

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЭЛАСТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 1,2-СПБ

Глазырин Андрей Борисович

доцент кафедры технической химии и материаловедения, Башкирский государственный университет,
450074, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Басыров Азамат Айратович

аспирант кафедры технической химии и материаловедения, Башкирский государственный университет,
450074, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Гадеев Азат Салаватович

магистрант 1 года обучения кафедры технической химии и материаловедения,
Башкирский государственный университет,
450074, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Колтаев Николай Владимирович

магистрант 2 года обучения кафедры технической химии и материаловедения,
Башкирский государственный университет,
450074, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Нагаев Рустам Рифович

студент кафедры технической химии и материаловедения, Башкирский государственный университет,
450074, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

Николаева Аннета Александровна

студент кафедры технической химии и материаловедения, Башкирский государственный университет,
450074, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32
E-mail: Nikolaevaanneta@gmail.com

ELASTIC ELECTRICITY-CONDUCTING POLYMER MATERIALS BASED ON SYNDIOTACTIC 1,2- POLYBUTADIENE

Andrey Glazyrin

associate Professor of the Department of technical chemistry and materials science, Bashkir State University,
450074, Russia, Ufa, Zacky Validi st. 32

Azamat Basyrov

postgraduate student of the Department of technical chemistry and materials science, Bashkir State University,
450074, Russia, Ufa, Zacky Validi st. 32

Azat Gadeev

master's degree student of the 1st year of training of technical chemistry and materials science,
Bashkir State University,
450074, Russia, Ufa, Zacky Validi st. 32

Nikolay Koltaev

master's degree student of the 2st year of training of technical chemistry and materials science,
Bashkir State University,
450074, Russia, Ufa, Zacky Validi st. 32

Rustam Nagaev

student of the Department of technical chemistry and materials science, Bashkir State University, 450074, Russia, Ufa, Zacky Validi st. 32

Anneta Nikolaeva

student of the Department of technical chemistry and materials science, Bashkir State University, 450074, Russia, Ufa, Zacky Validi st. 32

АННОТАЦИЯ

Изучены реологические и электропроводящие свойства композиций, полученных на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, наполненной техническим углеродом Printex-XE-2B и пластификатором диоктилфталатом. Изучена зависимость текучести полимерной композиции от процентного содержания наполнителей. Определены наиболее подходящие массовые доли наполнителей для переработки композиции при низких температурах.

ABSTRACT

Rheological electricity-conducting properties of compositions obtained on the basis of syndiotactic 1,2-polybutadiene, filled with carbon black Printex-XE-2B and dioctylphthalate plasticizer are investigated. The dependence of the polymer composition fluctuation on the percentage of fillers content is studied. The most appropriate mass fractions of fillers to process the composition at low temperatures are determined.

Ключевые слова: 1,2-СПБ, стабилизатор, технический углерод Printex-XE-2B, диоктилфталат.

Keywords: 1,2-SPB, stabilizer, carbon black Printex-XE-2B, dioctylphthalate.

В последние годы интенсивно развивается производство и применение термоэластопластов-полимеров, проявляющих в условиях эксплуатации, способность к большим обратимым деформациям.

Важным преимуществом применения термопластов вместо резины является отсутствие в технологической схеме операций подготовительного производства и стадий вулканизации, а также снижение материалоёмкости продукции и возможность переработки отходов производства. Поэтому одним из основных направлений применения термопластов является использование их вместо резины при производстве изделий различного назначения, что связано со следующими преимуществами: возможностью организации экологически чистого производства, улучшением физико-механических и электрических свойств изделий.

К числу таких материалов, обладающих комплексом ценных свойств, относится и сравнительно новый полимер - синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ). Это типичный термопластичный эластомер, впервые полученный Дж. Наттой в 1955 г [2].

Благодаря своему стереорегулярному строению 1,2-СПБ обладает ценными физико-механическими и химическими свойствами. Полимер является физиологически безвредным [3].

Цели:

1. Изучение реологических характеристик полимерных композиций;
2. Определение зависимости электрического сопротивления полимерных композиций от содержания полимерной матрицы и углеродного наполнителя, и электротемпературной характеристики от типа полимерной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и реактивы: термоэластопласт 1,2-СПБ, технический углерод (ТУ) Printex-XE-2B, пластификатор диоктилфталат (ДОФ).

Композиции на основе 1,2-СПБ готовили путем смешения в металлическом цилиндре в течение 5 мин при скорости перемешивания 440 мин⁻¹.

Получаемые порошкообразные композиции гранулировали на лабораторном одношнековом экструдере при температуре 190-220 °С с последующим дроблением экструдата.

Реологические свойства полимеров изучали методом капиллярной вискозиметрии на приборе ИИРТ в интервале температур 130-170 °С при нагрузке 49 Н. Показатель текучести расплава ПТР (г/10мин) вычисляли по формуле:

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

где m – масса расчётного отрезка экструдированного полимера, г;

t – время истечения полимера, с.

Напряжение сдвига (τ) и скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) вязкого течения полимера определяли по формулам:

$$\tau = \frac{P \cdot R_{kan}}{2\pi r_k^2 L_{kan}} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R_{kan}^2} \quad (3),$$

где Q – объёмный расход расплава ($Q = \text{ПТР}/600\rho$, где ρ – плотность расплава, г/см³)

τ – напряжение сдвига, кПа;

P – давление, Н;

R_{kan} – радиус капилляра, мм;

r_k – радиус поршня, мм;

L_{kan} – длина капилляра, мм.

Эффективную вязкость расплава полимера ($\eta'_{эф}$) находили по формуле:

$$\eta'_{эф} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для получения электропроводящих полимерных композиций был использован термоэластопласт 1,2-СПБ. Выбор 1,2-СПБ в качестве матрицы обусловлен высокой эластичностью данного материала, а так же его хорошими технологическими свойствами.

При введении в состав матрицы 15% ТУ Printex-XE-2В наблюдается падение индекса расплава от 5,8 г/10 мин до 1,3 г/10 мин ($T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=49\text{ Н}$), что не позволяет осуществлять его переработку методом трехмерного прототипирования [1] (рис.1).

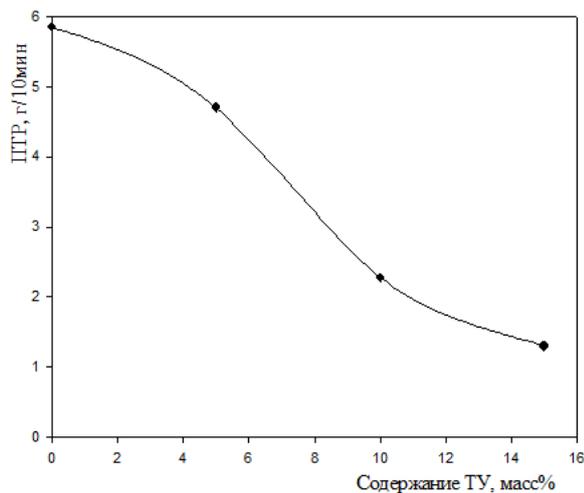


Рисунок 1. Зависимость ПТР 1,2- СПБ-композиции от процентного содержания ТУ Printex-XE-2В в полимерной матрице

С увеличением содержания технического углерода в 1,2-СПБ-композиции индекс расплава полимера уменьшается, причем при содержании ТУ в композиции выше 15 масс.% полимерные композиции на основе 1,2-СПБ практически теряют текучесть.

Чтобы побороть данную специфику, было предпринято введение в состав полимерной композиции пластификатора. В качестве пластификатора был выбран диоктилфталат (ДОФ). Выбор данного пластификатора обусловлен его широкой распространенностью и доступностью.

ДОФ был введен в состав композиции в количестве 0-50 масс.%. Введение в состав полимерной смеси - 1,2-СПБ/ТУ пластификатора увеличивает текучесть полимерной композиции с содержанием ТУ 15% от 1,3 г/10 мин для непластифицированной композиции, до 5,8 г/10 мин для полимерной композиции с содержанием пластификатора 50% при температуре 170 °С (рис. 2.), что обусловлено снижением энергии межмолекулярного взаимодействия.

Переработку 1,2-СПБ-композиции, наполненной техническим углеродом, марки Printex XE-2В, невозможно осуществить уже при содержании ТУ более 15 масс.% (рис. 3). Однако, при введении ДОФ в состав полимерной композиции текучесть расплава значительно увеличивается, что, соответственно, позволяет увеличить технологичность полимерной

композиции на основе 1,2-СПБ и ТУ Printex XE-2В. При введении в состав 1,2-СПБ-композиции ДОФ от 10 до 50 масс.% показатель текучести расплава увеличивается от 1,3 до 5,8 г/10 мин. Данное изменение связано с тем, что ДОФ действует как пластификатор 1,2-СПБ, увеличивая подвижность макромолекул полимера и, следовательно, текучесть расплава 1,2-СПБ- композиции.

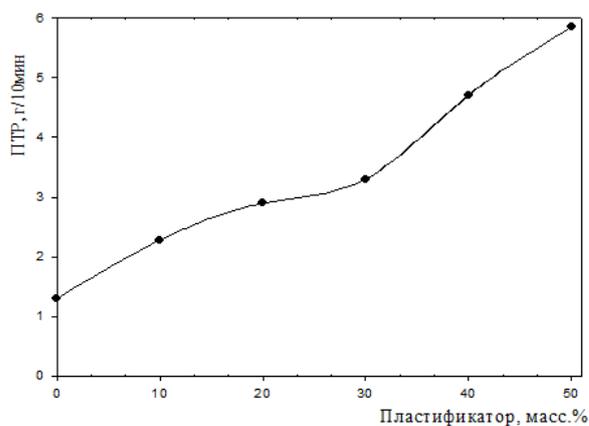


Рисунок 2. Зависимость ПТР от количества пластификатора ДОФ ($T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=49\text{ Н}$)

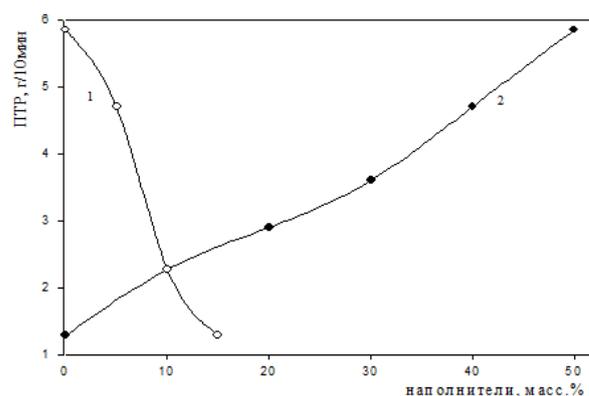


Рисунок 3. Зависимость ПТР 1,2-СПБ от содержания 1 - ТУ Printex XE-2В и 2 - Диоктилфталат ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$; 49 Н ; ТУ Printex XE-2В 15масс.%)

Изменение показателя текучести полимерной композиции во многом определяется содержанием и природой модификатора. Показатель текучести расплава пластифицированного 1,2-СПБ/ТУ с содержанием ДОФ 50 % при увеличении температуры возрастает в большей степени по сравнению с непластифицированной композицией (рис. 4).

Исходя из экспериментально полученных значений ПТР, определены параметры вязкого течения для наполненных ТУ Printex XE-2В 1,2-СПБ -композиции –эффективная вязкость расплава полимера $\eta_{\text{эф}}$.

Зависимость $\eta_{\text{эф}}$ от температуры для рассмотренных полимерных расплавов имеет линейный характер в интервале изученных температур. Величина кажущейся энергии активации вязкого течения E_A , рассчитанная из экспериментальной зависимости (нагрузка 49 Н), для 1,2-СПБ-композиции с содержанием

ДОФ более 30 масс.% составляет 42-59 кДж/моль, что заметно ниже, чем для 1,2-СПБ- композиций с содержанием ДОФ менее 20 масс.% 75-88 кДж/моль.

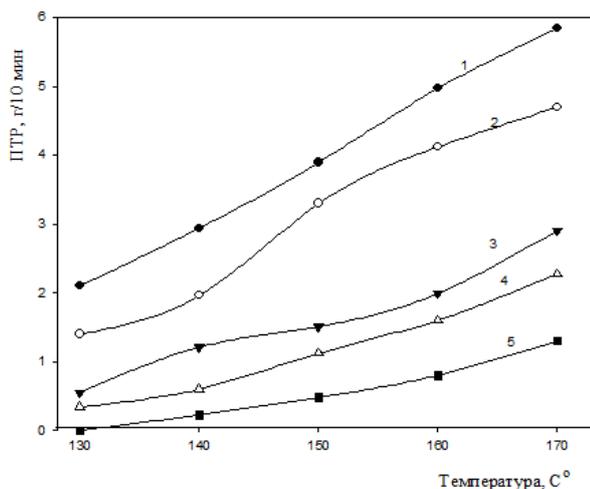


Рисунок 4. Зависимость ПТР расплава полимера от температуры. (содержание ДОФ 1- 50 масс. %, 2- 40 масс. %, 3- 30 масс. %, 4- 20 масс. %, 5- 10 масс. %)

Следовательно, модификация 1,2-СПБ-композиций с содержанием ТУ Printex ХЕ-2В 15 масс.% и ДОФ более 20 масс.%, наряду с уменьшением вязко-

сти расплава, сопровождается снижением потенциального барьера вязкого течения. Более слабая зависимость вязкого течения расплавов 1,2-СПБ-композиций, с содержанием ДОФ от 30 масс.%, позволяет проводить процесс переработки полимерной композиции при более низких температурах, что обеспечивает ее большую стабильность и технологичность.

Таким образом, показано, что перерабатываемость полимерных материалов, содержащих в качестве наполнителя технический углерод, определяется природой полимерной матрицы. Показано, что введение в полимерную композицию ДОФ позволяет значительно увеличить показатель текучести расплава 1,2-СПБ полимера.

Выводы:

1. Получены токопроводящие полимерные композиции на основе 1,2-СПБ, пластификатора ДОФ и ТУ марки Printex ХЕ-2В.

2. Установлено, что при содержании ТУ в композиции выше 15 масс.% полимерные композиции на основе 1,2-СПБ практически теряют текучесть, однако введение в состав композиции пластификатора ДОФ до 50 масс.% показатель текучести расплава увеличивается до 5,8 г/10 мин. Установлено, что наполнение композиции ДОФ от 30 масс.% снижает зависимость вязкости расплавов от температуры, и позволяет перерабатывать полимерные композиции при более низких температурах, что обеспечивает их большую стабильность и технологичность.

Список литературы:

1. Абдуллин М.И., Басыров А.А., Колтаев Н.В., Кокшарова Ю.А. Трехмерные прототипы на основе угленасыщенных электропроводящих композиций. // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. №11 (82), Ч.2. Ноябрь 2015. М.2015. 212с.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Колосс, 2007.
3. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1990. 152 с.