

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ
ТА ДИЗАЙНУ

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра хімічних технологій та ресурсозбереження

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему

«Одержання електропровідних полівінілхлоридних композиційних виробів з
антисептичними властивостями»

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма Хімічні технології виробництва
лікарських засобів і медичних виробів

Виконав: студент групи МГЛЗ-23

Роженко О.М.

Науковий керівник к.б.н, доц. Кислова О.В.

Рецензент: проф. Іщенко О.В.

Київ 2024

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра хімічних технологій та ресурсозбереження

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Освітня програма Хімічні технології виробництва
лікарських засобів і медичних виробів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувачка кафедри ХТР

_____ Вікторія ПЛАВАН

«_____» _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Роженку Олегу Миколайовичу

1. Тема кваліфікаційної роботи «Одержання електропровідних полівінілхлоридних композиційних виробів з антисептичними властивостями»

Науковий консультант Кислова Ольга Володимирівна, к.б.н., доцент
затверджені наказом КНУТД від «03» 09 2024 року № 188-уч.

2. Вихідні дані до кваліфікаційної роботи (проєкту) Удосконалення технології розробки електропровідних ПВХ-композиційних виробів, які володіють антисептичними властивостями

3. Зміст кваліфікаційної роботи (перелік питань, які потрібно опрацювати). Здійснити огляд літератури щодо вимог до полімерних матеріалів з антисептичними властивостями, охарактеризувати основні аспекти модернізації технології виготовлення електропровідних ПВХ-композиційних виробів, навести систему заходів з охорони праці та забезпечення умов захисту довкілля при утилізації виробів.

4. Дата видачі завдання «06» 09 2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапу кваліфікаційної роботи	Орієнтовний термін виконання	Примітка про виконання
1	Вступ		
2	Розділ 1. Літературний огляд у сфері електропровідних ПВХ-композиційних виробів		
3	Розділ 2. Методи та об'єкти дослідження електропровідних ПВХ-композиційних виробів		
4	Розділ .3 Струмопровідні та фізико-механічні властивості ПВХ композиції зі струмопровідним покриттям		
5	Висновки		
6	Оформлення (чистовий варіант)		
7	Подача кваліфікаційної роботи науковому керівнику для відгуку		
8	Подача кваліфікаційної роботи для рецензування (за 14 днів до захисту)		
9	Перевірка кваліфікаційної роботи на наявність ознак плагіату та текстових співпадінь (за 10 днів до захисту)		
10	Подання кваліфікаційної роботи завідувачу кафедри (за 7днів до захисту)		

З завданням ознайомлений:

Студент _____

Олег РОЖЕНКО

Науковий керівник _____

Ольга КИСЛОВА

АНОТАЦІЯ

Олег РОЖЕНКО. Одержання електропровідних полівінілхлоридних композиційних виробів з антисептичними властивостями.

Випускна кваліфікаційна робота на здобуття кваліфікації магістра.
Київський національний університет технологій та дизайну.

Київ, 2024 р.

Робота викладена на 71 сторінці, містить 5 таблиць, 8 рисунків, 53 посилань на літературні джерела.

Робота присвячена удосконаленню технології розробки електропровідних ПВХ-композиційних виробів, які володіють антисептичними властивостями. Охарактеризовано основні аспекти модернізації технології виготовлення електропровідних ПВХ-композиційних виробів, удосконалено систему заходів по охороні довкілля. Також в роботі зазначено заходи з охорони праці та техніки безпеки.

Ключові слова: антисептичні властивості ПВХ-композиційних виробів, електропровідні композиційні вироби, композиційні вироби, ПВХ-композиційні вироби.

ABSTRACT

Oleg ROZHENKO. Production of electrically conductive polyvinyl chloride composite products with antiseptic properties.

Graduation qualification work for obtaining a master's qualification. Kyiv National University of Technology and Design.

Kyiv, 2024

The work is laid out on 71 pages, contains 5 tables, 8 figures, 53 references to literary sources.

The work is devoted to the improvement of the technology for the development of electrically conductive PVC composite products that have antiseptic properties. The main aspects of the modernization of the production technology of electrically conductive PVC composite products have been characterized, and the system of environmental protection measures has been improved. Also, measures for occupational health and safety are specified in the work.

Key words: *antiseptic properties of PVC composite products, conductive composite products, composite products, PVC composite products.*

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. Літературний огляд у сфері електропровідних ПВХ-композиційних виробів	9
1.1. ПВХ-композиційні матеріали та вироби	9
1.1.1. Загальна характеристика та відмінні риси композиційних матеріалів	10
1.2. Структура і класифікація композиційних матеріалів	13
1.3. Електропровідні полімерні композити	19
Висновки до розділу 1	25
РОЗДІЛ 2. Методи та об'єкти дослідження електропровідних ПВХ-композиційних виробів	27
2.1. Отримання та характеристика електропровідних ПВХ-композиційних виробів	27
2.2. Характеристики електропровідних композиційних ПВХ	30
2.3. Створення електропровідного композитного ПВХ на основі полімерної матриці та комбінованого вуглецевого наповнювача	32
2.4. Методи попереднього визначення властивостей полімерів	35
2.5. Методи проведення досліджень	38
Висновки до розділу 2	47
РОЗДІЛ 3. Струмопровідні та фізико-механічні властивості ПВХ композиції зі струмопровідним покриттям	49
3.1. Струмопровідні властивості поверхневого шару	49
3.2. Поверхневий шар та механічні властивості виробів з ПВХ	54
3.3. Струмопровідні композиційні матеріали на основі полімерних гідрогелів	56
Висновки до розділу 3	62
ВИСНОВКИ	64
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	67

ВСТУП

Мета дослідження. Удосконалення технології розробки електропровідних ПВХ-композиційних виробів, які володіють антисептичними властивостями. Охарактеризувати основні аспекти модернізації технології виготовлення електропровідних ПВХ-композиційних виробів.

Завдання дослідження. На базі аналізу сучасної хіміко-технологічної літератури проаналізувати існуючі технології розробки електропровідних ПВХ-композиційних виробів, які володіють антисептичними властивостями.

Об'єкт дослідження. Об'єктом дослідження є електропровідні ПВХ-композиційні вироби з антисептичними властивостями.

Методи дослідження. Аналіз інформаційних джерел щодо особливостей електропровідних ПВХ-композиційних виробів, порівняння властивостей та способів їх виготовлення та застосування.

Практична цінність. В процесі дослідження були проаналізовані впливу зовнішнього електричного поля на модифікацію полімерів та композитів та обрано найбільш ефективні ПВХ-композиційні вироби з антисептичними властивостями.

Елементи наукової новизни. Показано можливість одержання електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілхлоридом або полівінілпіролідом на основі дослідження впливу природи та кількості наповнювача на електропровідні характеристики композитів.

Особистий внесок. Особистий внесок студента полягає в самостійному аналізі літератури з розв'язуваної проблеми, виконанні експериментальних досліджень, аналізі та математичній обробці одержаних результатів, формулюванні в співавторстві з науковим керівником мети, задач, основних теоретичних положень і висновків роботи. Студент брав

безпосередню участь в напрацюванні дослідних зразків, проведенні їх випробувань та обробці результатів досліджень.

Публікації. За результатами дипломної магістерської роботи було опубліковано одну наукову статтю.

Структура та обсяг роботи. Дипломна магістерська робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних джерел. Матеріали роботи викладені на 72 сторінках і містять 8 рисунків, 5 таблиць, 53 посилання на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД У СФЕРІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПВХ-КОМПОЗИЦІЙНИХ ВИРОБІВ

1.1. ПВХ-композиційні матеріали та вироби

Композиційні матеріали – це матеріали із двох, трьох і більше різнорідних фаз (речовин) щодо одного обсязі. Вони однорідні у макромасштабі, але гетерогенні у мікромасштабі. Внаслідок раціонального поєднання кількох вихідних компонентів утворюються нові матеріали із заданими властивостями, що не властиві вихідним компонентам, але зберегли в той же час індивідуальні особливості кожного з них. Мета створення композиційних матеріалів – покращення тих чи інших властивостей порівняно з такими властивостями вихідних компонентів, як механічні, теплофізичні, а також хімічна стійкість, довговічність тощо, або зниження собівартості матеріалів, у тому числі за рахунок застосування різних відходів.

В даний час до композиційних матеріалів прийнято відносити порівняно невелику групу матеріалів, зокрема бетони, полімери, органопластики, деревно-композиційні матеріали, склопластики, вуглепластики, боропластики, текстоліти, композиційні матеріали з металевою матрицею і композиційні матеріали на основі кераміки. Відмінність більшості композиційних матеріалів від традиційних полягає в тому, що їх отримання може бути поєднаний з процесом виготовлення виробу.

Загальне, що поєднує композиційні матеріали незалежно від їх походження, а саме всі ці матеріали є результатом об'ємного поєднання різнорідних компонентів, один з яких пластичний (сполучна, матриця), а інший має високу міцність і жорсткість (наповнювач, арматура), і при цьому композиції мають властивості, яких немає окремі складові. Ясно, що як першого, так і другого компонента можуть виступати найрізноманітніші за природою та походженням матеріали. Відомі композити на базі металів,

кераміки, скло, вуглець, пластиків та інших матеріалів. У широкому значенні слова практично кожен сучасний матеріал є композицією, оскільки всі матеріали надзвичайно рідко застосовуються в чистому вигляді. Це створює певні складнощі з погляду використання терміна – він поширюється найчастіше механічно попри всі складні системи, містять кілька компонентів. Слід наголосити, що наука про композиційні матеріали (розділ матеріалознавства) зародилася нещодавно, на рубежі 1960-х років, і розроблялася головним чином для вирішення проблеми поліпшення механічних характеристик та жаростійкості. В останні роки у зв'язку з розширенням комплексу властивостей, що реалізуються за допомогою полімерних композиційних матеріалів, значно активізувалися дослідження щодо створення антифрикційних композиційних матеріалів медичного та біологічного призначення, газонаповнених композиційних матеріалів, тепло- та електропровідних КМ, негорючих КМ та ін.

Взагалі полімери надійно закріпили свої позиції практично в усіх сферах людського життя і вже важко уявити побут і промисловість без полімерних матеріалів. За статистичними даними [2] на 2015 рік виробництво пластиків становило 322 млн. тон, на 2017 рік (це без врахування волокон) вже 348 млн. тон [3]. Така динаміка свідчить про те, що ідея позбавити людство пластика поки що залишається утопічною. Лідером виробництва є поліпропілен, поліетилен низької густини, волокна з поліфталіміду і так далі. Це пов'язане з наявністю оптимізованих технологій виробництва, дешевизною сировини та властивостями таких матеріалів [8].

1.1.1. Загальна характеристика та відмінні риси композиційних матеріалів

Сучасне визначення композиційних матеріалів передбачає виконання таких умов:

- композиція повинна бути поєднанням хоча б двох різнорідних матеріалів з чіткою межею розділу між фазами;

- компоненти композиції утворюють її своїм об'ємним поєднанням;
- композиція повинна мати властивості, яких немає в жодного з її компонентів окремо.

Композиційними (від лат. *compositio* - складання) називають матеріали, утворені з двох або більше різнорідних фаз і мають характеристики, що не властиві вихідним компонентам. Дане визначення добре відображає ідею композиту, але є надто широким, оскільки охоплює переважну більшість матеріалів та сплавів (наприклад, сталі, чавун, бетон та ін.). Сплави не є композитами, оскільки це матеріали на основі суміші індивідуальних речовин.

Композити - об'ємне монолітне штучне поєднання різнорідних за формою та властивостями двох і більше матеріалів (компонентів), з чіткою межею розділу, що використовує переваги кожного з компонентів і виявляє нові властивості, зумовлені граничними процесами [4]. За визначенням: композиційний матеріал (композит) є неоднорідним суцільним матеріалом, що складається з двох або більше компонентів, серед яких можна виділити армуючі елементи, що забезпечують необхідні механічні характеристики матеріалу, і матрицю (або сполучна), що забезпечує спільну роботу армуючих елементів. Тобто під композиційним матеріалом розуміється лише такий матеріал, у якому є межа розділу між складовими його матеріалами. Є й таке визначення КМ [10]: композиційні матеріали (композити) (від латів. *compositio* – складання) – багатокомпонентні матеріали, що складаються з полімерної, металевої, вуглецевої, керамічної. або іншої основи (матриці), армованої наповнювачами з волокон, ниткоподібних кристалів, тонкодисперсних частинок та ін. Шляхом підбору складу та властивостей наповнювача та матриці (сполучного), їх співвідношення, орієнтації наповнювача можна отримати матеріали з необхідним поєднанням експлуатаційних та технологічних властивостей.

До композиційних належать матеріали, що мають наступну сукупність ознак [7]:

- не зустрічаються в природі, оскільки створені людиною;
- складаються з двох або більше компонентів, що відрізняються за своїм хімічним складом і розділених вираженою межею;
- мають нові властивості, що відрізняються від властивостей складових їх компонентів;
- неоднорідні у мікрмасштабі та однорідні у макромасштабі;
- склад, форма та розподіл компонентів «запроектовані» заздалегідь;
- властивості визначаються кожним із компонентів, які у зв'язку з цим мають бути у матеріалі у досить великих кількостях (більше деякого критичного змісту).

Компонент, безперервний у всьому обсязі КМ, називається матрицею, переривчастий, роз'єднаний в об'ємі композиції - арматурою або армуючим елементом. Поняття «армуючий» означає «введений у матеріал з метою зміни його властивостей» (не обов'язково «зміцнювальний») [10]. Зазвичай композити є основою (матрицею) з одного матеріалу, армовану наповнювачами з волокон, шарів, диспергованих частинок іншого матеріалу. При цьому поєднуються властивості міцності обох компонентів. Шляхом підбору складу та властивостей наповнювача та матриці, їх співвідношення, орієнтації наповнювача можна отримати матеріал з необхідним поєднанням експлуатаційних та технологічних характеристик.

Включення – це розділений в обсязі компонент, який може бути посилюючим або армуючим. Міжфазна межа – це межа розділу між матрицею та включенням, що має властивості, відмінні від властивостей матриці та включення. Велике значення має розташування елементів композитного матеріалу як у напрямках діючих навантажень, і стосовно друг до друга, тобто. упорядкованість. Високоміцні композити, зазвичай, мають високоупорядковану структуру. На властивості композиційного матеріалу значною мірою впливають умови (методи) отримання (температура, тиск та інші впливу) [10]. В даний час в область композиційних матеріалів (композитів) прийнято включати різноманітні штучні матеріали, що

розробляються та впроваджуються у різних галузях техніки та промисловості, що відповідають загальним принципам створення композитних матеріалів. Традиційні матеріали вже не завжди чи не повністю відповідають потребам сучасної інженерної практики. Матрицями в композиційних матеріалах є метали, полімери, цементи та кераміка. Як наповнювачі використовуються найрізноманітніші штучні та природні речовини в різних формах (великорозмірні, листові, волокнисті, дисперсні, дрібнодисперсні, мікродисперсні, наночастинки). Відомі також багатокомпонентні композиційні матеріали.

1.2. Структура і класифікація композиційних матеріалів

Класифікація композиційних матеріалів за основними ознаками. Класифікують КМ за такими основними ознаками [2]:

- матеріалом матриці та армуючих елементів;
- геометрії компонентів;
- структуру та розташування компонентів;
- методом отримання. Іноді КМ поділяють за призначенням, але оскільки одні й самі КМ можуть мати різне призначення, цей принцип класифікації використовується рідко.

Повна характеристика КМ повинна містити всі зазначені ознаки, на практиці зазвичай обмежуються одним або двома з них. Загальна назва КМ, як правило, походить від матеріалу матриці. КМ із металевою матрицею називають металевими КМ, з полімерною – ПКМ, з неорганічною – неорганічними КМ. КМ, що містить два і більше різних за складом або природою матричних матеріалів, називається поліматричним. Характеристика КМ за матеріалом матриці та армуючих елементів вказує на їхню природу.

Назва полімерних КМ складається зазвичай із двох частин: у першій - вказується матеріал волокна, у другій - слово "пластик" або "волокніть" [7]. Наприклад, ПКМ, армовані СВ, називаються склопластиками або

скловолокнами, металевими – металопластиками (металоволокнітами), органічними – органопластиками (органоволокнітами), борними – боропластиками (бороволокнітами), УВ – вуглепластиками (вуглеволоконнітами), азбестовими – асбопластиками. Для металевих і неорганічних КМ поки що немає чітко встановленої номенклатури. Найчастіше використовують подвійне позначення: спочатку пишуть матеріал матриці, потім – матеріал волокна. Наприклад, позначення мідь – вольфрам (або $Ci - W$) відноситься до КМ з мідною матрицею та вольфрамовими волокнами; окис алюмінію – молібден (або $Al_2O_3 - Mo$) – до КМ на основі Al_2O_3 з арматурою з молібденових дротів.

КМ, що містять два або більше різних за складом або природою типу армуючих елементів, називаються поліармованими. Поліармовані КМ поділяються на прості, якщо армуючі елементи мають різну природу, але однакову геометрію (наприклад скловуглепластик - полімер, армований СВ і УВ), і комбіновані, якщо армуючі елементи мають різні і природу, і геометрію (наприклад, КМ, що складається з алюмінієвої матриці, борних волокон та прошарків з титанової фольги).

За кількістю компонентів [3]:

поліматричні – використання у матеріалі кількох матриць;

гібридні (поліармовані) використання наповнювачів різної природи.

Композити, які містять два або більше різних за складом та природою типу армуючих елементів, називаються поліармованими або гібридними. Гібридні композити можуть бути простими, якщо армуючі елементи мають різну природу, але однакову геометрію (наприклад, скловуглепластик – полімер, армований скляними та вуглецевими волокнами), і комбінованими, якщо армуючі елементи мають і різну природу, і різну геометрію (наприклад, бороалюміній) з титанової фольги).

За методом одержання [3]:

штучні;

природні.

До штучних відносяться всі композити, отримані в результаті штучного введення армуючої фази в матрицю, до природних - сплави евтектичного та близького до них складу.

В евтектичних композитах армуючою фазою є орієнтовані волокнисті або пластинчасті кристали, утворені природним шляхом у процесі спрямованої кристалізації. У міру створення нових композитів «старі» види класифікації розширюються та можуть виникати нові.

За механічною структурою композити діляться на кілька основних класів: волокнисті, шаруваті, дисперсно-зміцнені, зміцнені частинками та нанокомпозити [3]. Волокнисті композити армуються волокнами або ниткоподібними кристалами. Навіть невеликий вміст наповнювача в композитах такого типу призводить до суттєвого покращення механічних властивостей матеріалу. Широко варіювати властивості матеріалу дозволяє також зміна орієнтації розміру та концентрації волокон. У шаруватих композиційних матеріалах матриця і наповнювач розташовані шарами, як, наприклад, триплексах (багатошарове скло), фанері, клеєних дерев'яних конструкціях і шаруватих пластиках. Мікроструктура інших класів композиційних матеріалів характеризується тим, що матрицю заповнюють частинками армуючої речовини, а вони різняться розмірами частинок. У композитах, зміцнених частинками, їх розмір більше 1 мкм, а вміст становить 20 ... 25% (по 23 об'єму), тоді як дисперсно-зміцнені композити включають від 1 до 15% (за об'ємом) частинок розміром від 0,01 до 0,1 мкм. Розміри частинок, що входять до складу нанокомпозитів, ще менші і становлять 10...100 нм.

Органопластики – композити, у яких наповнювачами служать органічні синтетичні, рідше – природні та штучні волокна як джгутів, ниток, тканин, паперу тощо. У термореактивних органопластиках матрицею служать, як правило, епоксидні, поліефірні та фенольні смоли, а також поліаміди. Матеріал містить 40-70% наповнювача. Зміст наповнювача в органопластиках на основі термопластичних полімерів – поліетилену, ПВХ,

поліуретану тощо. – варіюється у значно більших межах – від 2 до 70 %. Органопластики мають низьку щільність ($1,1 \dots 1,4 \text{ г/см}^3$), вони легші за скло- і вуглепластики, відрізняються відносно високою міцністю при розтягуванні, високим опором удару і динамічним навантаженням, але в той же час низькою міцністю при стисканні та згинанні. Органопластики мають гарні діелектричні та теплоізоляційні характеристики, ударну в'язкість, хімічну стійкість, радіопрозорість, більш високу здатність демпфувати механічну та звукову вібрацію в порівнянні зі склопластиками та іншими композиційними матеріалами.

Властивості визначаються природою волокна та сполучного, видом, орієнтацією та змістом наповнювача, взаємодією на межі волокно – сполучною, технологією виготовлення. Найбільш високими механічними властивостями мають органопластику на основі арамідних волокон. По ударній міцності при розтягуванні вони перевершують склопластики в 1,5 ... 1,8 рази, а за ударним модулем пружності - більш ніж в 2 рази. При розтягуванні органопластиків на основі безперервних орієнтованих арамідних волокон в інтервалі від -250 до 200°C спостерігаються лінійна залежність деформації від навантаження, а також зростання модуля пружності зі зниженням температури. При стисканні у арамідних органопластиків, а також при розтягуванні та стисканні у органопластиків, армованих більшістю інших волокон, виявляються пластичні властивості. Основний недолік арамідних органопластиків - низька міцність при стисканні вздовж волокон (у 5...10 разів менше, ніж при розтягуванні). Арамідні органопластики здатні витримувати протягом 1000 год статичні навантаження, за величиною рівні 90% від руйнівної напруги при розтягуванні, тривало працюють при підвищених температурах ($180 \dots 200^\circ\text{C}$), мають високу втомну міцність.

Здатність поглинати механічні вібрації та звук у них у 2...4 рази вища, ніж у склопластиків, та у 10...40 разів вища, ніж у алюмінієвих сплавів. Теплопровідність органопластиків (наповнювач – тканини, джгути чи нитки)

у напрямі, перпендикулярному шарам, становить $0,012 \dots 0,020 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$, а коефіцієнт лінійного термічного розширення вздовж волокон може мати негативні значення (наприклад, від $-2 \cdot 10^{-6}$ до $-4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$). Для арамідних органопластиків характерна висока хімічна стійкість до дії органічних розчинників, мастил, рідких палив та води. Арамідні органопластики на основі поліамідних і фенольних сполучних мають вогнестійкість і низький димовиділення при горінні. Важливу роль поліпшенні механічних характеристик органопластика грає ступінь орієнтації макромолекул наповнювача. Макромолекули жорстколанцюгових полімерів, таких, як поліпарафенілтерефталамід (кевлар), в основному орієнтовані в напрямку осі полотна і тому мають високу міцність при розтягуванні вздовж волокон. З матеріалів, армованих кевларом, виготовляють бронежилети. Технологія виробництва органопластиків та виробів з них така сама, як технологія виготовлення склопластиків.

Органопластики знаходять широке застосування в авіа- та космічній техніці, авто- та суднобудуванні, машинобудуванні для виготовлення елементів конструкцій, бронезахисної броні, радіопрозорого матеріалу; в електро-, радіо- та електронній техніці – для обмотки роторів електродвигунів, виробництва електронних плат із регульованою жорсткістю та високою стабільністю розмірів; у хімічному машинобудуванні – для трубопроводів, ємностей; для виробництва спортивного інвентарю та інших галузях промисловості [10].

Сьогодні найбільше застосування отримують матеріали, армовані високоміцними і високомодульними безперервними волокнами. До них відносять полімерні композиційні матеріали на основі термореактивних і термопластичних сполучних, армованих скляними, вуглецевими, органічними, борними та ін. волокнами; металеві композиційні матеріали на основі сплавів Al, Mg, Cu, Ti, Ni, Cr, армованих борними, вуглецевими або карбідокремнієвими волокнами, а також сталевим, молібденовим або вольфрамовим дротом; композиційні матеріали на основі вуглецю,

армованого вуглецевими волокнами; композиційні матеріали на основі кераміки, армованої вуглецевими, карбідокремнієвими та ін. жаростійкими волокнами і SiC. Використання вуглецевих, скляних, амідних і борних волокон, що містяться в матеріалі в кількості 50-70 %, дозволяє створювати композиції з питомою міцністю і модулем пружності в 2-5 разів більшими, ніж у звичайних конструкційних матеріалах та сплавах. Крім того, ці матеріали перевершують їх по термостійкості, вібростійкості, шумопоглинанню, ударній в'язкості та ін. властивостям [4]. Нанесення металевої матриці на наповнювач здійснюють в основному з розплаву матеріалу матриці, електрохімічним осадженням або напиленням. Формування виробів проводять методом просочування каркаса з армуючих волокон розплавом металу під тиском до 10 МПа або з'єднанням фольги з армуючими волокнами із застосуванням прокатки, пресування, екструзії при нагріванні до температури плавлення матеріалу матриці [7]. Один із загальних методів виготовлення полімерних та металевих волокнистих і шаруватих композиційних матеріалів- вирощування кристалів наповнювача в матриці безпосередньо в процесі виготовлення деталей, при створенні жароміцних сплавів. Легування розплавів карбідним та інтерметалевими сполуками, призводить до зміцнення сплавів і дозволяє підвищити температуру їх експлуатації на 60-80⁰С. матеріали на основі вуглецю поєднують низьку щільність з високою теплопровідністю , хімічною стійкістю, постійністю розмірів при різких перепадах температур, а також зі зростанням міцності та модуля пружності при нагріванні до 2000⁰С в інертному середовищі. Високоміцні матеріали на основі кераміки отримують при армуванні волокнистими наповнювачами, а також металевими та дисперсними частинками. Армування безперервними волокнами SiC дозволяє отримувати матеріали, які характеризуються підвищеною в'язкістю, міцністю на вигині високою стійкістю до окислення при високих температурах. Однак армування кераміки волокнами не завжди призводить до значного підвищення її міцнісних властивостей через відсутність

еластичного стану матеріалу при високому значенні його модуля пружності. Армування дисперсними металевими частинками дозволяє створити кераміко-металічні матеріали, що володіють підвищеною міцністю, теплопровідністю, стійкістю до теплових ударів. Армування матеріалів дисперсними металевими частинками призводить до різкого підвищення міцності внаслідок створення бар'єрів на шляху руху дислокацій. Таке армування застосовують при створенні жароміцних хромонікелевих сплавів. Матеріали одержують введенням тонкодисперсних частинок в розплавлений метал з подальшою переробкою звичайних злитків у вироби [10].

1.3. Електропровідні полімерні композити

Електропровідні полімерні композити (ЕПК) утворюють шляхом змішування діелектричної полімерної матриці з електропровідними наповнювачами, такими як сажа (CB), вуглецеві волокна (CF), вуглецеві нанотрубки (CNT) або будь-які відповідні частинки наповнювача, які створюють хороший електропровідний шлях через полімерну матрицю [51]. ЕПК демонструють декілька цікавих характеристик, таких як висока електропровідність, мала вага, стійкість до корозії та хороші механічні характеристики [23]. Тим не менш, його морфологія та структура провідних мережеских шляхів у складовій матриці є ключовими параметрами для кращої електропровідності КПК [24]. Сучасна технологія запропонувала ЕПК в різних сферах застосування, включаючи датчики, компоненти схемних пристроїв, акумулятори, електроди паливних елементів і біполярні пластини паливних елементів [51]. Для того, щоб матеріал став електропровідним, концентрація провідної фази повинна бути вище порогу перколяції, як детально описано в теорії перколяції. Кореляція, яка існує між електропровідністю частинок наповнювача в різних полімерних матрицях і концентраціях наповнювача, зазвичай залежить від об'ємної частки компонентів і морфології наповнювача [22]. Теорія перколяції класифікується на дві основні області; нижче порогу перколяції і вище

порогу перколяції. В області нижче порогу перколяції електропровідність еквівалентна електропровідності ізоляційної полімерної матриці при низьких навантаженнях наповнювача, оскільки частинки наповнювача диспергуються без утворення провідної мережі по всьому композиту. У міру збільшення концентрації наповнювача утворюються безперервні провідні мережі до досягнення певної критичної об'ємної частки, відомої як поріг перколяції. За межею перколяції провідна сітка збільшується зі збільшенням концентрації наповнювача, поки електропровідності не вийде на плато [49].

Дослідження показали, що існують численні фактори, які можуть впливати на електропровідність полімерного композиту, такі як розподіл наповнювача, форма та розмір, співвідношення сторін, провідність наповнювача та взаємодія з матрицею, природа полімерної матриці, змочуваність, форма, орієнтація, спосіб виготовлення [51]. На основі цих факторів були запропоновані різні моделі для прогнозування електропровідності композитних матеріалів. Однак більшість моделей зазвичай використовують об'ємну частку як основу розрахунків при прогнозуванні електропровідності композитної системи [49].

Доцільно звернути увагу на особливості впливу зовнішнього електричного поля на модифікацію полімерів та композитів. Відомо, що більшість полімерів є діелектриками, однією з основних властивостей яких є здатність до поляризації під дією зовнішнього постійного електричного поля (ЗПЕП). При внесенні діелектрика в електричне поле центри тяжіння позитивних і негативних зарядів зміщуються відносно своїх рівноважних положень, і виникає електрична поляризація середовища. Для полімерів характерні такі види діелектричної поляризації: 1) електронна поляризація, обумовлена зсувом орбіт руху електронів під впливом зовнішнього поля; 2) атомна поляризація, пов'язана зі зміщенням ядер атомів; 3) поляризація пружнозв'язаних диполів; 4) дипольна поляризація, обумовлена тепловим рухом ділянок макромолекули (або макромолекули як цілого) з постійними дипольними моментами.

Величина поляризації полімерних діелектриків залежить від кількості диполів в одиниці об'єму полімеру; взаємодії між макромолекулами дипольного моменту повторюваної ланки макромолекул [6]. Якщо на систему діє зовнішнє електричне поле (ЗЕП), то змінюється потенціальна енергія взаємодії структурних елементів і, відповідно, вірогідність розміщення макромолекул у різних конформаціях [5]. Автори вивчали діелектричні та термомеханічні властивості, а також густину аморфних полімерів на основі вінілхлориду, макроланцюги яких відрізнялися кількістю та розташуванням полярних груп, утворених атомом хлору з вуглецем основного ланцюга, в процесі відпалення їх в ЗПЕП ($100 \cdot 10^5$ В/м) при температурі, на 10 К вищій за температуру склування протягом 60 хв. Встановлено, що при відпаленні система наближається до стану термодинамічної рівноваги. Електричне поле гальмує цей процес і, зокрема, конформаційну зміну стану макромолекул.

Порівняльний аналіз даних для ПВХ та його співполімерів призводить до висновку, що при відпаленні з електричним полем та без нього визначальними факторами у зміні кінетичних характеристик полімеру є не кількість полярних груп у ланцюзі, а порядок їх розташування в ланках і пов'язана з цим жорсткість ланцюга. Загальним висновком дослідження є те, що дія електричного поля в процесі відпалення або затримує перебудову структури полімеру, або вносить певні зміни у взаємне розташування бічних груп, конформацію, щільність упакування та взаємодію макромолекул. Міру ефекту поля визначає, разом із фактором полярності, фактор гнучкості ланцюга макромолекули та її бічних груп.

Проведене в роботі [45] вивчення теплового впливу та його тривалості на структуру та властивості ряду полімерів і кополімерів показало, що процес відпалення допомагає системі наблизитись до термодинамічно-рівноважного стану. Також встановлено, що накладання слабкого електричного поля ускладнює процес наближення системи до стану рівноваги при відпаленні, оскільки це поле викликає поляризацію полімеру-

діелектрика, а електричні сили, що при цьому виникають, створюють особливі умови для процесу перебудови структури полімеру. Вплив електричного поля ($100 \cdot 10^5$ В/м) і термообробки на структуру та фізичні властивості ряду полімерів з різною полярністю і гнучкістю ланцюгів – плівок ПВХ і поліакрилонітрилу (ПАН) та їх кополімерів вивчався методом діелектричної релаксації, що дало можливість встановити, що значення діелектричної проникності для плівок, відпалених в умовах дії електричного поля, більші, ніж для зразків, відпалених без поля. Це пояснюється тим, що під впливом електричного поля порушуються локальні електронейтральності макромолекул; при цьому макромолекула набуває наведеного дипольного моменту (тобто поляризується); водночас має місце додаткова поляризація у фазі з докладеним полем, що еквівалентно певному внеску до дійсної частини діелектричної проникності полімеру. Розрахунки показують, що додаткова поляризація, викликана електричним полем, становить від 1 до 4 % від поляризації плівок, які були відпалені без дії поля і поляризувалися при діелектричних дослідженнях. Тобто під впливом електричного поля в об'ємі полімеру відбувається певна орієнтація ділянок макромолекул і самих макромолекул, і електричне поле протидіє прийняттю макромолекулами енергетично найбільш вигідної конформації – згорнутої. Це відповідно збільшує й ефективний дипольний момент ланки макромолекули, оскільки дипольний момент ланцюга макромолекул дорівнює не сумі дипольних моментів усіх ланок, а сумі проєкцій дипольних моментів ланок на напрямок електричного поля. Тобто в плівках, відпалених в умовах дії електричного поля, ланки макромолекул менш розорієнтовані, ніж у зразках, відпалених без дії поля. Ймовірно, електричне поле протидіє в макромолекулах з великим дипольним моментом, додатково поляризованих, і до того ж щільно упакованих, певним обертам ділянок ланцюгів – розорієнтації цих ділянок відносно одна одної.

Щільність упакування макромолекул при цьому залишається великою, на що вказують більші значення густини й температури розм'якшення (ТР)

плівки, відпаленої в електричному полі. Цей результат пояснюється більшою напруженістю ланцюгів, обумовленою примусовою розгорнутістю макромолекул, а дипольно-сегментальний рух у напруженіших ланцюгах відбувається при вищій температурі.

Поляризація плівок полімеру відбувається внаслідок намагання зв'язаних у єдиний ланцюг ланок розміститись таким чином, щоб їх дипольні моменти і поляризовані зв'язки були зорієнтовані в напрямку зовнішнього поля.

В умовах збільшення теплового руху (температура відпалення вища за температуру склування полімеру) порушується рівновага між кількістю зв'язаних бічних груп і незв'язаних у бік збільшення кількості останніх. При відпаленні плівок полімерів у електричному полі теж порушується ця рівновага, проте електричне поле викликає через поляризацію появу на ланцюгах наведеного заряду, що протидіє згортанню ланцюгів. Поява електричних сил збільшує потенційний бар'єр обертання ланок та зменшує ймовірність переходу сегментів макромолекули з одного стану рівноваги до іншого.

Перебудова структури полімерної плівки при її відпаленні в електричному полі відбувається в умовах вимушеної орієнтації полярних груп, що змінює термодинамічний стан системи. Вплив електричного поля на стан системи при відпаленні слід розглядати в єдності термодинамічного та релаксаційного підходів. Зміна термодинамічного потенціалу системи внаслідок зміни температурних умов (відпалення) складається зі зміни внутрішнього потенціалу макромолекул та потенціалу їх взаємодії.

При відпаленні полімеру без дії електричного поля основний внесок у термодинамічний потенціал системи вносить зміна внутрішнього потенціалу самих макромолекул, а з електричним полем — потенціалу взаємодії макромолекул. У першому випадку відбувається помітна зміна конформаційної ентропії макромолекул. Це завжди супроводжується енергетичними ефектами, оскільки різні конформації відрізняються одна від

одної енергетично: при переході макромолекули з однієї конформації в іншу змінюється енергія взаємодії окремих її ділянок і груп. Крім того, зміна внутрішньої енергії обумовлена і зміною оточення будь-якої обраної макромолекули іншими через зміну густини плівки.

При відпаленні в електричному полі за рахунок зміни потенціалу взаємодії власні часи структурної релаксації уповільнюються, і система після відпалення (при $T < T_c$) заморозиться з конформацією макромолекул, близькою до конформації у вихідному (до відпалення) стані системи. Викликаний дією електричного поля стан системи після відпалення залишається більш термодинамічно нерівноважним, ніж стан системи, відпаленої без електричного поля. Таким чином, механізм впливу електричного поля зводиться до кінетичного гальмування електричними силами трансляційного руху сегментів, ускладнення конформаційної перебудови (згортання) макромолекул та переходу системи до стану з мінімумом вільної енергії. Це гальмування слід розглядати як зменшення кінетичної гнучкості макромолекул.

Дослідження впливу електричного поля ($10 \cdot 10^5$ В/м) на акустичні властивості та густину в процесі пластифікації та антипластифікації ПВХ дибутилфталатом (ДБФ) вивчались у роботі [Максимцев Ю.Р. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000.– Вип. 8. – С. 49–50.]. Встановлено, що під дією ЗПЕП релаксаційні властивості композитів при вмісті ДБФ 0÷4 об. % виявляються більш інтенсивно, тоді як, у міру зростання вмісту ДБФ ($\varphi \approx 10$ об. %) властивості систем нівелюються. Це пояснюється тим, що при введенні пластифікатора в кількості до 4 об. % у ПВХ він у першу чергу заповнює міжмолекулярні області, що супроводжується блокуванням їх вільного об'єму та зміною характеру міжкластерної взаємодії. При подальшому зростанні вмісту ДБФ до 10 об. % молекули пластифікатора не тільки утворюють мікроагрегації у міжкластерних областях, але й дифундують у кластери ПВХ. При цьому міжкластерні області вже заповнені молекулами пластифікатора, що

ускладнює їх подальшу орієнтацію під дією електричного поля, і в результаті вплив його на властивості композиції нівелюється. Отже, зміна характеру концентраційних залежностей динамічних модулів під дією електричного поля зумовлюється орієнтацією молекул пластифікатора в полі, що спричиняє перерозподіл вільного об'єму композицій.

Електрофізичні властивості металонаповнених полімерних композитів на основі ПВХ, наповненого високодисперсним порошком вольфраму (W), в процесі формування їх структури в ЗПЕП ($10 \cdot 10^5$ В/м) вивчались авторами роботи [13]. Показано, що накладання ЗПЕП в процесі формування матеріалу призводить до зростання електропровідності систем (ПВХ+W). Отримані теоретичні розрахунки підтверджують, що зміна провідності систем (ПВХ+W), сформованих у ЗПЕП, відбувається за рахунок явищ, які виникають на границі поділу фаз метал-полімер. Використання електричних полів для керування тепломасопереносними властивостями капілярно-пористих тіл є актуальним завданням і викликає великий теоретичний і практичний інтерес для сучасної молекулярної теплофізики дисперсних систем [9]. Наведені теоретичні міркування й експериментальні дані свідчать про інтенсифікацію теплопереносу у вологому полімерному капілярнопористому тілі при накладанні зовнішніх однорідних і неоднорідних полів [9]. Встановлено, що зовнішні електричні поля значно змінюють кількість адсорбованої вологи та швидкість її переміщення в іонообмінних матеріалах. Величина і характер цих змін визначається градієнтом полів, видом обмінних іонів і температурою [16].

Висновки до розділу 1

ПВХ - аморфний матеріал, властивості якого сильно залежать від методу отримання. ПВХ отримують: суспензійним (suspension); емульсійним (emulsion) методами; полімеризацією в масі – блочним методом.

Суспензійний ПВХ або ПВХ С (PVC-S) має порівняно вузький молекулярно-масовий розподіл, малий рівень розгалуженості, більш високий

рівень чистоти, низьке водопоглинання, хороші діелектричні властивості, кращу термостійкість і світлостійкість. Емульсійний ПВХ або ПВХ Е (PVC-E) характеризується широким молекулярно-масовим розподілом, високим вмістом домішок, високим водопоглинанням, найгіршими діелектричними характеристиками, найгіршою термостійкістю та світлостійкістю.

Максимальна температура тривалої експлуатації 60°C. FPVC (пластифікований) витримує охолодження до -60°C, RPVC - до -15°C. Температура склування: 70 – 105°C. Має широкий розкид механічних характеристик. FPVC – еластичний матеріал. RPVC має високу міцність та жорсткість. Матеріал на основі суспензійного ПВХ має хороші діелектричні характеристики (але гірше ніж у PE, PP, PS).

ПВХ застосовується в медицині та при виробництві медичного інструменту, обладнання та інвентарю вже понад 50 років. Поштовхом до широкого застосування ПВХ у цій галузі стала нагальна потреба замінити гуму та скло попередньо стерилізованими предметами одноразового (і не лише) використання. Згодом ПВХ став найбільш популярним полімером у медицині завдяки хімічній стабільності та інертності. Продукція з нього дуже різноманітна і легко вироблена. Медичні продукти ПВХ можуть бути використані всередині людського тіла, легко стерилізуються, не тріскаються і не протікають.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПВХ-КОМПОЗИЦІЙНИХ ВИРОБІВ

2.1. Отримання та характеристика ПВХ-композиційних виробів

За відкриттям вінілхлориду стоїть французький хімік Анрі Віктор Реньо, який здійснив свій прорив у 1835 році. У 1872 році німецьким хіміком Ойгеном Бауманом був розроблений ПВХ: його освіта відбулася в результаті впливу світла на розчин вінілхлориду. Через кілька десятиліть 1912 року німець Фріц Клатте став першою людиною, якій вдалося розробити промисловий синтез полівінілхлориду. Саме він був удостоєний патенту на технологію виробництва ПВХ. У 1930-х роках біля Німеччини почали масово виробляти даний матеріал. Активне застосування ПВХ розпочалося після закінчення Другої світової війни [15]. Сьогодні з матеріалу виготовляються різні речі: посуд, труби, електрична ізоляція і так далі. Також полівінілхлорид знайшов своє застосування у виробництві пластикових вікон.

Якщо розглядати ПВХ з погляду будови, то йдеться про аморфний полімер. Фізико-хімічні властивості ПВХ - це насамперед висока міцність, хімічна стійкість, негорючість. Полівінілхлорид є універсальним полімером. Залежно від того, яким способом він був отриманий і за яким рецептом виготовлений, пластик доступний у широкому асортименті: існують жорсткі, м'які, прозорі та непрозорі моделі, здатні експлуатуватися за температури від -80 до +90-110 градусів за Цельсієм.

Як основна сировина для синтезу ПВХ використовується хлор (57%). Інші 43% припадають на продукти нафтопереробки. Особливості полівінілхлориду дозволяють йому активно використовуватися як конструктивний матеріал. Його очевидні переваги полягають у [2]:

Висока механічна міцність.

Стійкість до механічного стирання.

Невеликого відносного подовження.

Стійкість до вологи.

Стійкості до лужних та кислотних середовищ, розчинів солей.

Хороші властивості електроізоляції.

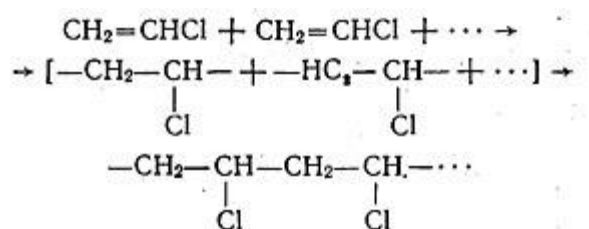
Стійкість до низьких температур.

Особливості різних видів полівінілхлориду визначаються його структурою. Почнемо з огляду суспензійного полівінілхлориду, що володіє вузьким молекулярно-масовим розподілом. Так як його молекули практично не розгалужуються, ПВХ-С не вбирає воду, проявляє підвищену стійкість до світла і нагріванню, краще інших ізолює електрика. Краще ПВХ-С ізолює електрика тільки поліпропілен, поліетилен і полістирол.

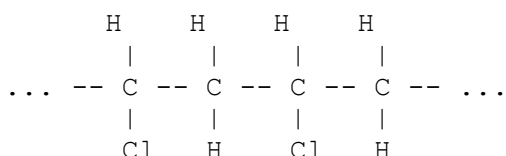
Якщо оцінювати матеріал PVC з колишнім критерієм, то наступним необхідно відзначити емульсійний полівінілхлорид, який притаманне широке молекулярне розподіл. По всіх перерахованих параметрах він поступається ПВХ-С, але і коштує така сировина дешевше.

При додаванні пластифікуючих компонентів в базову полімерну суміш, отримують пластифікований ПВХ. Вироби на його основі можуть похвалитися відмінною хімічною інертністю. Такого полівінілхлориду не шкодить тривалий контакт з маслами, лугами, бензином, кислотами.

У присутності органічних пероксидних сполук при 40 С і тиску 5 атм хлорвініл легко полімеризується в еластичну масу, яку й називають поліхлорвініловою смолою [3].



Структурна формула ПВХ



Поліхлорвініл досить стійкий проти дії кислот і лугів. Він має високі діелектричні властивості, негорючий, легко фарбується. Поліхлорвініл порівняно легко розкладається при нагріванні, виділяючи хлористий водень. Істотним недоліком ПВХ є низька теплостійкість (не вище 70 °C). При низьких температурах пластифікат втрачає міцність, а при високих різко погіршує свої діелектричні властивості.

Хлоруванням полівінілхлориду одержують перхлорвінілову смолу, з якої виготовляють хімічно стійке волокно хлорин. Застосовується для електроізоляції проводів та кабелів, виробництва листів, труб (переважно хлорований полівінілхлорид), плівок, плівок для натяжних стель, штучних шкір, Полівінілхлоридного волокна, пінополівінілхлоріда, лінолеума, взуттєвих пластикатів, меблевої кромки тощо. Також застосовується для виробництва грамплатівок (тобто вінілових), профілів для виготовлення вікон і дверей [3].

Полівінілхлорид використовують як ущільнювач в побутових холодильниках, замість відносно складних механічних затворів. Це дало можливість застосувати магнітні затвори в вигляді намагнічених еластичних вставок, які розміщені в балоні ущільнювача.

Миючі шпалери покриваються плівкою з ПВХ з лицьового боку, що робить шпалери непромокальними. Також знаходить широке застосування в піротехніці як донор хлору, що необхідно для створення кольорових вогнів. Широко застосовується в рекламі: для оформлення вітрин магазинів і торгових точок, створення рекламних банерів і плакатів. Служить сировиною для виробництва різного роду продукції від грамплатівок і плакатів до наклейок. Шаром ПВХ покрита металева сітка восьмикутника, де проводять змагання з ММА. З ПВХ також роблять презервативи для людей з алергією на латекс.

Полівінілхлорид використовується у виробництві трикотажних робочих рукавиць для нанесення різних малюнків на

трикотажну основу. ПВХ-малюнок на рукавичці дозволяє забезпечити хороше захоплення при виконанні різних робіт, запобігає процесу ковзання, збільшує зносостійкість продукції. Полівінілхлорид використовується для виробництва хлорованого полівінілхлориду, який має найвищі характеристики вогнестійкості і найвищу температуру займання (482°C) серед термопластів.

2.2. Характеристики електропровідних композиційних ПВХ

Електропровідні композиційні покриття – це полімерні композиційні матеріали, які можуть проводити електричний струм та застосовуються для створення електричних контактів або заземлення поверхонь. Вони можуть бути нанесені на різні субстрати, такі як метал, скло, пластик та інші матеріали. Ці покриття зазвичай складаються з полімерної матриця, яка містить металеві частинки, такі як мідь, алюміній або срібло, які забезпечують електропровідність або вуглецеві наповнювачі, такі як сажа, графіт, нанотрубки, графен, вуглецеві волокна, чи їх комбінація [2; 3]. Покриття можуть бути нанесені на субстрати різними способами, наприклад, методом напилення, фарбування або шпаклювання. Електропровідні композитні покриття широко використовуються в електроніці, електротехніці, телекомунікаціях та інших галузях, де потрібний надійний електричний контакт або заземлення.

Електропровідні композитні покриття можуть бути як антистатичними, так і діелектричними, в залежності від їх здатності проводити електричний струм. Антистатичні покриття призначені для зниження накопичення статичної електрики на поверхні, що може призвести до виходу з ладу електронних пристроїв або, навіть, до спалаху у вибухонебезпечних зонах. Вони мають високу електропровідність та забезпечують швидкий статичний час загасання, що дозволяє уникнути накопичення статичного заряду. Діелектричні покриття, навпаки, мають високий рівень ізоляції і не проводять електричний струм. Вони використовуються для захисту

поверхонь від корозії, абразивного зношування або інших пошкоджень та забезпечують електричну ізоляцію для електронних компонентів та пристроїв [4]. Однак деякі покриття можуть мати і антистатичні і діелектричні властивості, що дозволяє забезпечити захист від статичної електрики і одночасно надати ізоляційний захист. Електропровідні композитні покриття з опором 100 Ом і нижче можуть використовуватися для створення нагрівальних елементів, так як вони мають досить високу електричну провідність для передачі потужності нагріву. Однак, ці матеріали можуть також використовуватися для створення екрануючих і відбиваючих поверхонь, так як, вони також мають досить високу провідність для цих цілей.

Електропровідні композитні матеріали з низьким опором можуть використовуватися для створення різних типів нагрівальних елементів, таких як плівкові нагрівачі, нитки, термоелектричні перетворювачі та інші. Ці нагрівальні елементи можуть застосовуватись у різних галузях промисловості – медицині, автомобільна промисловість, електроніка, тощо. Крім того, електропровідні композитні матеріали можуть використовуватися для створення поверхонь з екрануючими властивостями. Ці матеріали дозволяють створювати захисну екрануючу оболонку, для електронних пристроїв, що допомагає захистити їх від електромагнітних перешкод. Також вони можуть використовуватися як електромагнітні екрани в різних галузях, таких як, аерокосмічна або медицина, де потрібен захист від електромагнітних полів [7]. В електропровідних композиційних покриттях реалізовувана провідність описується перколяційною теорією і в значній мірі залежить від технологічних операцій створення даного покриття. Важливою стадією отримання електропровідного композитного покриття є процес диспергування наповнювача і розподілу його частинок в полімерній матриці при створенні рідкого композиційного матеріалу.

2.3. Створення електропровідного композитного ПВХ на основі полімерної матриці та комбінованого вуглецевого наповнювача

Вибір полімерної матриці та використання наповнювачів у складі ПВХ-композиту дає змогу забезпечити необхідні, наперед задані властивості композиту. Одним з наповнювачів, що покращує механічні властивості (збільшує міцність полімеру, гальмуючи поширення тріщин) та надає електричної та теплової провідності є вуглецеві нанотрубки (ВНТ) [2]. Вуглецеві нанотрубки – циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів, що складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються зазвичай напівсферичною голівкою [3]. Вуглецеві нанотрубки – це штучно отримана структура, що являє собою сукупність атомів у вигляді трубок з порожниною всередині довжиною до 100 нм і діаметром 1–2 нм. Трубочата форма має три контактні поверхні: зовнішню, внутрішню поверхні та кінці трубок [4]. Нанотрубки бувають різної форми: одношарові та багатошарові, прямі та спіральні, з відкритими та закритими кінцями. Одношарові нанотрубки становлять пласт вуглецевих атомів, звернутих у трубку – внутрішній діаметр 0,2–2 нм. Багатошарові нанотрубки побудовані з декількох графітових циліндрів з простором між шарами приблизно у $3,4 \text{ \AA}$ – внутрішній діаметр 2–100 нм. ВНТ мають низьку густину (одношарові – $1,4 \text{ г/см}^3$ і багатошарові вуглецеві нанотрубки – $1,8 \text{ г/см}^3$). За питомою, віднесеної до густини, міцністю вуглецеві нанотрубки далеко перевершують всі інші матеріали [7].

Фізико-хімічні властивості ВНТ обумовлені високою міцністю вуглець-вуглецевих зв'язків, сітчастою гексагональною будовою і відсутністю дефектів, а також тим, що довжина нанотрубок в десятки разів перевищує діаметр. Електричні властивості нанотрубок пов'язані з тим, що атоми вуглецю мають потрібну координацію, а тому нанотрубки – це ароматичні системи, у яких три із чотирьох валентних електронів беруть участь в утворенні сигма(σ)-зв'язків, а четвертий утворює пі(π)-зв'язок. Саме π -

електрони завдяки слабким зв'язкам переносять заряд. Це пояснює електричні властивості нанотрубок. Завдяки великому відношенню довжини трубок до їх діаметра, нанотрубки мають перколяційні властивості. Перколяція – протікання і фільтрація рідини в пористих матеріалах, а також протікання струму в неоднорідних матеріалах. Введення навіть невеликої кількості провідникових трубок в діелектричні матеріали значно покращує їхні властивості (додавання в резину або пластик 0,1–0,2 % призводить до покращання електропровідності такого композиційного матеріалу в 1000 разів [10]).

У розробці нових полі(вінілхлоридних) (ПВХ) матеріалів, у тому числі композитів, приділяється підвищена увага через їх широке використання для різних цілей у листах, трубах, шлангах, профілях, покриттях виробів для конструкційних цілей тощо. Крім того, поліефірні матеріали широко використовуються як фарби, герметики, наповнювачі, як когеренти для виготовлення виробів різного призначення [31]. Завдяки фізичній модифікації застосувань ПВХ за рахунок введення додатків різного характеру можна створити матеріали з необхідним набором показників ефективності для конкретного практичного призначення продукту.

Полімерні композиційні матеріали, в тому числі пластифікований і модифікований ПВХ, складаються з суцільної полімерної матриці, в якій рівномірно розподілений дискретний або суцільний фазовий наповнювач [47]. Таким чином, роль полімерної матриці полягає у створенні міцного зв'язку між окремими елементами та забезпеченні монолітності наповнювача композиту та здатності до переробки у високоеластичний та в'язкотекучий стан [18; 38].

Наповнювач надає композиту міцність, в'язкість, термостійкість та інші цінні властивості [25]. Крім того, поверхня наповнювача впливає на процеси структуроутворення в поверхневому шарі і в композитах за певних умов реалізуються такі властивості, якими не володіє жоден із компонентів окремо [53].

Полімерні композиційні матеріали, які поряд з основним полімером містять високомолекулярний модифікатор, відзначають необмежені можливості впливу на природу і вміст як полімерного модифікатора, так і морфологію матеріалу наповнювача [31; 47], а отже, і на комплекс технологічних та експлуатаційних властивостей.

Властивості полімерних композитів значною мірою залежать від природи полімерної матриці та наповнювача. Модифіковані силікатні наповнювачі значно покращують фізико-механічні та термічні властивості поліаміду [33] та поліпропілену [32], а металовмісні – підвищують термостійкість і вогнестійкість термопластів, у тому числі полівінілхлориду [48], за рахунок взаємний вплив компонентів на морфологію композитів.

Спрямоване введення полімерних модифікаторів, дрібнодисперсних наповнювачів дозволяє широко регулювати фізико-механічні, термічні, фізико-хімічні властивості модифікованих матеріалів. Попереднє розчинення полістирольного модифікатора в діестерфталатному пластифікаторі і подальше з'єднання отриманого розчину або суспензії дрібнодисперсного ПВХ дозволяє отримати модифіковані ПВХ матеріали з відзначеною технологічністю при обробці як прокаткою, так і екструзією і рівномірним розподілом компонентів. У таких модифікованих матеріалів залежно від природи пластифікатора і полімерного модифікатора спостерігається різний набір фізико-механічних і термічних властивостей.

У той же час підвищення технологічних і експлуатаційних властивостей полімерних композиційних матеріалів, у тому числі ПВХ, досягається лише за умови збереження взаємодії між компонентами композиту в процесі його експлуатації. Це можливо тільки при їх взаємодії на межах розділу, що покращує сумісність наповнювача і полімерної матриці.

Серед методів підвищення взаємодії між компонентами полімерних композитів широко використовуються методи, пов'язані з попередньою модифікацією наповнювачів неорганічної природи функціонально-

активними макромолекулярними сполуками адсорбцією неорганічних дрібних частинок або в результаті з'єднання наповнювачів і осадження дрібнодисперсних функціонально-активних речовин. високомолекулярні сполуки [34]. Сумісність функцій активного осадження водорозчинних високомолекулярних сполук і силікатів порівняно з іншими методами модифікування дозволяє отримувати полімерно-силікатні матеріали, в яких модифікатор рівномірно розподілений у силікатному каркасі.

2.4. Методи попереднього визначення властивостей полімерів

Основний висновок про зв'язок структури вихідних олігомерів і властивостей створеного (синтезованого) високомолекулярного продукту визначався після препаративних зусиль для визначення: його ММ, або хоча б в'язкості (η), модулю міцності, руйнівного подовження ($\epsilon_{руй}$), температури плавлення/в'язкого плину (T , $^{\circ}\text{C}$) та склування (T_c), достатньо для певних визначень.

Після синтезу нового полімеру, як і при визначенні умов його переробки перед вченим і технологом постає питання, в яких умовах може бути розчинений даний полімер. Зрозуміло, що завдання, які стоять перед дослідником і технологом, в подальшому різняться, але перехід полімеру в розчинний стан і умови цього переходу знову є актуальними, оскільки треба визначити здатність і ступінь набухання полімеру, а також який визначальний період його розчинення.

Незнання молекулярної маси полімеру потребує встановлення T – температури, при якій буде визначатись в'язкість полімеру. Для цього потрібно провести дослідження з залежності концентрації розчину і оптимальної постійної температури. Таким чином, вибудовується алгоритм визначення однієї з визначальних характеристик полімеру: η (в'язкість) $\rightarrow$ природа полімеру $\rightarrow$ розчинник $\rightarrow$ природа полімеру + розчинника $\rightarrow$ c – концентрація полімеру в розчині $\rightarrow$ ММ – середня молекулярна вага

полімеру $\rightarrow T$ – температура $\rightarrow v$ - швидкість зсуву полімерного розчину в капілярі віскозиметру, а саме характеристичної в'язкості (η).

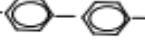
Віскозиметричні дослідження розчинів лінійних полімерів з залученням рівняння Куна-Марка-Хаувінка показують не лише широкий діапазон значень K та a для різних систем полімер-розчинник, але й існування зв'язку $K \leftrightarrow a$. Це встановлено при визначеннях в'язкостей певного полімеру у різних розчинниках, які мають близькі значення параметру δ .

Важливими характеристиками полімеру, що буде створений, є температурна область, яка визначає його здатність до примушеної вискоеластичності, іншими словами, T_c – температуру склування і відповідно температуру втрати форми і плавлення або в'язкої течії.

Групові внески у температуру фазового переходу кристалічних полімерів з домінуючими сегментами без бічних відгалужень наведено у таблиці, де порівнюються експериментальні та розрахункові T_m для ряду полімерів (наводяться скорочені дані).

Таблиця. 2.1

Групові внески у температуру плавлення (T_m) кристалічного полімеру

Група	Полімер (позначення) / T_m							
	Полі оксид	Полі сульфід	Полі етер	Полі карбонат	Поліангідрид	Полі амін	Полі уретан	Полі карбамід
$-\text{CH}_2-$ {n=1-4 n=5}	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380
$-\text{O}-$	900	—	750	—	—	600	450	—
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	1390	—	—	—	—	—	—	—
$-\text{S}-$	—	960	—	—	—	750	—	—
$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$	—	1800	—	—	—	—	—	—
$-\text{S}-\text{S}-$	—	1140	—	—	—	—	—	—
$-\text{COO}-$	—	—	1160	—	—	—	—	—
$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	—	—	—	1500	—	—	—	—
$-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$	—	—	—	—	1720	—	—	—
$-\text{CONH}-$	—	—	—	—	—	2560	—	—
$-\text{OCONH}-$	—	—	—	—	—	—	2430	—
$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	—	—	—	—	—	—	—	3250
	—	—	2100	—	—	2300	—	—
	—	—	5600	—	—	—	—	—
$-\text{CH}_2-$  $-\text{CH}_2-$	—	—	1900	—	—	2700	2300	2450
$-(\text{CH}_2)_2-$  $-(\text{CH}_2)_2-$	—	—	—	—	—	4000	—	—

Пізніше були розроблені методи розрахунків мольної функції Y_m для визначення T_m полімерів з бічними ланцюгами.

Таблиця 2.2

Експериментальні та розрахункові значення T_m для ряду полімерів

Полімер	T_m , К	T_{mc} , К*
Поліоксіетилен	333/471	352/460
Поліоксиетилен	335/345	413
Поліокситетраметилен	308	315
Політетраметиленацеталь	308/333	316
Полідекаметиленацеталь	296	295
Поліетилентерефталат	538/557	476
Політетраметиленангідрид	350/338	342
Полігексадекаметиленангідрид	368	366
Політетраметиленкарбонат	332	311
Полідекаметиленкарбонат	328	343
Полігексаметиленадипамід	523/545	517
Політетраметиленгексаметилендіуретан	446/457	436
Полігексметиленоктаметилендікарбонат	498/526	507
Полі-n-фенілендіметиленгексаметилендікарбонат	579	577

2.5. Методи проведення досліджень

Для вивчення струмопровідності ПП композиції, вміст та природу струмопровідного наповнювача, і для одержання різних струмопровідних композицій використовували розчин поліпропілену з бензолом та наповнювача (графітизована сажа). Процес змішування композиції відбувався в лопатевому змішувачі, який зображений на рис. 2.1.

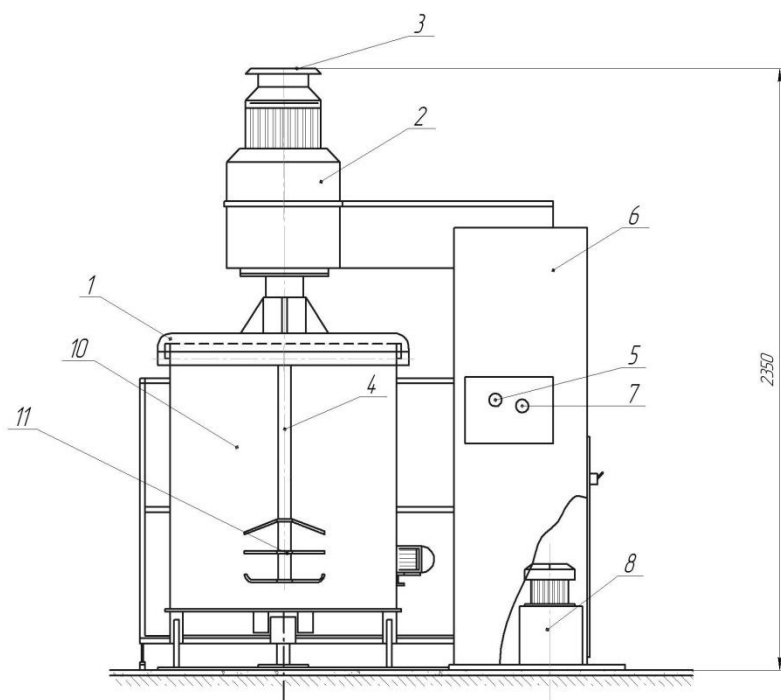


Рис. 2.1. Лопатевий змішувач

1 – кришка верхньої камери; 2 – редуктор; 3 – верхній електродвигун;
4 – шків; 5 – регулятор підйому; 6 – блок керування; 7 – регулятор швидкості;
8 – нижній електродвигун; 9 – корпус змішувача; 10 – мішалка.

Визначення питомої об'ємної електропровідності електропровідних пластмас ускладнене наявністю великого контактного опору на межі полімер-електрод. Тому притирання фольги на вазеліні та припресовка електродів не дають точних результатів. Щоб виміряти величину питомого електроопору зазвичай використовували цифровий RLC-метр типу E7-22.

Щоб визначити питомий об'ємний опір (питомої об'ємної електропровідності) електропровідних полімерних матеріалів, спочатку вимірюють падіння напруги на визначеній ділянці і пропускають його через зразок змінного струму. Для того щоб краще було визначити питомий об'ємний електричний опір композиції при змінному струмі, було розроблено та змонтовано спеціальну модернізовану установку, схему якої наведено на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Схема модернізованої установки для визначення питомого об'ємного електричного опору композиції при змінному струмі
1 - комп'ютер; 2 - RLC-метр типу E7-22; 3 - електродний пристрій для вимірювання електричного опору зразка композиції.

1. В електродний пристрій поміщають зразок, його кінці закріплюють струмовими електродами, а електроди напруги накладають на зразок. Зразки, які дуже гнучкі, переносять і поміщають в електродний пристрій разом з підкладкою, на якій вони зберігались.

2. Електроди електродного пристрою з'єднують з джерелом напруги, а також приладом для вимірювання струму і електрометром. Зразки з приєднаними і нанесеними електродами з'єднують аналогічно з іншими приладами.

3. На зразок завжди подають тільки постійну напругу, а значення цієї напруги повинна бути вказана в стандартах чи технічних умовах.

Значення напруги краще вибрати із наступного ряду: 100; 50; 10; 5; 1; 0,5 і 0,1 В.

Щоб забезпечити стійкий показник електрометра з потрібною похибкою потрібно підібрати правильну величину напруги джерела живлення. Величина струму, яка проходить через зразок, не повинна перевищувати значень, при яких зразок поглинав би міцність більше, ніж 0,1 Вт.

4. Записують показники приладу, який вимірює струм.

1. Електричний опір ділянки зразка (R_i) в Ом вираховують за формулою

$$R_i = \frac{V}{I},$$

Де V – величина падіння напруги на ділянці зразка між електродами напруги, яка вимірюється електрометром, В;

I – струм, який проходить через зразок, А.

Із всіх вимірів (R_i) на одному зразку вираховують середнє арифметичне значення опору зразка (R_{cp}) в Ом.

2. Питомий об'ємний електричний опір (ρ_v) в Ом·см вираховують за формулою

$$\rho_v = \frac{R_{cp} \cdot h \cdot b}{l},$$

де R_{cp} - середнє арифметичне значення електричного опору зразка, Ом;

h – товщина зразка, м;

l – відстань між електродами напруги, м.

За результат досліду приймають середнє арифметичне результатів всіх вимірів досліджуваних зразків ($\rho_{v_{cp}}$).

Даний метод був заснований на розтягу випробуваного зразка з установленою швидкістю деформування. При цьому визначається ряд показників, який характеризує фізико-механічні властивості матеріалу. Для вимірювання розтягу полімерного зразка з заданою швидкістю практикується розривна машина типу ZD-10. Лінійка для виміру розмірів зразка, мікромметр, штангенциркуль. Зразки виготовляються формуванням, або механічною обробкою спеціальних заготовок.

Кінці зразка, які затиснуті варто підсилювати накладками довжиною не менше 50 мм, товщиною від 3 до 20 мм. Зразки мають бути рівними, гладкими, без пухирців, відколів, тріщин, раковин та інших видимих

дефектів. Для іспиту ізотропних зразків повинно бути використано не менше 5 зразків, для анізотропних матеріалів - 5 зразків.

Методика досліджень. Перед дослідом на зразки наносять необхідні мітки. Мітки не повинні ні в якому разі погіршувати якість зразків або спричинити розриви в місцях міток. У трьох місцях замірюють ширину і товщину зразків (по середині і на відстані 5 мм від міток). Ізодержаних значень обчислюють середнє арифметичне і тоді розраховують початковий поперечний перетин A_0 . Зразки, у яких максимальне і мінімальне значення товщини або ширини розрізняються більш, ніж на 0,2 мм, не випробують. Зразки закріплюють у машині таким чином, щоб подовжні осі затисків і вісь зразка збігалися між собою і напрямком руху затискача. Дослід ведуть при температурі 296 ± 2 К (23 ± 2 С) і відносній вологості 50 ± 5 %.

Опрацювання результатів. Значення міцності σ у МПа (Н/мм^2) обчислюють по формулах:

$$\text{Міцність при розтягу } (\sigma_{\text{рм}}): \quad \sigma_{\text{рм}} = \frac{F_{\text{рм}}}{A_0}$$

$$\text{Міцність при розриві } (\sigma_{\text{рр}}): \quad \sigma_{\text{рр}} = \frac{F_{\text{рр}}}{A_0}$$

де: $F_{\text{рм}}$ - максимальна напруга при розтягу; $F_{\text{рр}}$ - навантаження, при якому зразок зруйнувався; A_0 - площу початкового поперечного перетину зразка, мм^2 . За результат приймають середнє арифметичне не менше 5 визначень. Значення відносного подовження (%) обчислюють по формулах:

Відносне подовження при максимальному навантаженні ($\epsilon_{\text{рм}}$):

$$\epsilon_{\text{рм}} = \frac{\Delta l_{\text{рм}}}{l_0} \cdot 100$$

Відносне подовження при розриві ($\epsilon_{\text{р}}$):

$$\epsilon_{\text{р}} = \frac{\Delta l_{\text{р}}}{l_0} \cdot 100$$

де: $\Delta l_{\text{рм}}$ - збільшення розрахункової довжини зразка в момент досягнення максимального навантаження, мм; $\Delta l_{\text{р}}$ - збільшення розрахункової

довжини зразка в момент розриву, мм; l_0 - початкова розрахункова довжина зразка, мм.

Розрахунок модуля пружності:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon; \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

де: E - модуль пружності (Юнга).

Показник текучості розплаву визначали згідно [27]. Дана температура 190°C та навантаження 5 кг. Діаметр капіляру 2,09 мм. Швидкість витікання розплаву полімеру через стандартний капіляр, та шей при стандартній температурі, характеризує показник текучості розплаву. Визначають його як масу речовини в грамах, що проходить через стандартне сопло. При певній температурі і навантаженні, протягом 10 хв показник текучості виражається в г/10 хв. Показник текучості розплаву полімерів визначається на капілярному віскозіметрі постійних тисків типу ІРТ-М.

Устаткування: аналітичні ваги, капілярний віскозіметр типу ІРТ, важки, секундомір, та різне пристосування для зрізу проб полімеру.

Показник текучості розплаву дорівнює:

$$\text{ПТР} = \frac{600 \cdot \sigma}{t}, \text{ г/10 хв.}$$

σ - маса зразка; t - інтервал часу між послідовними зрізами, с.

Методика проведення досліджень. Регулятор температури вмикають і встановлюють задану температуру. В екструзійній камері встановлюють ртутний термометр. У цанговому затискачі закріплюють дископодібні вантажі певної маси. Після досягнення потрібної температури, екструзійну камеру і поршень термостатують протягом 15 хв, при температурі дослідів. У капіляр завантажують наважку полімеру, добре її ущільнюють, капіляр встановлюють у камеру і тримають при температурі протягом 5 хв. Після зіткнення розплаву з полімером і звільнивши цанговий затискач, видавлюється матеріал через капіляр.

Весь видавлений матеріал зрізають і одночасно включають секундомір. Через рівні проміжки часу (у залежності від швидкості плину матеріалу) одержують дані відрізки полімеру. Повинно бути не менше трьох відрізків. Вимір роблять доти, поки верхня мітка поршня не опуститься до верхнього краю поршня. Відрізки зважують, а маса відрізка визначається як середнє арифметичне.

Широке застосування полівінілхлориду (ПВХ) в промисловості, а також проблема пошуку нових методів модифікації та стабілізації цього полімеру обумовлює активні дослідження полімерних композицій, створених на основі системи ПУ + ПВХ. Тут важливо зазначити, що роль полімеру-хазяїна виконує той, що піддається модифікації. Так, з метою підвищення технологічності поліуретанового термопласту застосовували різні концентрації ПВХ [36], що довело, що введення до композиції ПВХ в кількості, що перевищує 20% (мас.), сприяє помітному покращенню переробки матеріалу на валковому обладнанні і збільшує температурний інтервал вальцювання в області високих температур. При введенні непластифікованого ПВХ (до 50%) встановлено зниження еластичності плівок при розтягу, значне зменшення гнучкості як при позитивних, так і негативних температурах і, відповідно, морозостійкості композиту.

Модифікація термоеластопласту ПВХ-композицією в кількості 30-40% (мас.) забезпечує зберігання еластичності, морозостійкості та гнучкості композиції. Прищеплення ПВХ на термопластичний ПУ утворює продукт з покращеною прозорістю і зниженою твердістю порівняно із звичайною сумішшю таких полімерів [35]. Слід звернути увагу, що стрижневою ідеєю дослідження впливу компонентів на властивості КПМ складу ПУ+ПВХ є проблема їх сумісності.

Дослідження сумісності ПВХ з поліуретанами, де гнучким блоком були такі олігоетери: (1)-ОТМГ, (2)-олігокапролактамгліколь (ОКЛГ), (3)-олігопропіленгліколь (ОПГ) та олігоестери: (4)-олігобутиленглікольадипінат (ОБГА), (5)-олігоетиленглікольадипінат (ОЕГА) та (6)-кополімер (етилен-

бутилен)адипінат 50:50. Вони показали, що області склування гнучких блоків лежать у інтервалі $-40-180^{\circ}\text{C}$ [52]. Максимум модулю втрат E'' при $T = -140^{\circ}\text{C}$ обумовлений рухом CH_2 -груп, які містять етерний кисень $\text{O}-$. Тоді як для ПУ на основі гнучких блоків 5 та 4 максимум модулю втрат E'' визначається при $T = -90^{\circ}\text{C}$ і обумовлений рухом складноестерних COO -груп.

Для композитів ПУ на основі гнучких блоків ОПГ та ПВХ температури склування T_g компонентів не залежать від складу сумішей, що ми пов'язуємо з поверхнево-активною роллю бічних метильних груп ОПГ, тоді як для ПУ на основі ОТМГ та ПВХ композити характеризуються двома температурами склування. Це дослідження свідчить, що як базові полімери ПУ та ПВХ показують значні можливості до створення полімерних композиційних матеріалів, і залишається додати функціональну сполуку для вирішення нагальних актуальних завдань посталої проблеми.

Наведені вище результати досліджень композитів ПВХ–ПУ є в кінцевому рахунку наслідком впливу несумісності як компонентів в цілому, так і сегментів ПУ з фрагментами ПВХ. Нашими дослідженнями було заплановано замінити широкий набір різноманітних складових, які звичайно забезпечують процеси пластифікації, стабілізації і модифікації фізико-механічних властивостей ПВХ, введенням уретановмісних полімерів з іоногенними центрами. Ідея полягала в тому, щоб процеси дегідрохлорування, які властиві ПВХ, спрямувати на утворення іонних центрів шляхом протонізації третинного азоту в складі жорсткого блоку ПУ, а зміною молекулярної маси та природою олігоетерів забезпечити реалізацію вищезазначених процесів у ПВХ. Для виконання такого завдання було досліджено полімерні композиції ПВХ з ПУ з ОТМГ, ПУ на основі ОБГА і поліуретанового іономеру на основі (етилен-бутилен)адипінат 50:50, жорсткі блоки якого містили третинний, азот здатний зв'язувати HCl з утворенням іонних центрів.

Модифікація ПВХ поліуретанами відкриває певні зміни фізико-механічних властивостей композицій. Дослідження показали, що в ряду

систем, де частка ПУ становила 10%, найгіршими деформаційними властивостями характеризується композиція з ПУ на основі складного олігоестеру-олігобутиленадипінату (ОБГА). Заміна його на олігоетер (ОКЛГ) веде до покращення фізико-механічних властивостей композиції. Послідовне зростання частки ПУ в суміші веде до прогресивного покращення властивостей, в той же час характер наростання змін у композиції пов'язаний зі здатністю сегментованих ПУ до мікрофазового розділення [46].

Максимально досяжні величини фізико-механічних властивостей композицій реалізуються при 20%(мас.) ПУ (1,3) при 30%(мас.) ПУ(2). Малокутові рентгенівські та фізикомеханічні дослідження дозволили встановити, що причиною даного результату є зростаюче охоплення структури ПВХ фізичною сіткою жорстких доменів.

Менша розвинутість до сегрегації ПУ(2) ($\alpha_{\text{сег}}=0.18$), визначена великою взаємодією між жорсткими та гнучкими сегментами, обумовила необхідність збільшення масової частки ПУ у складі КПМ. Підсилення міжмолекулярних і міжатомних взаємодій між складовими полімерних композицій відбувається при зміні ПУ(2) на ПУ(1) ($\alpha_{\text{сег}}=0.22$) і далі поглиблення цього процесу має місце при заміні ПУ(1) на ПУ(3) ($\alpha_{\text{сег}}=0.36$) внаслідок втягування у процес структуроутворення іонних центрів. Таким чином, було показано, що катіоноактивний ПУ може вступати як ефективний комплексний модифікатор структури і властивостей ПВХ. Зазначені закономірності характерні і для композицій ПУ-іономерів з полістиролою (ПС) [19], в якому до взаємодії з третинним аміном залучається карбоксильна група кополімеру ПС з акриловою кислотою.

Водночас, полімерні матеріали можуть деградувати за рахунок: фізичного розчинення (поліетиленгліколь, низькомолекулярний ПВП, білкові матеріали, альгірати, гіалуронова кислота, тощо); гідролізу (полімери, що містять складноефірні групи, полігліколід, полілактид, похідні капролактону, поліангідриди, поліуретани, що не містять великих гідрофобних груп. Гідроліз практично завжди каталізується ферментами та залежить від рН

середовища. За інших умов, чим вища середня молекулярна маса полімеру, тим краще він протистоїть гідролізу та розпаду; біологічної деградації (за допомогою спеціалізованих клітин організму). В залежності від структури та умов, деградація може відбуватися з поверхні матеріалу або одразу в усьому об'ємі полімеру. Це формує певні обмеження щодо роботи з ПВХ-композитами. Наприклад, використовувана у медичних цілях стерилізація ПВХ виробів випроміненням (радіаційна стерилізація), яка може проводитись за допомогою β або γ випромінення, рентгенівськими променями. Оптимальна для полімерів, що містять ароматичні фрагменти, полііміди, погано придатна для ПВХ, поліетилену в присутності кисню, тефлону (в залежності від марки, Goretex стійкий), поліацеталів, полілактидів, поліуретанів. Залежить також від масивності виробу. Чим масивніший виріб, тим більша його стійкість.

Висновки до розділу 2

На сьогоднішній день у різних сферах електроніки, радіотехніці, авіабудуванні та інших галузях техніки існує потреба в полімерах, що проводять електрику, але більшість полімерів є діелектричними матеріалами з питомим об'ємним опором від 10^{11} до 10^{17} Ом·м. Однак на їх основі можна виготовити електропровідні композиції за рахунок введення різних наповнювачів, наприклад графіту, технічного вуглецю, графітових волокон або металів. При використанні в якості наповнювачів вуглецевмісних матеріалів були отримані КПМ з питомим опором 10^{-3} Ом·м, а при використанні металевих наповнювачів до 10^{-6} Ом·м.

Електричний опір (об'ємний опір) є фундаментальною властивістю матеріалу, яке вимірює, наскільки сильно він чинить опір електричному струму. Його обернена величина, звана електропровідністю, кількісно визначає, наскільки добре матеріал проводить електрику. Електропровідність залежить від типу наповнювача та його концентрації; від форми частинок, їх здатності до структурування та фізико-хімічного стану поверхні; від типу

полімеру та його фізичного стану; від способу та технологічних параметрів виготовлення та переробки матеріалу; від зовнішніх факторів - частоти електромагнітного поля, температури, тиску, впливу електричного та магнітного полів під час виготовлення композиту.

Існує взаємозв'язок електричних властивостей та структури полімерних композицій, отриманих поєднанням полімерних матриць та дрібнодисперсного коксу та бінарного наповнювачів. У процесі пресування відбувається посилення адгезійної взаємодії на кордоні полімер – наповнювач, що призводить до збільшення числа контактів. В результаті цього відбувається трансформація структури вихідних полімерних матриць у різноманітні за формою та розмірами надмолекулярні утворення. Розміри та його геометрична форма залежить від концентрації компонентів наповнювачів.

РОЗДІЛ 3. СТРУМОПРОВІДНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІПРОПІЛЕНОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ ЗІ СТРУМОПРОВІДНИМ ПОКРИТТЯМ

3.1. Струмопровідні властивості поверхневого шару

Електрофізичні властивості ПКМ, сформованих у ЗПМП, вивчалися у роботах [20; 21]. Для нанокомпозитів Fe–полі-п-ксилилен в ЗПМП ($H=8,8 \cdot 10^5$ А/м) спостерігався значний ефект (36 %) гігантського магнітного опору при кімнатній температурі, тоді як для нанокомпозитів Ni–полі-п-ксилилен цей ефект значно нижчий [20]. Це пояснюється тим, що поверхневі електронні стани на границі полімерна матриця – наночастинка, яка виникає при хімічній взаємодії наночастинок з полі-п-ксилиленом, дуже впливають на магнітний опір в нанокомпозитах. Відомо, що ЗПМП значною мірою впливає на деформаційні властивості полімерів. З літературних даних відомо, що на початку механічної орієнтації полімерних ланцюгів відбувається разупорядкування їх структури [28]; те ж саме можна очікувати і у випадку магнітної дії. У роботі [26] було показано, що для зразка кополімеру стиролу з метакриловою кислотою під дією ЗПМП ($B=0,2$ Тл) значно збільшується деформація за один і той же час, порівняно з тим же дослідом без ЗПМП. Припускається, що зменшення при слабкій орієнтації міжмолекулярних нехімічних взаємодій, подоланих у процесі деформації, призводить до прискорення повзучості. Кінетичний підхід також підтверджує можливість прискорення повзучості під дією магнітного поля. Вплив ЗПМП на різкість стрибків швидкості повзучості означає, що внутрішні магнітні поля локалізовані в місцях сильних нехімічних взаємодій між молекулярними групами сусідніх полімерних ланцюгів. Автори роботи [28] вивчали вплив однорідного магнітного поля ($B=0 \div 2$ Тл) на механічну поведінку композитів на основі рідкого силіконового каучуку та дисперсних наповнювачів – порошків магнетиту та металічного заліза. Було показано, що в деяких випадках (для зразків з великим вмістом магнітних частинок при великих

значеннях В) магнітне поле практично фіксувало деформацію зразка. Це пояснюється тим, що під дією докладеного навантаження зразок в силу малості його початкового модуля зсуву значно деформується. В деформованому стані для мінімізації загальної енергії в однорідному магнітному полі відбувається структурування частинок магнітного наповнювача, яке супроводжується перерозподілом пружних напружень всередині матеріалу. Оскільки після зняття навантаження зразок продовжує перебувати в магнітному полі, сили взаємодії між магнітними частинками заморожують утворену структуру. Також було встановлено, що модуль зсуву матеріалу при сталій напруженості магнітного поля залежить не тільки від концентрації магнітних частинок, а й від їхнього розміру. Оскільки наночастинки магнетиту мають менший магнітний момент порівняно з більшими частинками заліза, це призводить до більш слабкої диполь-дипольної взаємодії між ними. Розмір частинок також впливає і на їх зв'язок з полімерною матрицею: дрібніші частинки можуть вільніше переміщуватися без додаткової деформації матриці. Вплив магнітного поля на пружні характеристики матеріалів вивчався авторами роботи [30]. При дослідженні впливу однорідного магнітного поля ($H=135,3 \cdot 10^3 \text{ А/м}$) на пружні і в'язкі властивості магнітоеластиків була запропонована модель, згідно з якою при внесенні зразка в однорідне магнітне поле має місце внутрішнє структурування магнітних частинок. Діючи в магнітному, полі сили диполь-дипольної взаємодії примушують частинки зміщуватись від початкового положення, деформуючи вискоеластичну полімерну матрицю. В роботах [39; 40] досліджували вплив ЗПМП ($B=0,2 \text{ Тл}$) на формування структури композитів на основі полівінілхлориду (ПВХ) та високодисперсних наповнювачів (ванадію (W) та Fe_3O_4). Було показано, що ЗПМП впливає на процеси структуроутворення в гетерогенних полімерних системах, при цьому структурні зміни відбуваються саме в граничних шарах. Це дає можливість спрямовано регулювати їхні макровластивості. Магнітна обробка матеріалів у багатьох випадках дозволяє впорядкувати структуру і значно збільшити

міцність матеріалів. Дослідження структури полімерів показало, що ЗПМП збільшує ступінь упорядкування молекул, зменшує розміри кристалітів і викликає анізотропію надмолекулярних утворень.

Обробка епоксикомпозитних матеріалів зовнішніми полями в процесі формування підвищує їхні характеристики внаслідок орієнтації ланцюгів макромолекул навколо частинок наповнювача [50]. Було показано, що дія магнітних полів призводить до зміни структури ЕС як на молекулярному, так і на надмолекулярному рівнях. Однорідне магнітне поле, діючи на процес тверднення ЕС, внаслідок наявності орієнтувального моменту сприяє виникненню упорядкованих утворень. У зразків ЕС, тверднених поліетиленполіаміном (ПЕПА) в постійному магнітному полі ($H=6,4 \cdot 10^5$ А/м) спостерігалось зміщення температури склування з 359 до 370-371 К. Це підтверджує висновок про збільшення ступеня впорядкування структури в ЕС під дією однорідного магнітного поля. Неоднорідне магнітне поле призводить до розподілу анізотропних морфологічних утворень уздовж градієнту поля, сприяє зміні фізико-механічних властивостей матеріалу. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що в результаті дії неоднорідного магнітного поля розміри надмолекулярних утворень значно зростають. Ці утворення не мають чітко вираженої глобулярної форми. Згідно з моделлю, за якою глобули – це макромолекули, занурені в матрицю низькомолекулярної маси, є агрегатами кількох макромолекул. Під дією неоднорідного зовнішнього магнітного поля (ЗМП) макромолекули орієнтуються і зміщуються вздовж його градієнту, утворюючи зшиті анізотропні структури, витягнуті перпендикулярно напрямку силових ліній поля. Відповідно в зоні найбільшої напруженості поля зростає густина [37]. Отже, якщо тверднення ЕС проводити безпосередньо в магнітному полі, тоді в результаті хімічної реакції приєднання відбувається послідовна, і краща вибіркова фіксація структурного стану і ступінь впорядкування зростають.

Застосування струмопровідних композиційних матеріалів визначається величиною питомого електричного опору композиції:

Електроізоляційні матеріали $10^{17} - 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{м}$

Електроізоляційні матеріали з антистатичним ефектом $10^{13} - 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$

Антистатичні матеріали $10^9 - 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$

Напівпровідні та екрануючі матеріали $10^6 - 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{м}$

Електропровідні композиційні матеріали $10^2 - 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$

Струмопровідні композиції на основі ПП, та їх рецептури, які досліджувались у даній магістерській роботі, наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Рецептури струмопровідних композицій на основі ПП

Найменування	Вміст компонентів, %мас.					
	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4	Зразок №5	Зразок №6
Поліпропілен	-	-	-	100	100	100
Бензол	70	60	50	60	70	50
Графітизована сажа	50	40	30	30	50	40

Поверхневий питомий електричний опір вимірювали прибором Тераомметр Е6-13А, а об'ємний електричний опір розраховували за наступним рівнянням:

$$\rho_v = \frac{RA}{l};$$

де, R- питомий поверхневий електричний опір;

A – площа поперечного перерізу зразка;

l – відстань між електродами;

Залежність електроопору композиційного матеріалу на основі ПП від вмісту графіту наведено на рис. 3.1

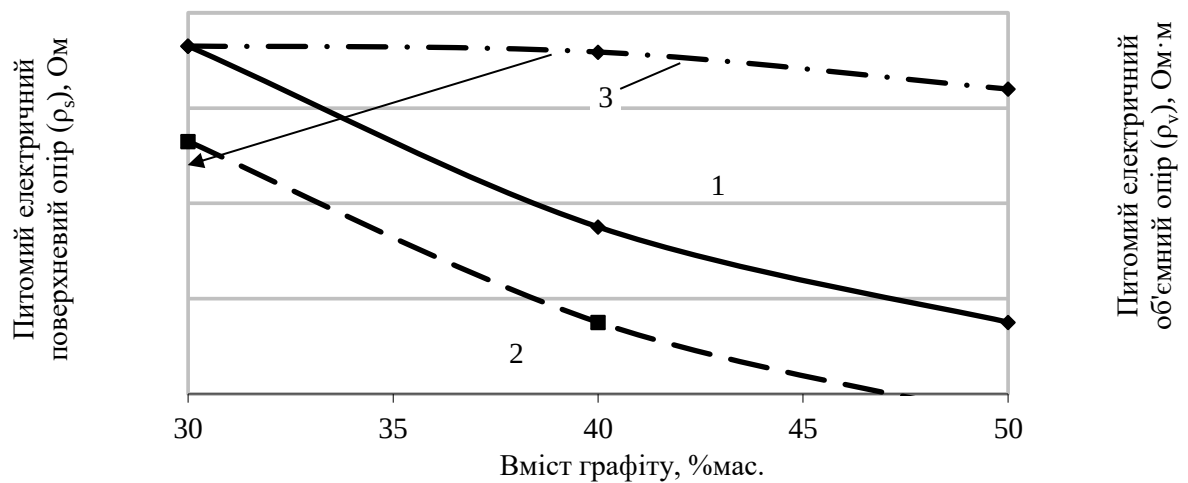


Рис. 3.1. Залежність електричного опору ПП- композиції від вмісту графіту:

- 1.Залежність питомого поверхневого опору струмопровідного шару від вмісту графіту (на поверхні ПП-плівки);
- 2.Залежність питомого об'ємного опору струмопровідного шару від вмісту графіту (на поверхні ПП-плівки);
3. Залежність питомого поверхневого опору ПП-композиції (в масі) від вмісту графіту.

Залежність електричного опору від товщини шару представлена на рис.3.2.

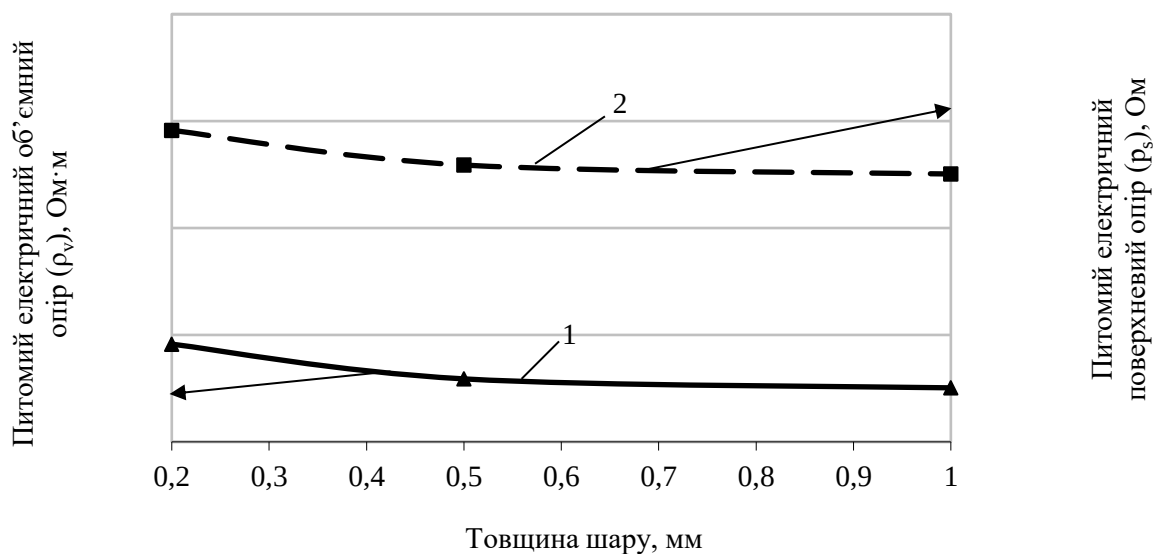


Рис. 3.2. Залежність електричного опору від товщини шару при вмісті

наповнювача 50%:

1. Залежність питомого об'ємного опору струмопровідного шару від товщини шару, при нанесенні композиції на поверхню;

2. Залежність питомого поверхневого опору струмопровідного шару від товщини шару, при нанесенні композиції на поверхню.

З даних графіків можна зробити висновок, що струмопровідність зразків з поверхневим нанесенням графітового шару краща, ніж поліпропіленова композиція, яка наповнена в масі з графітом, оскільки в ній присутній тільки поліпропілен. Тому із отриманих зразків найбільшою струмопровідністю володіє композиція, яка містять 50% графіту а товщина його шару 1мм.

3.2. Поверхневий шар та механічні властивості виробів з ПВХ

На думку деяких вчених деформація та руйнування наповнених полімерів [29] може бути дуже цінним джерелом інформації. Де йдеться про роль наповнювача, полімерного сполучення, їх взаємодія у формуванні фізико-механічних властивостей наповнених систем.

На міцність наповнених композицій має значний вплив дисперсний наповнювач. Він залежить від розмірів частинок та взаємодії на границі розділу. Матриця з руйнуванням адгезійних зв'язків наповнювача деформується при розтягуванні. Зменшується міцність, та подовжується при розтягуванні високонаповнених дисперсних частинок полімеру.

Якщо до композиційного матеріалу додати дисперсний наповнювач, то розрив стає більш крихким. А коли збільшується концентрація наповнювача, то границя міцності і відносне подовження зменшується. Це все пов'язано зі зниженням деформації у міжсферолітних ділянках [52]. Зазвичай тут концентрується тільки наповнювач. Складною є сама деформація сферолітів. Сфероліти оточені крихкими аморфними ділянками, що не деформуються,

тому крихкий розрив настає по міжсферолітним границям раніше, ніж буде досягнуто напруження.

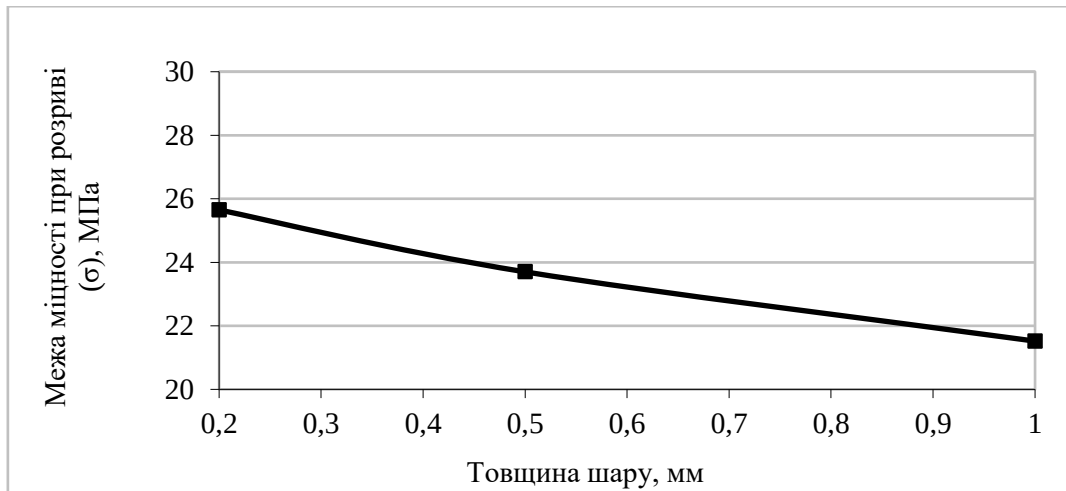


Рис.3.4 Залежність межі міцності ПВХ-композиції при розриві від товщини шару при вмісті графіту 50%

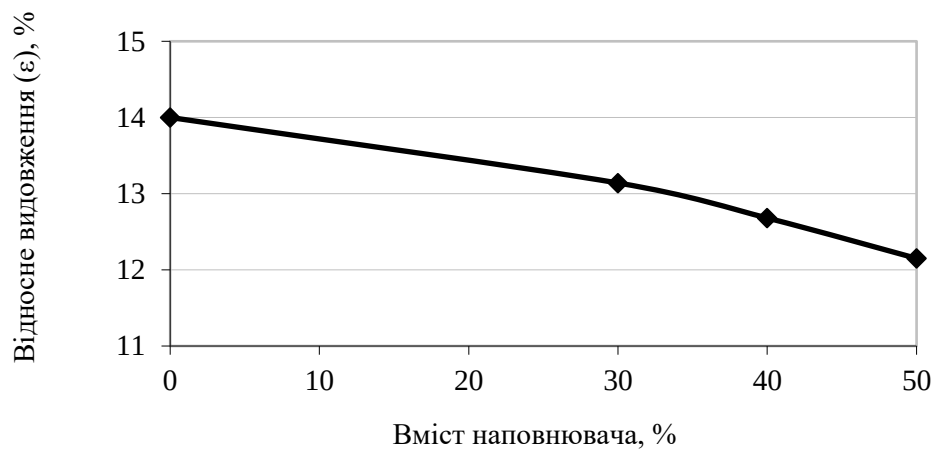


Рис.3.5 Залежність відносного видовження ПВХ-композиції від вмісту графіту

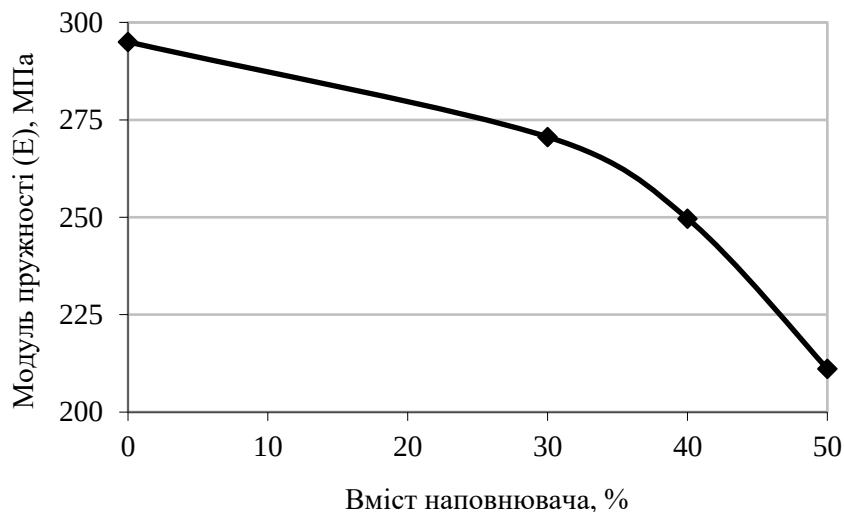


Рис.3.6. Залежність модуля пружності ПВХ-композиції від вмісту графіту

З наведених графіків спостерігається зменшення границі міцності та відносне подовження при збільшенні концентрації графіту. Це явище часто пов'язують із збільшенням частки наповнювача, який локалізується при кристалізації в неупорядкованих частинках полімеру. Якщо частинки дуже великі, то вони впливають ділянки всією своєю поверхнею. Наповнювач в тому чи іншому ступені не перестає взаємодіяти з полімером. В даному інтервалі, наповнення може бути схильним до утворення більш дефектних агрегатів. Ріст дефектних сферолітів збільшується при високих концентраціях наповнювача та інших надмолекулярних утворень. Розподіл за розмірами погіршується, зменшується ступінь кристалічності, виникають перенапруження, дефекти. Дефекти виникають і при низьких концентраціях.

З графіків можна зробити висновок, що на міцність композиції впливає кількість наповнювача і його товщина.

3.3. Струмопровідні композиційні матеріали на основі полімерних гідрогелів

У процесі розробки електропровідних композитних матеріалів з використанням полівінілбутиралу (ПВБ) як зв'язуючого та електропровідних наповнювачів, ми виявили, що оптимальним методом є роздільне

приготування компонентів. Зокрема, ефективність диспергування та змішування можна значно підвищити, готуючи окремо розчин ПВБ та пасту електропровідного наповнювача. Спочатку проводилось змішування порошкоподібних наповнювачів з ізопропіловим спиртом на дисольвері протягом 20 хв та їх перетирання на тривалковому млині 7 - на мінімальному проміжку між валами при трикратному пропускання через вали до утворення однорідної пасти. Далі отриману пасту вводили за допомогою дисольверу 43 в попередньо приготований розчин ПВБ у ізопропіловому спирті (з використанням дисольверу при швидкості обертання мішалки 300 об/хв протягом 6 год). Тривалість перемішування пасти з розчином ПВБ – 1 год, швидкість обертання мішалки – 800 об/хв. Отриману суміш контролювали за вмістом сухого залишку для забезпечення витримки заданих пропорцій компонентів. Сухий залишок у фарбі становив 25% мас., що контролювали ваговим методом. В'язкість фарби контролювали за віскозиметром типу «келих» з діаметром отвору 4мм за ISO 2431. В'язкість фарби підтримували в діапазоні 20-30 с шляхом введення розчинника.

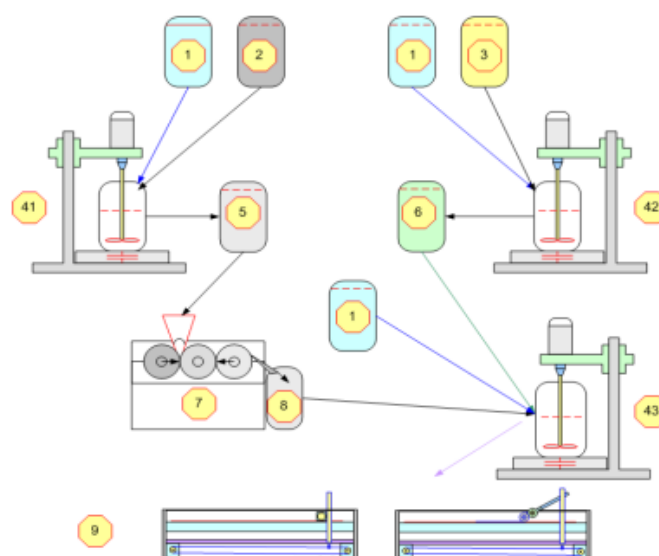


Рис. 3.7. Схема отримання електропровідного полімерного покриття:

1- розчинник; 2 – наповнювач; 3 – полімерна основа; 41 –дисольвер для отримання суміші наповнювач/розчинник; 42 – дисольвер для отримання

розчину полімерної основи; 5 – суміш наповнювач/розчинник; 6 – розчин полімерної основи; 7 – тривалковий млин; 8 – суміш наповнювача і розчинника, перетерта до стану пасти; 43 – дисольвер для отримання фарби, придатної до нанесення на субстрат; 9 – аплікатор для нанесення покриття.

Електричний опір полімерів звичайно дуже високий і в електротехніці вони ефективно використовуються як ізолятори. У ряді випадків, однак, потрібно щоб полімери були електропровідними. Полімерні електропровідні композиційні матеріали знаходять сьогодні широке використання при виготовленні електронагрівних елементів, йоністорів, екрануючих і антистатичних покриттів, електропровідних клеїв, фарб, паст, елементів повітряних фільтрів, в медицині – для стимулювання росту кісткових тканин, як антитромбогенні імплантанти. Підвищення електричної провідності можна досягнути введенням в композиційний матеріал провідних наповнювачів, наприклад металічних порошків, волокон, різних типів технічного вуглецю, графіту, графітових волокон.

Як зв'язне найбільшого використання одержали фенолоформальдегідні, епоксидні, фуранові та деякі інші смоли, які в результаті затвердження утворюють тривимірні структури, а також деякі термопласти та каучуки. Однак такі полімерні матеріали та методи їх одержання не завжди забезпечують однорідність наповнення, швидкість отримання композиту, потрібні його властивості, енерго- та трудомісткі, дорогі у виконанні, тривалі в часі, з дорогим апаратурним оформленням. Перспективними матеріалами для згаданих цілей вбачаються полімерні гідрогелі на основі кополімерів ПВХ з (мет)акрилатами.

Для синтезу наповнених гідрогелів вибрано полімеризацію в блоці композиції складу: ПВХ = 70:30 (мас. ч.) у присутності 0,05 % FeSO_4 . Даний склад композиції вибраний з огляду на високу швидкість полімеризації та підвищену в'язкість, що перешкоджатиме осіданню частинок наповнювача та забезпечить високу продуктивність процесу.

Як наповнювачі, використані струмопровідні неорганічні речовини різної природи – неметалеві (графіт (ГЛС-3, ГОСТ 5420-74), металеві (Fe (з розміром частинок $\delta = 0,05$ мкм, Co ($\delta = 1...3$ мкм), сплав Fe-Co ($\delta = 0,05$ мкм), Fe_2O_3 ($\delta = 2...5$ мкм), Cu (ПМС-1, Pb ($\delta = 2...5$ мкм).

Синтез проводили за кімнатної температури на світлі у присутності кисню повітря. У табл. 3.2 наведено результати визначення питомого опору ρ_V та електропровідності γ_V для композицій з вмістом наповнювачів 50 %. Як бачимо з отриманих результатів, полімерним гідрогельним матеріалам, держаних блоковим методом на основі кополімерів ПВХ без наповнювача, електропровідність не властива. Введення електропровідного наповнювача призводить до появи електропровідності наповнених полімерних композицій. Найменший питомий опір мають графітонаповнені гідрогелі ($\rho_V = 29,5$ Ом·м). Композиції, які містять дрібнодисперсні мідь, свинець та сплав Fe–Co, характеризуються порівняно однаковою провідністю, яка знаходиться в межах 10^{-4} Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$. Найменшу провідність мають композиції з кобальтом.

Таблиця 3.2

Вплив природи наповнювача на електропровідність гідрогелів

(ПВХ = 70:30 мас.ч., $[FeSO_4] = 0,05\%$; $T = 293$ K)

Вміст наповнювача – 50 % від маси композиції

№ з/п	Наповнювач	ρ_V , Ом·м	γ_V , Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$
1	Графіт	29,5	3,4
2	Fe–Co	$13,7 \times 10^2$	$3,7 \times 10^{-4}$
3	Cu	$18,6 \times 10^2$	$5,4 \times 10^{-4}$
4	Pb	$91,5 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-4}$
5	Fe_2O_3	$34,2 \times 10^4$	$2,9 \times 10^{-6}$
7	Co	$39,1 \times 10^6$	$2,5 \times 10^{-8}$

Примітки: ρ_V – питомий опір, Ом·м; γ_V – питома електропровідність,

Ом⁻¹·м⁻¹.

Електропровідність досліджуваних композиційних матеріалів залежить від форми частинок наповнювача. Так, графіт має розвинуту поверхню, активна питома поверхня його становить 2–3 м²/г. Частинки ж металеві мають гладку округлу форму. Під час полімеризаційного наповнення композиція заповнює вільний об'єм навколо частинок наповнювача. Металеві частинки стають розділені одна від одної плівкою зв'язного, яка зменшує кількість їх контактів. Тому для підвищення електропровідності необхідно вводити до складу композиції більше наповнювача. За рахунок рихлої та неправильної форми частинок графіту кількість контактів є високою і електропровідність не втрачається.

На рисунку наведено результати щодо визначення впливу кількості наповнювача на питомий опір гідрогелів. Як видно з результатів досліджень, зростання вмісту різних за природою наповнювачів по-різному впливає на питомий опір гідрогелів, а отже, на їх провідність. Так, при збільшенні концентрації графіту з 50 до 200 %, питомий опір композита зменшився в 184 рази (з 29,5 до 0,16 Ом·м).

Для повної характеристики розроблених наповнених струмопровідних гідрогелів та для встановлення додаткових можливостей їх використання цікавим є дослідження поведінки таких матеріалів у вологому середовищі, оскільки ПВХ-вмісні матеріали здатні набухати у воді і відзначаються високим водопоглинанням. Для досліджень були використані зразки гідрогелів однакової товщини з наповнювачами різної природи: графітом та кобальтом.

Ці зразки були гідратовані в дистильованій воді. Через певні проміжки часу визначали їх водовміст та електропровідність. Як показують результати, гідрогелі з наповнювачами різної природи мають різний характер зміни електропровідності при набуханні. У випадку неметалевого наповнювача (графіт) у разі збільшення водовмісту питомий опір за першу годину набухання зростає. Очевидно, це пов'язано із розбуханням полімерної

матриці і зменшенням кількості контактів між частинками наповнювача. Із подальшим збільшенням кількості води у структурі кополімеру, імовірно через присутність іонів FeSO_4 , провідність гідрогелю дещо зростає.

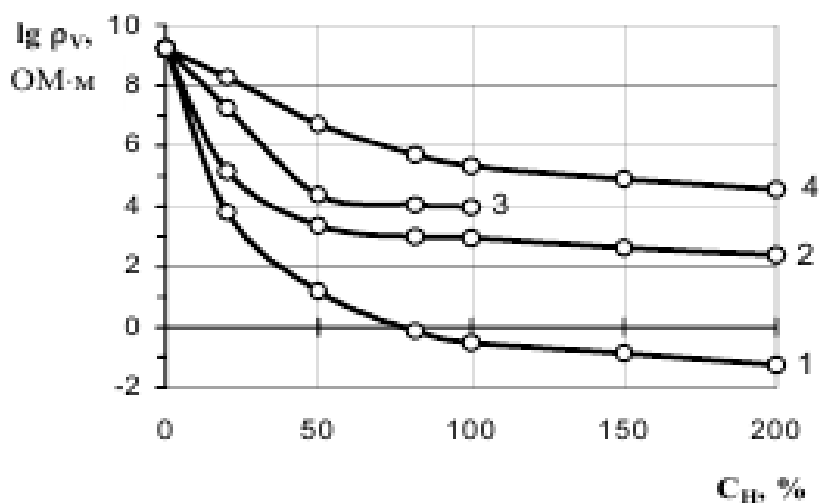


Рис. 3.8. Залежність питомого опору ρV гідрогелів від вмісту наповнювача C_H .

ПВХ = 70 : 30 мас. ч., $[\text{FeSO}_4] = 0,05 \%$, $T = 293 \text{ K}$. Наповнювач:

1 – графіт; 2 – Cu; 3 – Pb; 4 – Co

Таблиця 3.3

Залежність питомого опору наповнених гідрогелів від вмісту води

(ПВХ = 70:30 мас. ч., $[\text{FeSO}_4] = 0,05 \%$; $T = 293 \text{ K}$)

Вміст наповнювача – 50 % від маси композиції

№ з/п	Тривалість гідратації, год	Наповнювач					
		графіт			Кобальт		
		w, %	ρV , Ом·м	$\gamma V \cdot 10^3$, Ом	W, %	ρV , Ом·м	$\gamma V \cdot 10^3$, Ом
1	0	0	29,5	33,9	0	$39,1 \times 10^6$	$2,5 \times 10^{-5}$
2	1	8,6	1048,7	0,95	10,8	$10,9 \times 10^4$	$9,1 \times 10^{-3}$
3	3	14,1	927,3	11,1	18,6	1003,6	1
4	9	22,5	699,9	1,4	29,6	282,8	3,5
5	24	35,3	165,7	6	42,4	152,8	6,6

Для композитів, наповнених порошком кобальту, питомий опір значно

зменшується вже у перші години набрякання і через 24 год ρV є у 2,54105 разів меншим, порівняно із сухим матеріалом.

Отже, в результаті проведеної роботи встановлено можливість одержання електропровідних наповнених полімерних гідрогелів на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілхлоридом або полівінілпіролідом, досліджено вплив природи та кількості наповнювача на електропровідні характеристики композитів. Встановлено, що композиції, які містять неметалевий наповнювач графіт, характеризуються значно вищою електропровідністю, ніж металонаповнені гідрогелі у співрозмірних концентраціях.

Висновки до розділу 3

Електричні властивості композитів з високим вмістом наповнювача більшою мірою визначаються контактним опором між частинками наповнювача, ніж їх розподілом. Число контактів зменшується зі зростанням розміру частинок, що призводить до збільшення об'ємного опору, при цьому теоретичні розрахунки показують, що об'ємний опір не залежить від розміру частинок. частинок бере участь у проходженні струму через КПМ. частинок полімерної матриці, зване порогом перколяції.

Для отримання матеріалу з питомим об'ємним електричним опором 10^{-1} Ом·см у поліметилметакрилат, наприклад, необхідно ввести від 60 до 90 % порошку нікелю із середнім розміром частинок 10 мкм, а з питомим об'ємним електричним опором 10^{-6} Ом·см – до 75 % порошку срібла. Поверхнева хімічна обробка металевих порошків, що збільшує спорідненість наповнювача до полімерної матриці, дозволяє зменшити критичну міру наповнення. При цьому відбувається більш рівномірний розподіл наповнювача в об'ємі зразка і утворюється нескінченний електропровідний кластер при нижчих ступенях наповнення. У наповнених металевими порошками клеях на основі термореактивних смол з високим ступенем

наповнювача, протікання струму здійснюється за рахунок безпосередніх контактів між частинками, що проводять.

Широке застосування знайшли полімерні композиційні матеріали, наповнені вуглецевими нанотрубками (УНТ). Незвичайні електричні властивості нанотрубок дозволяють збільшити електропровідність композиційних матеріалів на кілька порядків при додаванні 0,01 вага. % вуглецевих нанотрубок. Крім того, застосування УНТ у вже існуючих електропровідних полімерних композиціях (ЕПК), наповнених технічним вуглецем (ТУ), дозволяє знизити критичний рівень технічного вуглецю в електропровідних композиціях при дотриманні необхідного рівня провідності композицій. Застосування вуглецевих нанотрубок як наповнювач для тепловідвідних елементів конструкцій дозволяє значно підвищити коефіцієнти тепло- і температуропровідності композицій, що розробляються.

ВИСНОВКИ

Сучасний розвиток техніки вимагає створення нових полімерних композицій, які мають струмопровідну здатність. Це стосується, зокрема, таких сфер промисловості, які пов'язані з використанням антистатичних покриттів, напівпровідників та екрануючих матеріалів від електромагнітних випромінювань, а також електропровідних матеріалів, в межах слабкострумового зв'язку та малопотужних низьковольтних плівкових (поверхневих) електронагрівальних елементах. Полімерні композити представляють гетерогенні системи, які як правило, складаються з полімерної матриці, змішаної з неорганічними провідниками або непровідними частинками. Полімерні композиційні матеріали, наповнені струмопровідними частинками представляють інтерес для багатьох областей радіотехнічної промисловості, таких як герметизаційні тонкоплівкові покриття, упаковки для електронних схем. Це пов'язано з тим, що їх електричні властивості (електропровідність) близькі до властивостей металів, у той час як механічні властивості характерні для пластмас. Електричні властивості цих видів композитів залежать від вмісту наповнювача, розміру і форми частинок, а також інших факторів: таких як адгезія між наповнювачем і матрицею, способу обробки, ефективне використання цих композитів сильно залежить від рівномірного наповнення матриці полімеру. Значення струмопровідності залежить від використовуваних матеріалів, типу полімеру, площі поверхні наповнювача, електричного заряду, розміру часток і їх розподілу. Електропровідність полімерних матеріалів може бути збільшена шляхом додавання електропровідних вуглецевих наповнювачів, таких як вуглецеві волокна, сажа, графіт. Електропровідні полімерні композити, отримують шляхом змішування ізолюючої полімерної матриці з провідними наповнювачами. Незалежно від характеру частинок, що проводять струм, композиції отримують за допомогою «просочування» наповнювача через полімерну смолу, утворюючи провідні шляхи по всьому матеріалу. У порівнянні з металами, композити на основі ПВХ мають значно нижчу

електропровідність. Дисперсія часток і формування безперервної мережі провідного наповнювача також мають важливе значення для електропровідності. Вуглецевонаповнені композиційні матеріали на основі ПВХ широко використовуються в якості антистатичних, електростатичних дисипативних і напівпровідникових матеріалів. Сажа як наповнювач характеризується унікальною провідністю і здатністю збиратися в ланцюги. Діелектричні властивості композитів на основі ПВХ з сажою сильно залежать від розміру частинок, сукупності структури і високої струмопровідності. Сажа зазвичай призводить до більш високої діелектричної проникності композитів, однак, пориста структура сажі може знизити механічні властивості наповненої продукції. Часто для наповнення ПВХ використовують графіт. В якості одного з найбільш часто використовуваних струмопровідних вуглецевих наповнювачів, графіт не тільки має хорошу струмопровідність, але також є корисним для полегшення процесу виготовлення композиту через його змащувальний ефект в розплаві. Як правило, вуглецеві волокна використовуються в полімерній матриці для армування та покращення механічних властивостей. Нещодавно, великі дослідження були зосереджені на використанні вуглецевих волокон для розробки струмопровідних термопластичних композитів на основі ПВХ.

Доцільно замінювати набір різноманітних складових, які звичайно забезпечують процеси пластифікації, стабілізації і модифікації фізико-механічних властивостей ПВХ, введенням уретановмісних полімерів з іоногенними центрами. Процеси дегідрохлорування, які властиві ПВХ, спрямувати на утворення іонних центрів шляхом протонізації третинного азоту в складі жорсткого блоку ПУ, а зміною молекулярної маси та природою олігоетерів забезпечити реалізацію вищезазначених процесів у ПВХ. Для виконання такого завдання було досліджено полімерні композиції ПВХ з ПУ з ОТМГ, ПУ на основі ОБГА і поліуретанового іономеру на основі (етилен-бутилен)адипінат 50:50, жорсткі блоки якого містили третинний, азот здатний зв'язувати HCl з утворенням іонних центрів.

З точки зору технології виробництва ПВХ-композиційний матеріалів та екологічної безпеки доцільним є: використання каталізаторів нового покоління для полімеризації; енергозберігаючі технології виробництва; розробка біорозкладних форм ПВХ; застосування ефективніших стабілізаторів для ПВХ, які забезпечують стійкість до впливу зовнішніх факторів; використання «зеленої енергії» у виробничих процесах.

Впровадження сучасних систем автоматизації та управління виробництвом також оптимізує виготовлення полівінілхлориду та сприяє зниженню відходів, а використання нових добавок – розширенню областей застосування полімеру.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Анохін В.В. Хімія і фізико-хімія полімерів. – К.: Вища школа, 1971. – 372 с.
2. Бережна О., Белоконь Ю., Скачков В. Високотемпературні композиційні матеріали на основі вуглецю та кераміки: монографія. – Запоріжжя: ЗДІА, 2016. – 301 с
3. Букетов А., Сапронов О., Алексенко В. Епоксидні нанокompозити: монографія. – Херсон: ХДМА, 2015. – 184 с.
4. Булавін Л.А. Фізика полімерів: Навч. посіб. / Л.А. Булавін, Ю.Ф. Забашта, О.С. Свечнікова. – К.: ВПЦ «Київ. ун-т», 2004. – 129 с.
5. Веселовський П.Ф. Сб. Релаксаційні явища в твердих тілах. – Металургія, 1968. – С. 588-591.
6. Ворожцов Ю.І., Гольдаде В.А., Пінчук Л.С., Снежков В.В. Електричні та магнітні поля в технології полімерних композитов. – Мінск: Наука і техніка, 1990. – 262 с.
7. Гончаренко В.В., Коваленко І.В. Технологія композиційних матеріалів. – К.: КПІ, 2007. – 131 с.
8. Гринь С.В., Синюгіна А.Т. Полімери медичного призначення навчальний посібник. – К, 2023. 88 с.
9. Дейнега Ю.Ф. // Укр. хим. журн. – 2001. – 67, № 3. – С. 13–18.
10. Карпов, Я.С. Композиційні матеріали: компоненти, структура, переробка у виробі. – Харків: В-во Нац. аерокосм. ун-ту, 2001. – 153 с.
11. Копань В. Композиційні матеріали. – К.: Пульсар, 2004. 196 с.
12. Максимцев Ю.Р. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – Вип. 8. – С. 49–50.
13. Мащенко В.А., Колупаєв Б.С., Бордюк М.А., Рухляк Т.В. // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 1998. – Вип. 4. – С. 9–12.
14. Савченко Б., Свістільнік Р., Федорів Т. Електропровідні композитні покриття. Отримання та властивості / Композиційні матеріали: монограф. – Львів – Торунь: Liha-Pres, 2023. – С. 85-88.

15. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. Хімія і фізика горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 600.
16. Цветков В.М., Коломієць І.П., Спепченков О.С., Алімов С.В., Білібін А.Ю., Скороходов С.С. // Високомолек. Сполуки. Сер. А. – 1989. – 31, № 4. – С. 700–707.
17. Чмутин І.А. Електропровідні полімерні композити: структура, контактні явища, анізотропія. 1994. Т. 36, № 4. С. 699-713.
18. Agassant, J.-F., Avenas, P., Carreau, P. J., Vergnes, B., Vincent, M. (2017). *Polymer Processing Principles and Modelling*. Munich:Hanser, 320.<https://doi.org/10.3139/9781569906064>.
19. Ahmed A., Jalil M. A., Hossain M. M., Moniruzzaman M., Adak B., Islam M. T., Parvez M. S., Mukhopadhyay S. *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. Vol. 8. P. 16204–16215. DOI: 10.1039/D0TC03368E.
20. Barton R., Keith J., King J. Development and modeling of electrically conductive carbon filled liquid crystal polymer composites for fuel cell bipolar plate applications. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2007. Vol. 10 (4). P. 225–229.
21. Cai W.-Z., Tu S.-T., Gong J.-M. A physically based percolation model of the effective electrical conductivity of particle filled composites. *Journal of Composite Materials*. 2006. Vol. 40 (23). P. 2131–2142. DOI:10.1177/00219983060623.
22. Dweiri R., Sahari J. RETRACTED: microstructural image analysis and structureelectrical conductivity relationship of single- and multiple-filler conductive composites. *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68 (7-9). P. 1679–1687. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.02.006.
23. Feller J. F., Linossier I., Grohens Y. Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties. *Materials Letters*. 2002. Vol. 57 (1). P. 64–71. DOI:10.1016/S0167-577X(02)00700-0.

24. Feller J. F., Chauvelon P., Linossier I., Glouannec P. Characterization of electrical and thermal properties of extruded tapes of thermoplastic conductive polymer composites (CPC). *Polymer Testing*. 2003. Vol. 22. P. 831–837. DOI:10.1016/S0142-9418(03)00020-5.

25. Fink, F. J. (2010). A concise introduction to additives for thermoplastic Polymers. Hoboken, Salem: Wiley-Scrivener, 282.

26. Goncharenko A. V., Venger E. F. Percolation threshold for Bruggeman composites. *Physical Review E*. 2004. Vol. 70. 057102. DOI:10.1103/PhysRevE.70.057102.

27. Granero A. J., Wagner P., Wagner K., Razal J. M., Wallace G. G., Panhuis M. I. H. Highly Stretchable Conducting SIBS-P3HT Fibers. *Advanced Functional Materials*. 2011. Vol. 21. P. 955–962. DOI: 10.1002/adfm.201001460.

28. Hernandez Y. R., Gryson A., Blighe F. M., Cadek M., Nicolosi V., Blau W. J., et al. Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as percolative fillers in electrically conductive composites. *Scripta Materialia*. 2008. Vol. 58. P. 69– 72. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.08.025.

29. Kassim S. A. E., Achour M. E., Costa L. C., Lahjomri F. Modelling the DC electrical conductivity of polymer/carbon black composites. *Journal of Electrostatics*. 2014. Vol. 72. P. 187–191. DOI: 10.1016/j.elstat.2014.02.002.

30. Keith J. M., King J. A., Barton R. L. Electrical conductivity modeling of carbon-filled liquid-crystalline polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 102 (4). P. 3293–3300. DOI:10.1002/app.24748.

31. Kerber, M. L., Vinogradov, V. M., Golovkin, G. S., Berlina, A. A. (Eds.) (2008). *Polimernyye kompozitsionnyye materialy*. SP.: Professiya.

32. Levytskyi, V., Masyuk, A., Bialopiotrowicz, T., Bilyi, L. and Humenetskyi, T. (2018). Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers. *Materials Science*, 54, 48-54. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0157-4>.

33. Levytskyi, V., Masiuk, A., Katruk, D., Kuzioła, R., Bratychak, M. Jr., Chopyk, N., Khromyak, U. (2020). Influence of polymer-silicate nucleator on the

structure and properties of polyamide 6. Chemistry & Chemical technology, 12, 53-57. <https://doi.org/10.23939/chcht12.01.053>.

34. Levytskyi, V. Ye., Masyuk, A. S., Suberlyak, O. V. (2017). Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 6, 68-74.

35. Li Y., Potschke P., Pionteck J., Voit B. Electrical and Vapor Sensing Behaviors of Polycarbonate Composites Containing Hybrid Carbon Fillers. European Polymer Journal. 2018. Vol. 108. P. 461–471. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2018.09.027.

36. Liparoti S., Landi G., Sorrentino A., Speranza V., Cakmak M., Neitzert H. C. Flexible Poly(Amide-Imide)-Carbon Black Based Microheater with High-Temperature Capability and an Extremely Low Temperature Coefficient. Advanced Electronic Materials. 2016. Vol. 2. 1600126. DOI: 10.1002/aelm.201600126.

37. Lonergan M. C., Brett E. J. S., Doleman J., Beaber S. A., Grubbs R. H., Lewis N. S. Array-Based Vapor Sensing Using Chemically Sensitive, Carbon Black Polymer Resistors. Chemistry of Materials. 1996. Vol. 8. P. 2298–2312. DOI: 10.1021/cm960036j.

38. Long, A. C. (2007). Composites forming technologies. Cambridge: Woodhead Publishing House, 344. <https://doi.org/10.1201/9781439824344>.

39. Lux F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. Journal of Materials Science. 1993. Vol. 28. P. 285–301. DOI:10.1007/BF00357799.

40. Mamunya Y. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. European Polymer Journal. 2002. Vol. 38. P. 1887–1897. DOI:10.1016/S0014-3057(02)00064-2.

41. Masiuk, A. S., Levytskyi, V. Ye., Chekailo, M. V. (2015). Vplyv polivinilovoho spyrtu na zakonmirnosti oderzhannia i morfolohiiu Ba-Zn

vmisnykh sylikatnykh materialiv. Visnyk Nats. un-tu "Lvivska politehnika": Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia, 812, 131-136.

42. Masyuk, A. S., Levytskyi, V. Y., Chyzhovych, R. A. (2019). Surface characteristics of materials based on sodium liquid glass modified by polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone. Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia, 2, 1, 127-132. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.127>

43. Masyuk, A. S., Levytskyi, V. Ye., Boiko, M. V., Kulish, B. I. (2020). Influence of metal-containing polymer-silicate filler on the technological properties of polypropylene. Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia, 1, 3, 133-138. <https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.214>

44. Masiuk, A. S., Khromiak, U. V., Vashchuk, K. I., Levytskyi, V. Ye., Boiko, M. V. (2018). Vplyv meta-lovmisnoho polimer-sylikatnoho napovniuvacha na tekhnolohichni vlastyvoli polikaproamidu. Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia, 1, 1, 133-138. <https://doi.org/10.23939/ctas2018.01.133>.

45. Nizhnic V.V., Tonkopieva L.S., Dubrovska V.V., Linets L.P. // Functional materials. – 2000. – Vol. 7. – P. 679–68.

46. Patil J. J., Chae W. H., Trebach A., Carter K. J., Lee E., Sannicolo T., Grossman J. C. Failing Forward: Stability of Transparent Electrodes Based on 279 Metal Nanowire Networks. Advanced Materials. 2020. Vol. 33. 2004356. DOI:10.1002/adma.202004356.

47. Rakesh, K. Gupta, Elliot, Kennel, Kwang-Jea, Kim (2009). Polymer Nanocomposites Handbook. Cambridge: CRC Press.

48. Stipanelow Vrandecic N., Klaric, I., Roje, U. (2001). Effect of Ca/Zn stabiliser on thermal degradation of poly (vinyl chloride) / chlorinated polyethylene blends, Polymer Degradation and Stability, 74, 203-212. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00013-1).

49. Taherian R., Hadianfard M. J., Golikand A. N. A new equation for predicting electrical conductivity of carbon-filled polymer composites used for bipolar plates of fuel cells. Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 28. P. 1497–1509. DOI:10.1002/app.38295.

50. Taipalus R., Harmia T., Zhang M. Q., Friedrich K. The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modelling. *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61 (6). P. 801–814. DOI: 10.1016/S0266-3538(00)00183-4.

51. Thongruang W., Spontak R. J., Balik C. M. Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study. *Polymer*. 2002. Vol. 43 (13). P. 3717–3725. DOI:10.1016/S0032-3861(02)00180-5.

52. Wang J., Geng C., Luo F., Liu Y., Wang K., Fu Q., et al. Shear induced fiber orientation, fiber breakage and matrix molecular orientation in long glass fiber reinforced polypropylene composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2011. Vol. 528 (7). P. 3169–3176. DOI: 10.1016/j.msea.2010.12.081.

53. Xantos, M. (2010). *Functional fillers for plastics*, 2nd edition. Weinheim: Wiley-VCH, 531. <https://doi.org/10.1002/9783527629848>.