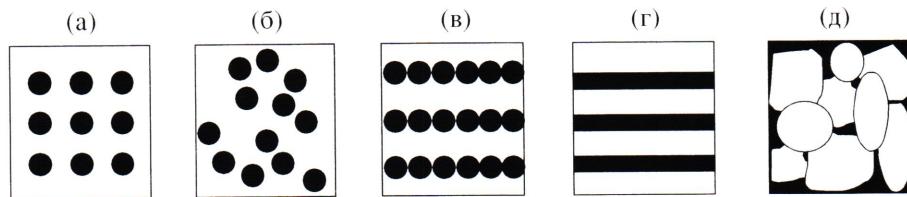


Рис. 1. Распределение частиц наполнителя [2]. Пояснения в тексте.

пользуют, например, при изготовлении изделий с антистатическими свойствами методом холодной экструзии [1, 10, 11].

Настоящая работа посвящена изучению влияния структуры саженаполненных стеклоармированных термопластичных композитов на электропроводность материала, а также исследованию зависимости между распределением частиц наполнителя, типом технологического процесса изготовления образцов и электрическими свойствами материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исследованные материалы могут быть подразделены на две группы: саженаполненные термопластичные композиты, односторонне армированные стекловолокном; саженаполненные термопластичные композиты, хаотически армированные стекловолокном (длина волокна ~10 мм).

В качестве матричного полимера использовали ПЭНД ABIFOR 1300/20 (“Billeter Kunststoffpulver AG”) со средним размером гранул ~80 мкм (в случае порошковой технологии совмещения) и ПП (Caplen TC221-015-002035521-95, марка 2211-020, Москва) со средним размером гранул ~80 мкм (в случае порошковой технологии совмещения) и со стандартным размером гранул (в случае расплавной технологии совмещения). Стеклянным наполнителем служили ровинги ЕС 13-136 TD22 (“Vetrotex”, Германия) и ЕС13-2400 А (Производственное объединение “Стекловолокно”, Полоцк). В качестве электропроводящего наполнителя использовали сажу Printex XE2 (DEGUSSA AG) со средним размером частиц 30 нм, абсорбция дибутилфталата 380 мл/100 г сажи, удельная поверхность 950–1075 м²/г и плотность 2.17 г/см³.

Изготовление образцов

Образцы изготовили по следующим технологическим схемам.

Намотка (порошковая технология совмещения). Порошок ПЭ (или ПП) смешивали в растворе дистиллированной воды с этиалом. Сажу сначала дисперсировали в растворе воды с этиалом (ультразвуковой смеситель) в течение 10 мин при 20°C и затем смешивали с раствором ПЭ (ПП). С помощью намоточного устройства [12] стеклянный ровинг (ЕС 13-136 TD22) пропитывали в приготовленной смеси и наматывали на оправку (пластина 150 × 200 мм) со скоростью 6 мин⁻¹. В результате горячего прессования (температура формы 160°C (240°C), давление 0.9 МПа) готовили плиты композита с односторонней структурой.

Содержание сажи в полимере варьировали от 0.25 до 10 мас. %, содержание стекловолокна в композите 18–38 мас. %. Толщина образцов составляла 2–3 мм.

Пултрузия (расплавная технология совмещения). Стеклянным ровингом (ЕС13-2400 А) пропитывали расплавом ПП (скорость пултрузии 5 см/с) на пултрузионной установке [13]. Калибранные стенги (диаметр 3 мм) затем спрессовывали в пластины с односторонней структурой (температура формы 240°C, давление 1 МПа).

Содержание сажи в полимере составляло 2 и 7 мас. %, содержание стекловолокна в композите 29 ± 1 мас. %. Толщина образцов 2–3 мм.

Прессование. Стенги (диаметр 3 мм) на основе ПП и стекловолокна, изготовленные по пултрузионной технологии, рубили на гранулы длиной ~10 мм. Полученные гранулы спрессовывали в пластины с хаотической структурой (температура формы 240°C, давление 0.9 МПа).

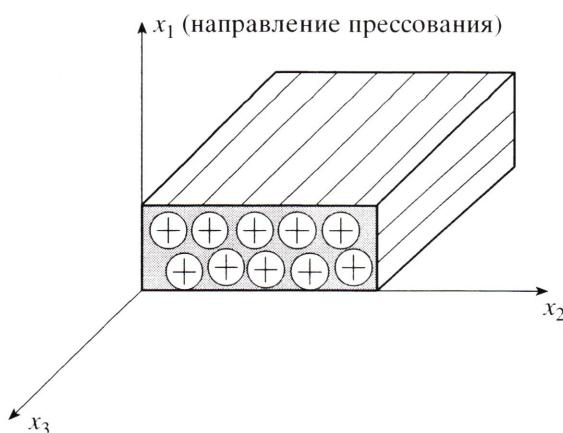


Рис. 2. Направления измерения электропроводности материала.

Пластоформование. Гранулы материала на основе ПП и стекловолокна, полученные по пултрузионной технологии, еще раз экструдировали в специально подготовленную форму. Расплав прессовали в пластины с хаотической структурой (температура формы 20°C, давление 1 МПа).

Литье под давлением. Пластины с хаотической структурой изготавливали литьем под давлением гранул ПП и стекловолокна, полученных по пултрузионной технологии (температура расплава 240°C, давление впрыска 130 МПа, температура формы 20°C).

Удельное электрическое сопротивление

Определение удельного электрического сопротивления вдоль оси прессования (направление x_1) и в перпендикулярных направлениях (направления x_2 , x_3) (рис. 2) проводили в стационарных условиях в диапазоне частот 20–(1×10^6) Гц методом диэлектрической спектроскопии при использовании “HP 4284a Impedance Analyser” [14]. Образцы готовили в форме пластин размером 5 × 5 мм и толщиной 2–3 мм. Электропроводность рассчитывали по формуле

$$\sigma = \epsilon_0 2\pi f \epsilon'',$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, f – частота, ϵ'' – реактивная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости.

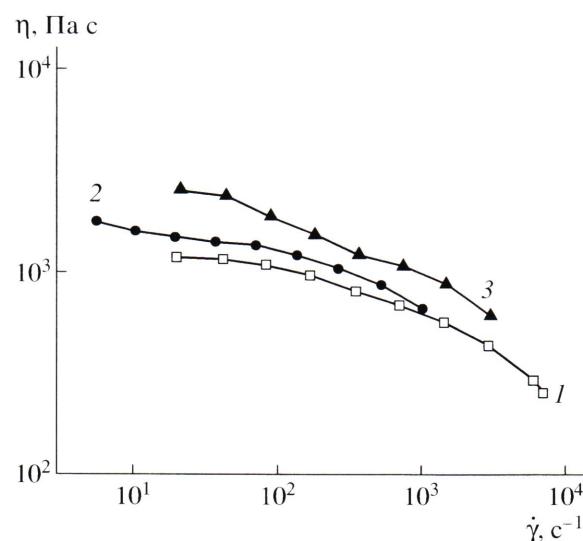


Рис. 3. Влияние массового содержания сажи на коэффициент вязкости расплава полипропилена: 1 – ПП (240°C, сопло 0.5 мм), 2 – ПП + 2 мас. % сажи (240°C, сопло 1.0 мм), 3 – ПП + 7 мас. % сажи (240°C, сопло 1.0 мм).

Определение параметров вязкого течения

Сдвиговую вязкость расплава полимера определяли на капиллярном вискозиметре (Fa. Rosand) при 240°C в интервале скоростей сдвига 20– 10^5 с⁻¹. Диаметр сопла составлял 0.5 и 1.0 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вязкость наполненных полимеров

Реологические свойства матричного полимера существенно влияют на характер распределения частиц при смешении, толщину граничного слоя, смачиваемость наполнителя [15] и соответственно обуславливают физические и механические свойства конечного продукта. Как для порошковой технологии, так и для расплавной технологии совмещения с повышением содержания сажи вязкость расплава (раствора) увеличивается (рис. 3), что является нежелательным для последующей пропитки стеклоровинга.

В случае порошковой технологии рост вязкости раствора приводит также к уменьшению массового содержания волокна, что объясняется изменением поверхностной энергии и контактным взаимодействием между наполнителем и жидкостью (рис. 4). Увеличение вязкости в зависимости от содержания наполнителя для различных термопластичных материалов при

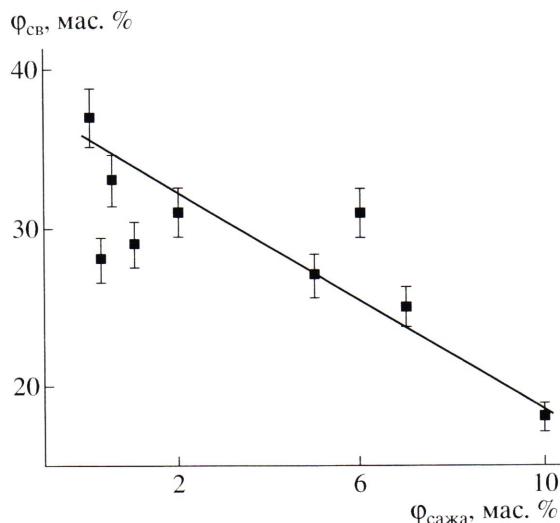


Рис. 4. Влияние массового содержания сажи $\Phi_{\text{сажа}}$ на массовое содержание стекловолокна $\Phi_{\text{св}}$ при намотке.

введении в них сажи было также подтверждено, например, в работе [16].

Электропроводность

Как показали эксперименты, при порошковой технологии изготовления однонаправленных композитов (рис. 5) порог протекания наступает значительно раньше (~6 мас. % сажи), чем при совмещении в расплаве (пултрузии). Это объясняется хорошим диспергированием частиц наполнителя в растворе, вязкость которого в несколько раз ниже вязкости расплава [17].

Измерения электропроводности образцов на основе ПП и ПЭ, полученных по намоточной технологии, показали, что влияние матрицы на порог протекания в исследованном случае незначительно. Этот результат можно объяснить тем, что процесс смешения ПЭ и ПП в виде мелкодисперсных порошков с сажей проводили в водном растворе, и реологические свойства указанных растворов в обоих случаях почти одинаковые. При последующем прессовании однонаправленных плит происходит только незначительное течение в поперечном направлении, и соответственно перераспределением частиц в матрице можно пренебречь.

Направление армирования композита оказывает большое влияние на анизотропию электрической проводимости. Для образцов, полученных методом намотки, анизотропия выявлена только

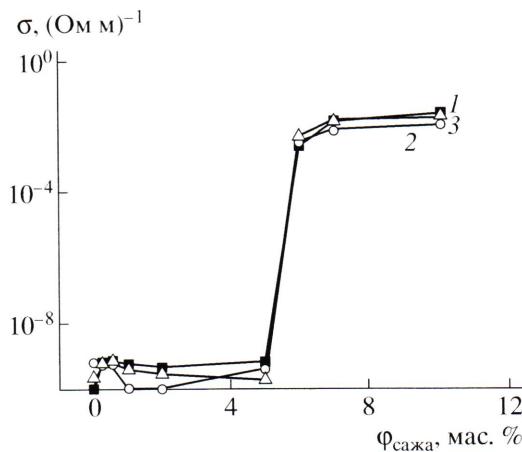


Рис. 5. Электропроводность σ саженаполненных стеклоармированных композитов на основе ПЭ. Массовое содержание стекловолокна 30%. 1 — направление x_1 , 2 — направление x_2 , 3 — направление x_3 .

в перколоционной области. Рисунок 6 показывает этот феномен более детально. Максимальная проводимость в данном случае наблюдалась в направлении волокон, причем при добавлении стекловолокна электропроводность резко возрастает (рис. 7).

Данное явление объясняется тем, что при армировании стекловолокном происходит непосредственное увеличение содержания сажи в чи-

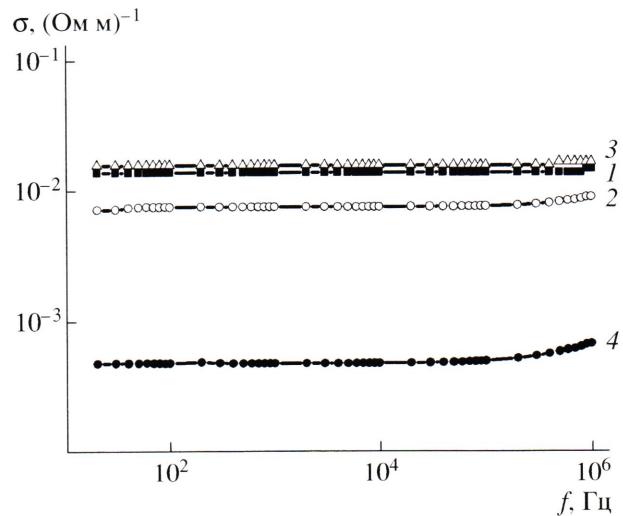


Рис. 6. Анизотропия электрической проводимости композитов на основе ПЭ. Массовое содержание стекловолокна 30%, массовое содержание сажи 7%. 1 — направление x_1 , 2 — направление x_2 , 3 — направление x_3 , 4 — без стеклоармирования.

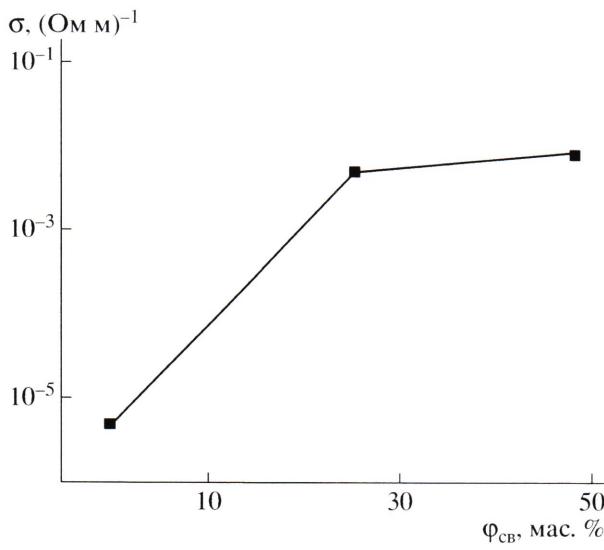


Рис. 7. Влияние содержания стекловолокна на электрическую проводимость материала. Масштабное содержание сажи 7%.

стом полимере вследствие уменьшения свободного объема, что приводит дополнительно к структурированию частиц сажи.

Изменение структуры композита и технологии изготовления образцов также влияет на электропроводность материалов. На рис. 8 представлена электропроводность (направление x_1) материалов с различной структурой при одинаковом содержании сажи (~ 7 мас. %) и стекловолокна (29 ± 1 мас. %). Как видно, электропроводность образцов, изготовленных по порошковой технологии, выше, чем при использовании метода пултрузии. Для композитов с хаотической структурой электропроводность образцов, полученных прессованием, оказалась выше, чем при литье под давлением и пластиформовании, где материал подвергся вторичной обработке и время смешения возросло в ~ 2 раза. Время смешения, таким образом, играет двоякую роль. С одной стороны, его надо увеличивать для достижения более однородного распределения частиц наполнителя в объеме матрицы и разрушения агломератов. С другой стороны, увеличение времени смешения приводит к тому, что частицы наполнителя покрываются полимерным слоем и удельное сопротивление материала повышается. Проведенные исследования подтверждают результаты, представленные в работах [1, 2, 18].

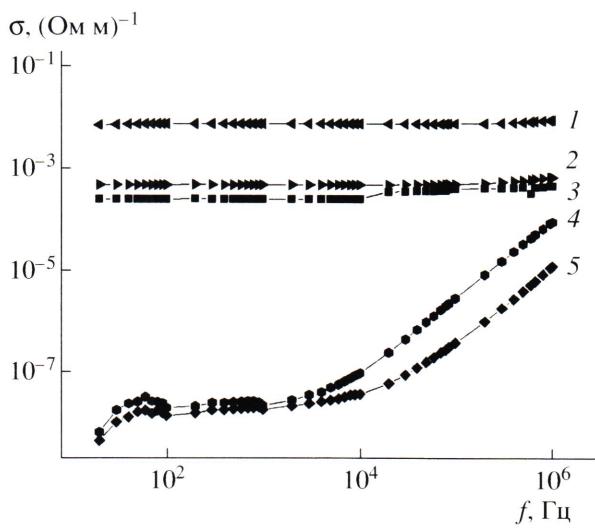


Рис. 8. Влияние технологического процесса на электропроводность материала: 1 – намотка, 2 – прессование, 3 – пултрузия, 4 – литье под давлением, 5 – пластиформование.

При намотке (порошковая технология изготовления) частицы наполнителя ориентируются вдоль волокна, что связано с процессами течения при изготовлении образцов [17] (рис. 9а). Формирование сеточной структуры в этом случае происходит легче, чем, например, при литье под давлением или пластиформовании. Различие электропроводности образцов, полученных по двум последним методам, незначительно.

Распределение частиц сажи в объеме материала для различных технологических процессов показано на фотографиях микроструктуры образцов (рис. 9). При прессовании, где время смешения было меньше, отчетливо наблюдаются агломераты сажи.

Интересным оказывается распределение частиц сажи при пултрузии (рис. 10). Как видно, большинство частиц сажи локализованы вдоль волокон. Этот феномен может быть рассмотрен как фильтрационный эффект при пропитке стекловолокна полимерным связующим.

Измерения электропроводности в данном случае в направлении x_3 при малом содержании сажи (2 мас. %) подтвердили влияние распределения частиц на электрические свойства (рис. 11). При частоте ~ 500 кГц происходит скачкообразное увеличение электропроводности с 10^{-5} до $0.98 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$.

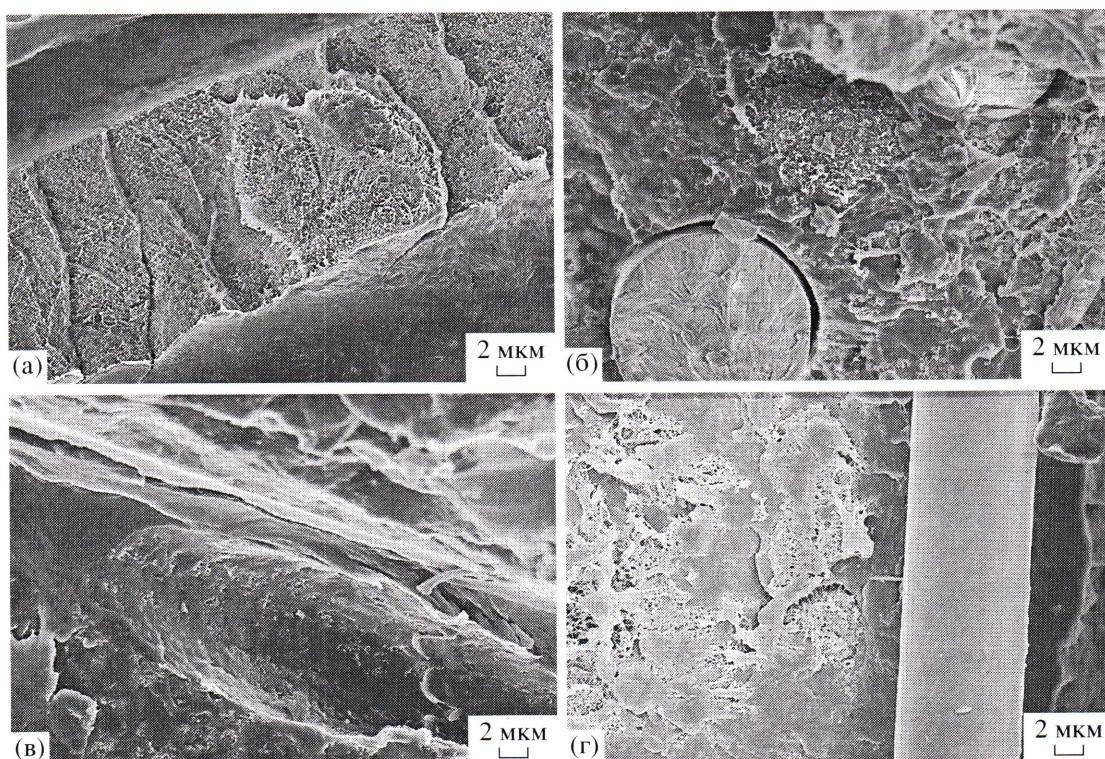


Рис. 9. Фотографии микроструктуры образцов: а – намотка, б – прессование, в – пластоформование, г – пултрузия.

Механические свойства

Исследовали материалы с хаотической структурой на основе ПП (содержание сажи в полимере 2 мас. %, содержание стекловолокна в композите 29 ± 1 мас. %). Для более точной оценки влияния сажи на механические свойства предел прочности σ_c и модуль упругости E_c материалов оценивали следующим образом:

$$E_c = E/P \quad (1)$$

$$\sigma_c = \sigma/P, \quad (2)$$



Рис. 10. Распределение частиц сажи при пултрузии.

где P – объемное содержание стекловолокна. Увеличение содержания сажи приводит к росту прочности и модуля упругости и снижению относительного удлинения при разрыве (рис. 12–14). Полученные результаты полностью коррелиру-

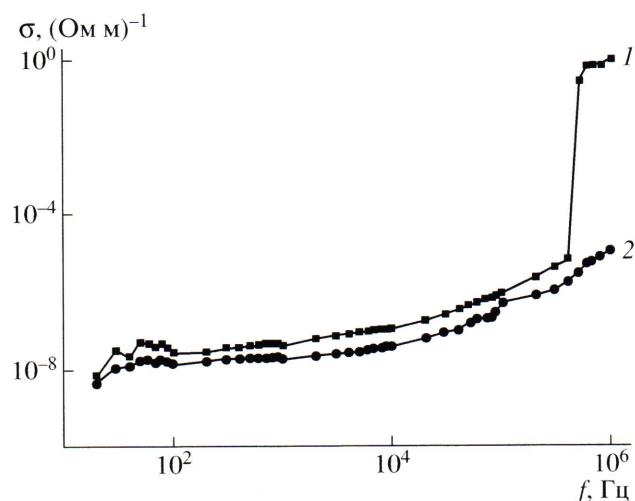


Рис. 11. Электропроводность образцов вдоль направления волокон.

Массовое содержание сажи 2%. 1 – пултрузия, 2 – намотка.

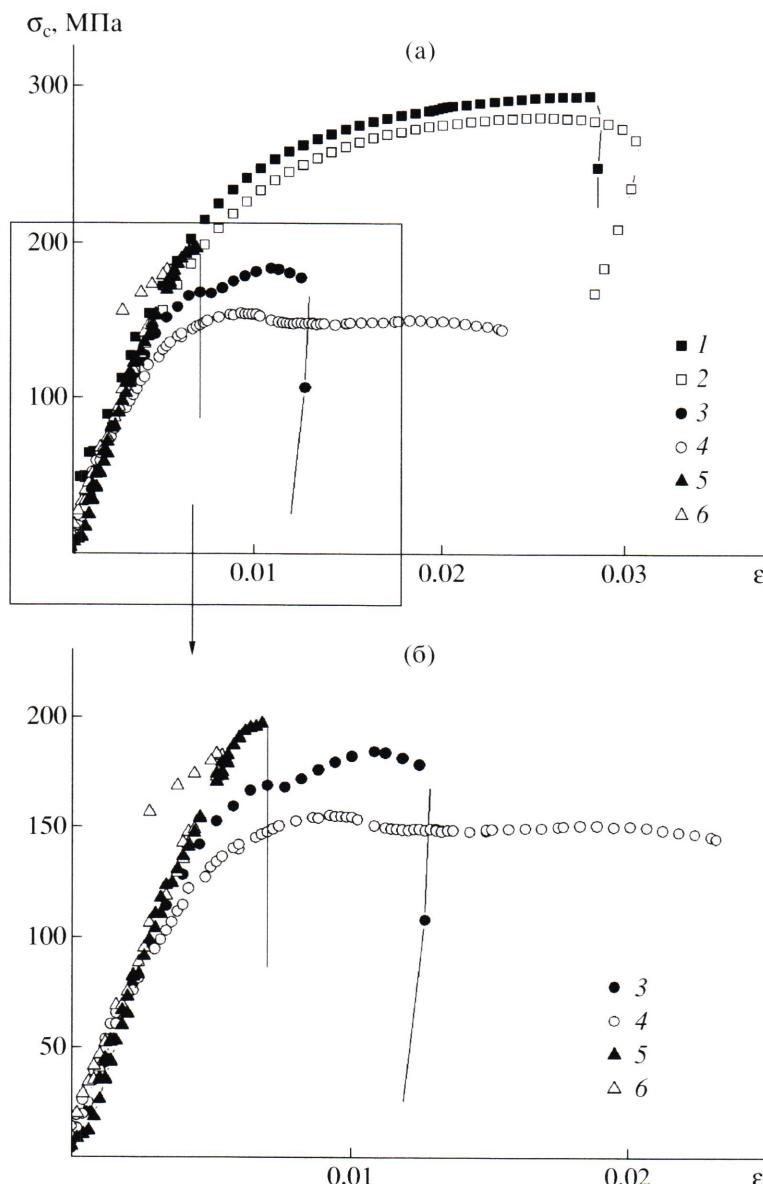


Рис. 12. Диаграммы разрушения саженаполненных стеклоармированных термопластов. 1, 2 – литье под давлением, 3, 4 – прессование, 5, 6 – пластиформование. Содержание сажи 2 (1, 3, 5) и 0% (2, 4, 6). На рисунке а квадратом ограничен участок кривых, показанный на рисунке б в увеличенном масштабе.

ют с данными, представленными в работе [17] для односторонних образцов.

Как видно из полученных диаграмм, технология изготовления значительно влияет на механические свойства материала. В случае пластиформования происходит лучшее смачивание и смешение волокна с полимерным связующим, что приводит к росту механических характеристик по сравнению с обычным прессованием. Повышенные прочностные свойства материалов, изготовленных методом литья под давлением, могут

быть объяснены характером распределения, ориентацией волокна и матрицы в процессе заполнения полости формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований электрических и механических свойств саженаполненных стеклоармированных термопластичных композитов обнаружено, что наряду с содержанием электропроводящего наполнителя существенную роль играют структура материала и техноло-

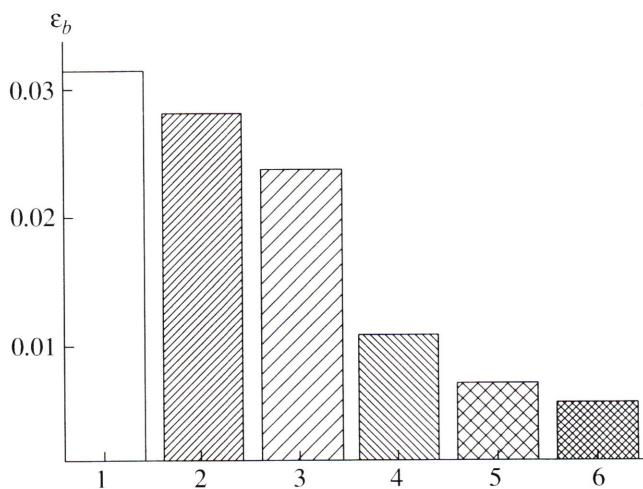


Рис. 13. Изменение относительного удлинения при разрушении ϵ_b образцов от технологии изготовления. 1, 2 – литье под давлением, 3, 4 – прессование, 5, 6 – пластиформование. Содержание сажи 0 (1, 3, 5) и 2% (2, 4, 6).

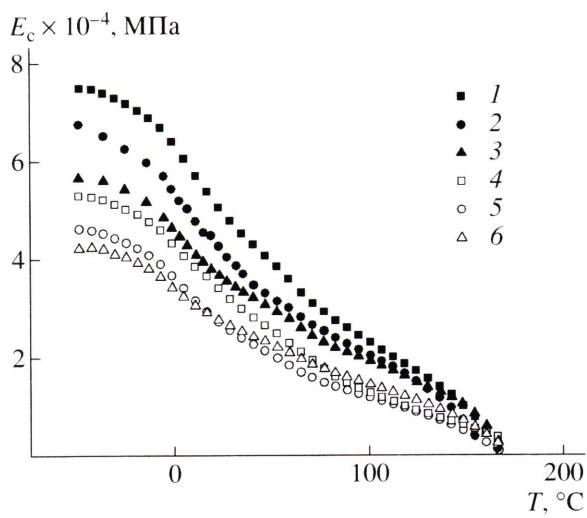


Рис. 14. Зависимость модуля упругости при растяжении материала от температуры испытаний и технологий изготовления: 1, 4 – литье под давлением, 2, 5 – пластиформование, 3, 6 – прессование. Содержание сажи 2 (1–3) и 0% (4–6).

гия изготовления образцов. Параметры смешения определяют характер распределения частиц в полимере, их агломерацию или разрушение и тем самым вероятность образования сеточной структуры наполнителя. Результаты проведенных исследований показывают, что изменение электрических свойств материала, связанное с выбором того или иного способа изготовления, должно

учитываться при конструировании и производстве изделий электротехнического назначения.

Автор благодарит Немецкую службу академических обменов DAAD и работников кафедры 5-09 “Композиционные материалы” ТУНН (Гамбург, Германия) за оказанную помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- Pearson J.R. Mechanics of Polymer Processing. London: Elsevier, 1985.
- Mixing in Polymer Processing / Ed. by Chris Rauwendaal. New York: Dekker, 1991.
- Two-Phase Polymer Systems / Ed. by Utracki L.A. Munich: Hanser, 1991.
- Jyer S.R., Drzal L.T. // J. Thermoplastic Composite Materials. 1990. № 3. P. 325.
- Sala G., Cutolo D. // Composites. A. 1997. V. 28. P. 637.
- Haffner S.M., Friedrich K., Hogg P.J., Busfield J.J.C. // Composite Sci. Technol. 1998. V. 58. P. 1371.
- Moshe Narkis, Gershon Lidor, Anita Vaxman, Linor Zuri // J. Electrostatic. 1999. V. 47. P. 201.
- Malliaris A., Turner D. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 2. P. 614.
- Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 1887.
- Fiedler B., Schulte K. // 10th Eur. Conf. on Composite Materials. Brugge, Belgium, 2002.
- Ставров В.П., Марков А.В. // Матер. докл. Международной конф. “Новые конкурентоспособные и прогрессивные технологии”. Могилев: Могилевский машиностроительный ин-т, 2000. С. 163.
- Schwarz M., Bauhofer W., Schulte K. // Polymer. 2002. V. 43. P. 3079.
- Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
- Hauf G. S. Dissertation: TU Darmstadt, 1999.
- Markov A., Fiedler B., Schulte K. // Composites A. (in press).
- Schiiller R., Petermann J., Schulte K., Wentzel H.-P. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 63. P. 1741.

The Effect of Manufacturing Procedure on the Electric Properties of Carbon Black-Filled, Fiberglass-Reinforced Thermoplastic Composites

A. V. Markov

*Belarussian State Technological University,
ul. Sverdlova 13a, Minsk, 220050 Belarus
e-mail: zuanlun@yahoo.com*

Abstract—The electric properties of carbon black-filled, fiberglass reinforced thermoplastic composites with unidirectional and random structure were studied. Their samples were prepared according to various manufacturing technologies: injection molding, molding, press molding, winding, and pultrusion. It was shown that the electric properties of the composites are determined by the character of distribution of filler particles in the polymer matrix, which is closely strongly related to the blending parameters and the technological properties of the material.