

О ВЛИЯНИИ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

И.А. Шеремета, А.И. Сидоров

В работе представлен механизм электризации полимерных материалов, а также способы уменьшения их электризации путем добавления углеродных наполнителей.

Ключевые слова: статическая электризация, электрические заряды, антистатики, углеродные наполнители, сажа, технический углерод, углеродные нанотрубки.

Полимерные материалы часто характеризуются склонностью к накоплению статических зарядов.

Статическая электризация – способность материалов накапливать и сохранять электрические заряды в процессе переработки и эксплуатации. Статическая электризация складывается из двух процессов – накопления (генерации) статических зарядов и спада зарядов во времени [4].

По величине удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) все твердые тела подразделяются на три группы, Ом*м:

- диэлектрики (изоляторы), $\rho_v > 10^8$;
- полупроводники, $\rho_v = 10^2 - 10^8$;
- проводники: проводящие, $\rho_v = 10^{-2} - 10^2$; высокопроводящие, $\rho_v = 10^{-6} - 10^{-2}$ [3].

В соответствии с таблицей, изображенной на рисунке 1, можно сказать, что стеклопластики относятся к диэлектрикам.

Показатели	Марка стеклопластика					
	ЭФ-32-301	ЭТО	СТВЭ	СТЭФ	СТЭФ-Р	СТЭР-1-30
ρ_v , Ом·см	—	$5 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{13}$	$6 - 10^{13}$
ϵ	4,5	—	—	6	—	5,4
tg δ	0,027	0,009	0,09	0,005	—	0,18
$E_{пр}$, МВ/м	—	—	—	25	12	25
Водопоглощение, %	0,28	0,05	—	0,8–1,0	0,8	0,05
Бензопоглощение, %	0,07	—	—	—	—	—
Маслопоглощение, %	0,55	—	—	—	4	0,28
Керосиностойкость, %	0,38	—	—	—	—	—

Рис. 1. Таблица свойств листовых стеклопластиков на основе эпоксидных смол

В современных исследованиях, посвященных контактной электризации, обычно предполагается, что перенос зарядов осуществляется электронами, однако нельзя исключить возможность переноса ионов через границу раздела, особенно в случае полимеров, содержащих ионные фрагменты структуры и ионные примеси. Вводимые в полимер добавки, в особенности антистатика, выпотевают на поверхность, и в этом случае можно ожидать преобладания переноса зарядов ионами. Присутствие ионов на поверхности ведет к их участию в процессе контактной электризации, хотя при этом следует принимать во внимание множество дополнительных факторов:

1) степень диссоциации ионной компоненты. Это, в свою очередь, определяется окружениями ионов. Присутствие воды, обладающей высокой диэлектрической проницаемостью, способствует ионизации, увеличивая число ионов для переноса;

2) подвижность ионов. Она зависит от размера ионов и степени сольватации (связывания молекул растворителя, например, воды с ионами), которая снижает подвижность;

3) относительная стабильность положительных и отрицательных ионов на обеих поверхностях. Это определяет конечное состояние равновесия.

Высокие показатели диэлектрических свойств полимерных материалов создают условия для скопления электростатических зарядов на трущихся поверхностях изделий: искровые разряды статического электричества мо-

гут вызывать взрывы и пожары легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, огнеопасных газовых смесей, пыли. Кроме того, электризация способствует сильному загрязнению пластмассовых изделий, а также может увеличить скорость их химической деструкции, при которой возможно выделение токсичных веществ.

Для предотвращения скопления электрических зарядов на поверхностях полимерных материалов широко применяются антистатиками – вещества, способные при добавлении к синтетическим смолам и пластмассам уменьшать их электризацию в процессе их переработки и эксплуатации изделий из них.

Действие антистатиков основано на повышении проводимости материалов и обусловленной этим утечкой зарядов. Оценку действия антистатиков производят по уменьшению поверхностного электрического сопротивления ρ_s , электростатического потенциала трения ϕ и полупериода утечки электростатических зарядов τ , а также измерением объемного электрического сопротивления ρ_v . Действие антистатиков (при 20 °С и относительной влажности 65 %) считают отличным, если полупериод утечки электростатических зарядов меньше 0,5 сек (ρ_s не больше 1010 Ом); при хорошем действии полупериод утечки составляет 0,5–20 сек ($\rho_s=1010–1012$ Ом); при умеренном – 2,0–10,0 сек ($\rho_s=1012–1014$ Ом); при слабом – 10,0–100 сек ($\rho_s=1014–1015$ Ом); при более длительном полупериоде утечки электростатических зарядов ($\rho_s=1016$ Ом и более) антистатический эффект отсутствует. [2]

Чаще всего, для повышения электропроводности полимерного материала в качестве наполнителя добавляют технический углерод, или сажу, получаемую при полном сгорании паров углеводородных соединений, так как она:

- 1) является совместимой с матрицей, хорошо смешивается и обладает хорошей адгезией;
- 2) практически не изменяет удельный вес материала;
- 3) имеет невысокую стоимость.

Для придания композиту электрических свойств, однако, требуются специальные сорта сажи, и при этом в высокой концентрации. Зависимость электропроводности композита полиэтилен – печная сажа от концентрации наполнителя показана на рисунке 2.

Сорта сажи, дающие высокую электропроводность в композите, отличаются малым размером частиц, но и, что более важно, способностью объединяться в цепочки псевдоволокнистых агломератов (структуру), сохраняющихся даже при введении в полимерную матрицу. Причины структурирования сажи до конца не ясны. Частично объяснение заключается в слиянии капель высокомолекулярных углеводородов с образованием ожерелий на промежуточных стадиях процесса образования сажи, однако

это не может объяснить тот факт, что структурность, нарушенная в результате сдвиговых деформаций, восстанавливается в состоянии покоя. Свойства поверхности сажи оказывают влияние на электропроводность композита через ее структурность. Так, обработка частиц сажи, при которой с поверхности удаляется водород и кислород, приводит к росту электропроводности композита. Оценка структурности различных типов сажи производится с помощью ряда эмпирических методов.

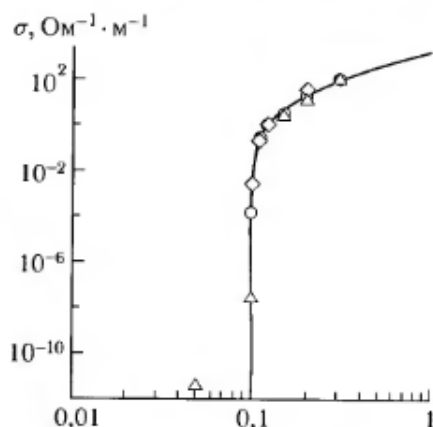


Рис. 2. Зависимость электропроводности композита полиэтилен–печная сажа от концентрации наполнителя

Электропроводность композитов зависит от частоты, температуры, механических деформаций и набухания полимерной матрицы. Эти зависимости были тщательно изучены и послужили основой для коммерческого использования саженаполненных полимерных композитов.

1. Зависимость от частоты. Частотная зависимость электропроводности саженаполненных композитов типична для всех электропроводящих композитов.

2. Температурная зависимость. При возрастании температуры электропроводность саженаполненного композита может как увеличиваться, так и уменьшаться, это зависит от того, в какой степени тепловое расширение разрывает проводящие цепочки, что, в свою очередь, определяется величинами коэффициентов объемного расширения полимерной матрицы и сажи. Несмотря на то, что температурный коэффициент графита положителен, для большинства саженаполненных композитов этот коэффициент отрицателен, что обусловлено относительно высоким термическим расширением, характерным для большинства полимеров выше 200 К. Помимо плавного изменения сопротивления (или электропроводности) с температурой, для многих композитов характерно резкое изменение сопротивления при достижении температуры плавления кристаллической фазы матричного полимера.

Ступенчатое изменение сопротивления объясняется разрушением сажевой сетки при плавлении кристаллов: частицы сажи в ставшей более подвижной матрице обретают способность двигаться, саженные цепочки разрываются, и сопротивление начинает увеличиваться. В расплавленном состоянии частицы наполнителя могут снова агломерировать, что приводит к падению сопротивления. При охлаждении композита ниже точки плавления первоначальное значение сопротивления не восстанавливается, и при температурном циклировании кривые сопротивление-температура не воспроизводятся. Было показано экспериментально, что увеличение сопротивления композитов с матрицей полиэтилена обусловлено потерей связности сажевой сетки ниже точки плавления полимера. Частицы сажи располагаются в аморфных областях между кристаллами, где и образуются перколирующие цепочки, которые разрываются при увеличении доли аморфной фазы. Сшивание полимерной матрицы стабилизирует материал, так что сетка сажевых цепочек в значительной степени сохраняется выше температуры плавления, только увеличивается расстояние между частицами. В этом случае сопротивление при температурном циклировании воспроизводится – относительное расположение частиц остается неизменным. Типичная зависимость для печной сажи в эпоксидной матрице показана на рисунке 3.

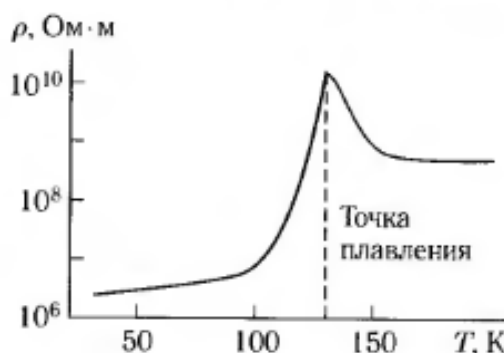


Рис. 3. Типичная температурная зависимость саженосодержащего композита

Электропроводящий наполнитель может использоваться эффективно в том случае, если он распределен в матрице в виде длинных, связанных между собой цепочек контактирующих частиц наполнителя. Очевидно, что формирование таких цепочек будет облегчено, если частицы наполнителя сажи имеют фибриллярную форму, например, в виде тонких углеродных волокон или нанотрубок. Волокна обладают высоким структурным фактором, в результате чего композиты на их основе имеют низкий порог протекания. Для коротких углеродных волокон величина порога v_{fc} составляет 0,01 и меньше, а для углеродных нанотрубок v_{fc} порядка 0,001. Механически прочные волокна увеличивают прочность композита, поэтому, теряя в гибкости по сравнению с матричным полимером, при высоком содержании волокон он сохраняет прочностные свойства.

Если волокна в композите распределены случайным образом, то их ориентация не совпадает с направлением поля, снижают электропроводность материала по сравнению с максимально возможной [1].

В настоящее время в качестве наполнителя для полимерных материалов используют углеродные нанотрубки. Две главные проблемы, важные для эффективного использования нанотрубок и передаче их уникальных механических свойств композиту – это параллельная укладка и равномерное диспергирование нанотрубок в полимерной матрице. Эти трудности возникают из-за склонности однонаправленных углеродных нанотрубок образовывать пучки и тенденции к агломерации благодаря слабым Ван-дер-Ваальсовым силам. Значительная часть проведенных исследований была посвящена преодолению этих проблем; было выявлено несколько органических и основанных на поверхностно-активных веществах растворов, способных диспергировать и химически функционализировать нанотрубки. Другая проблема связана с межфазной связью между трубками и полимерной матрицей, которая влияет на эффективность передачи нагрузки через межфазную границу.

Высокая электропроводность углеродных нанотрубок позволяет создавать композиты со свойствами стекания статического заряда и экранирования радиочастот. Это раскрывает широкий спектр применений, причем свойства углеродных нанотрубок позволяют их использовать в крайне малых количествах.

При постепенном увеличении концентрации технического углерода (ТУ) в полимере имеется критическая объемная доля v_c , при которой электропроводность возрастает на несколько порядков величины. Эта критическая объемная доля, как видно из рисунков 4, различна для различных полимеров и для различных сортов сажи.

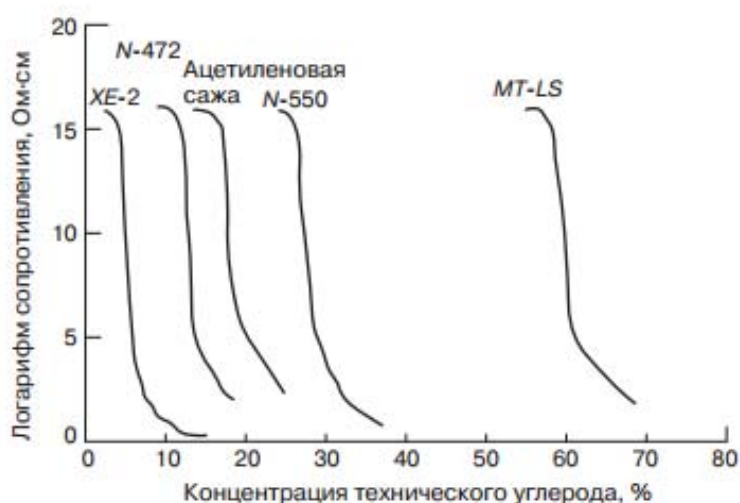


Рис. 4. Графики логарифма сопротивления в зависимости от концентрации для различных сортов технического углерода в ПЭВП

Как и можно было ожидать, она также зависит от смешения и конечно-го мезоскопического распределения ТУ в изолирующем матричном полимере. Было предположено, что частицы углерода не нуждаются в непрерывном физическом контакте, но если они находятся на достаточно близком расстоянии, примерно 2 нм, то электроны могут туннелировать через изолирующий полимер и обеспечивать путь для проводимости. Эти наблюдения привели к объяснению электропроводности на основе перколяционной теории, основанной на рассмотрении движения заряда в неупорядоченной среде. Разумеется, часть агломератов ТУ находится в тесном контакте, и внутри агрегатов может работать иной «графитный» механизм электропроводности.

При использовании углеродных нанотрубок проводимость достигается при более низком (по весу) наполнении, но эти материалы трудно диспергировать в расплавленных полимерах. Прежде чем углеродные нанотрубки смогут найти свое место как электропроводные наполнители, должны быть разработаны методы поверхностной функционализации дешевого производства. В качестве альтернативы нанотрубкам Фукусима и Джаль указывали на композиты, содержащие протравленный кислотой или функционализированный другими способами эксфолиированный графит с порогом проводимости менее 3 % об. Эти композиты проявляют одинаковые или лучшие механические свойства по сравнению с другими наполненными углеродом полимерами [5].

Несомненно, искусство создания хорошего электропроводящего композита заключается в использовании минимального количества электропроводящего компонента для достижения требуемого уровня электрических свойств, поэтому необходимо более детальное знакомство с факторами, которые определяют образование проводящей сетки данного компонента в выбранной матрице. Можно выделить два основных фактора.

1. Качество контактов между частицами. Образование проводящих путей в двухфазной системе зависит от частиц электропроводящей фазы образовывать хороший электрический контакт при их соприкосновении или сближении. Учитывая огромное количество контактов между частицами, любые изменения в свойствах контакта оказывают сильное влияние на электропроводность материала.

2. Форма и размер проводящих частиц. Расчет сопротивления скомпактивированных частиц углерода был успешно проведен с помощью простой модели, в которой принимается, что влияние на свойства контакта между частицами оказывает сжатие в точках контакта. Для расчета контактного сопротивления используется выражение $\rho l/\alpha$, где α – радиус круглого пятна контакта между сферическими частицами, намного меньше радиуса этих сфер, а ρ – удельное сопротивление материала частиц. Учитывая упругие и пластические деформации под действие сжимающих напряжений, изменяющих α , можно количественно оценить зависимость сопротивления

скомпактированных частиц от давления. Эта модель также применима к композитам с высокой концентрацией частиц, контакты между которыми образуют проводящие пути в материале. Учитывая сказанное, в случаях, когда доминирует контактное сопротивление, сферические частицы оказываются неэффективными, так как с точки зрения электропроводности большая часть материала сфер не включена в проводящие пути. Доля не участвующего в проводящих путях материала возрастает с увеличением диаметра сфер. 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. Кроме того, волокнистые наполнители, такие как углеродные волокна, улучшают механические свойства композита. На практике электропроводящие материалы подразделяют на две большие категории – композиты с частицами приблизительно сферической формы и композиты с удлиненными частицами, чаще всего волокнами. (примеры из патентов) Так, современные полимерные материалы, ставшие известными из уровня техники [6], [7], [8], подтверждают преимущество использования углеродных нанотрубок в виде волокон.

Библиографический список

1. Блайт, Э.Р. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. Блур; пер. с англ. – М.: Физматлит, 2008. – 376 с.
2. Гарбар, М.И. Справочник по пластическим массам / М.И. Гарбар, В.М. Катаев, М.С. Акутина. – М.: Химия, 1969. – 520 с.
3. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов, учебно-справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
4. Лущейкин, Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г.А. Лущейкин. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
5. Марино Ксантос. Функциональные наполнители для пластмасс / Марино Ксантос. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
6. Patent Application Publication 2011151254, United States, Int. Cl. D 02 G 3/36, B 05 D 5/12, B 82 Y 40/00. Electro-conductive fibers with carbon nanotubes adhered thereto, electro-conductive yarn, fibers structural object, and production processes thereof/ FUGETSU BUNSHI, AKIBA EIJI, HACHIYA MASA AKI; assignees National University Corp. Hokkaido University; Kurarayliving CO., LTD., Osasks-shi, Osaka; Mitsui & CO., LTD., Chiyoda-ku, Tokyo. – № 200913060596; 31.08.2009.
7. Patent Application Publication 2010159127, United States, Int. Cl. B05D5/12, METHOD FOR MAKING A CONDUCTIVE FILM OF CARBON NANOTUBES/ LIN KUAN-JIUH, SU JUN-WEI, HSU YING-CHEN; assignees LIN KUAN-JIUH, SU JUN-WEI, HSU YING-CHEN, IPCOOLER TECHNOLOGY INC. – № 20090579919; 15.10.2009.

Наука ЮУрГУ: материалы 67-й научной конференции
Секции технических наук

8. Patent Application Publication 2015017447, United States, Int. Cl. C25D13/04.ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITE SUBSTRATES COATED WITH ELECTRODEPOSITABLE COATING COMPOSITIONS AND METHODS OF PREPARING THEM / MORAVEK SCOTT, PEFFER ROBIN M, MAYO MICHAEL A; assignees PPG IND OHIO INC. – № 201313940943; 12.07.2013.