

АНТИСТАТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

А.Е. Зверев¹, А.В. Марков¹, Е.В. Калугина², А.В. Саморядов³

¹Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, ФГБОУВО «МИРЭА – Российский технологический университет», пр. Вернадского, 78, Москва, Российская Федерация, 119454
E-mail: aleksandr.zverev@polyplastic.ru

²ООО «Группа Полипластик», Очаковское ш., 18 стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119530

³ФГБНУ Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, Москва, Российская Федерация, 117342

В статье представлены результаты исследований по влиянию типа и количества вводимого углеродного наполнителя на физико-механические и электрофизические характеристики стеклонаполненных композиционных материалов на основе полифениленсульфида. Выявлена зависимость электрофизических свойств углеродсодержащих композиций полифениленсульфида от технологии переработки и показана возможность получения композиционных материалов на основе полифениленсульфида, обладающих электропроводящими свойствами.

Ключевые слова: полифениленсульфид, углеродные наполнители, электрические свойства, антистатические свойства

ANTISTATIC AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPHENYLENE SULFIDE

A.E. Zverev¹, A.V. Markov¹, E.V. Kalugina², A.V. Samoryadov³

¹Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, MIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Avenue, Moscow, Russian Federation, 119454
E-mail: aleksandr.zverev@polyplastic.ru

²Polyplastic Group LLC, Ochakovskoe shosse, 18 building 3, Moscow, Russian Federation, 119530

³Interdepartmental Center for Analytical Research in the Field of Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, 65 Trade Union Street, building 6, Moscow, Russian Federation, 117342

The article presents the results of research on the effect of the type and amount for carbon filler introduced on the physico-mechanical and electrophysical characteristics of glass-filled compounds based on polyphenylene sulfide. The dependence of the electrophysical properties of carbon-containing compositions based on polyphenylene sulfide on the processing technology has been revealed and the possibility of obtaining polyphenylene sulfide with electrically conductive properties has been shown.

Keywords: polyphenylene sulfide, carbon fillers, electrical properties, antistatic properties

Для цитирования:

Зверев А.Е., Марков А.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Антистатические и электропроводные полимерные композиционные материалы на основе полифениленсульфида. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 60–65. DOI: 10.6060/rcj.2025691.12.

For citation:

Zverev A.E., Markov A.V., Kalugina E.V., Samoryadov A.V. Antistatic and electrically conductive polymer composite materials based on polyphenylene sulfide. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 60–65. DOI: 10.6060/rcj.2025691.12.

ВВЕДЕНИЕ

Изделия из стеклонаполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полифениленсульфида (ПФС) можно продолжительно эксплуатировать при температурах до 240 °С, а кратковременно до 270 °С. [1,2]. Для получения материала со специальными свойствами, в частности, изделий с антистатическими и/или электропроводными характеристиками, традиционно применяют углеродные наполнители (УН), среди которых наиболее распространенными являются специальные марки технического углерода (ТУ) и углеродные нанотрубки (УНТ) [3,4]. Обычно, работают с концентратами УН на базе полиэтилена или восков, что позволяет лучше диспергировать УН в полимерной матрице. Однако получение антистатических и/или электропроводных стеклонаполненных ПКМ полифениленсульфида осложнено присутствием в рецептуре наполнителя, что существенно затрудняет диспергирование УН при компаундировании. В работе исследовали влияние различных УН на физико-механические свойства и электропроводность стеклонаполненных ПКМ на базе ПФС. Ранее в работах [5, 6] были представлены результаты тестирования вариантов рецептур электропроводных концентратов УН в полиэтилене высокой плотности.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали три типа электропроводных концентратов УН на базе полиэтилена высокой плотности: концентрат технического углерода (КТУ), углеродных нанотрубок (КУНТ) и комплексный концентрат смеси ТУ и УНТ (КК). Содержание ТУ в КТУ составило ~40 мас.%. Содержание УНТ в КУНТ – 5–6 мас.%. Содержание смесового углеродного наполнителя (ТУ + УНТ) составило ~20 мас.%. В качестве исходного ПКМ использовали стеклонаполненный полифениленсульфид марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40.

Совмещение ПКМ с углеродными наполнителями проводили на двухшнековом экструдере ZSK-25 фирмы «Werner&Pfleiderer»: L/D=48, производительность 12 кг/ч, температурный профиль – 220-310 °С. Рецептуры электропроводных ПКМ приведены в табл. 1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Содержание углеродного наполнителя определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) в соответствии с ГОСТ ИЕС 60811-4-1-2011. Определение температуры и энтальпии плавления

и кристаллизации методом ДСК проводили в соответствии с ГОСТ Р 56724-2015 (ИСО 11357-3:2011). Физико-механические характеристики определяли на образцах, изготовленных методом литья под давлением, по гостированным методикам испытаний: прочность при разрыве (σ_{pp}) – по ГОСТ 11262-2017, изгибающее напряжение при разрушении ($\sigma_{и}$) – по ГОСТ 4648-2014, модуль упругости при растяжении (E_p) и изгибе (E_i) – по ГОСТ 9550-81, ударную вязкость (a_n) – по ГОСТ 4647-2015. Определение удельного объемного и поверхностного электрического сопротивления проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2-71 на прессованных образцах и образцах, полученных методом литья под давлением.

Таблица 1

Рецептуры электропроводных ПКМ

№	Концентрат, мас.%			УН, мас.%
	КК	КУНТ	КТУ	
Рецептура 1: ПФС СВ-40 + электропроводный КК				
1,1	1	-	-	0,2
1,2	2,5	-	-	0,5
1,3	5	-	-	1
1,4	10	-	-	2
1,5	15	-	-	3
Рецептура 2: ПФС СВ-40 + электропроводный КУНТ				
2,1	-	1,25	-	0,06
2,2	-	2,5	-	0,13
2,3	-	5	-	0,25
2,4	-	10	-	0,5
Рецептура 3: ПФС СВ-40 + электропроводный КТУ				
3,1	-	-	2	0,8
3,2	-	-	5	2
3,3	-	-	10	4
3,4	-	-	16,67	6,67

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение физико-механических свойств стеклонаполненного полифениленсульфида от типа и количества введенных концентратов УН представлены в табл. 2 и на рис. 1.

Полученные результаты показали, что концентраты УН по разному влияют на физико-механические показатели стеклонаполненного ПФС. Так, при введении классического электропроводного КТУ заметное снижение физико-механических показателей ударной вязкости, прочности при

изгибе и растяжении отмечено даже при минимальной дозировке – при содержании ТУ 0,80 мас.% и симбатно снижается при увеличении концентрации ТУ. При этом заметное изменение величины

модуля упругости при растяжении и изгибе отмечено при достаточно высоких дозировках ТУ 6,70 мас.% и выше.

Таблица 2

Физико-механические характеристики электропроводных ПКМ на основе ПФС СВ-40						
№	УН, мас.%	a_n , кДж/м ²	σ_{pp} , МПа	E_p , ГПа	b_n , МПа	E_n , ГПа
ПФС СВ-40 – образец сравнения						
	0	53,2	186	13,6	278	14,5
Рецептура 1: ПФС СВ-40 + электропроводный КК						
1,1	0,20	52,8	186	13,7	272	14,5
1,2	0,50	54,8	187	15,2	276	14,2
1,3	1,00	58,6	187	15,9	277	14,4
1,4	2,00	52,3	164	13,3	258	13,7
Рецептура 2: ПФС СВ-40 + электропроводный КУНТ						
2,1	0,06	51,2	190	16,7	278	14,9
2,2	0,13	54,5	195	16,6	282	15
2,3	0,25	57,8	194	15,0	281	14,4
2,4	0,50	56,5	176	13,9	274	14,4
Рецептура 3: ПФС СВ-40 + электропроводный КТУ						
3,1	0,80	42,8	159	13,4	232	14
3,2	2,00	47,4	168	13,7	254	14,2
3,3	4,00	44,6	150	13,8	228	13,8
3,4	6,70	45,4	134	11,1	207	11,9

В ПКМ с добавками КУНТ в исследованном диапазоне концентраций (0,06–0,5 мас.%) УНТ величина ударной вязкости практически не изменяется, прочность и модуль упругости при растяжении и изгибе снижается незначительно даже при максимальной концентрации УНТ = 0,5 мас.%, а концентрационные зависимости проходят через экстремум (рис. 1) при концентрации УНТ = 0,25 мас.%. При введении КК тенденция изменения механических свойств ПКМ аналогична композициям с КУНТ, но судя по величине оцениваемых показателей, наблюдается некоторое «торможение» изменения каждого показателя в каждой конкретной рецептуре.

Сравнение показателей физико-механических свойств композиций с одинаковым (близким) содержанием УН в рецептурах 1,2, 2,4 и 3,1 (в табл. 2 выделены цветом), содержащих 0,5 мас.% УН (КК и КУНТ) и 0,8 мас.% УН (КТУ) с базовым ПКМ ПФС СВ-40 показало, что:

- прочность при растяжении и изгибе в рецептурах с добавками КУНТ и КК практически не изменяется;

- ударная вязкость в рецептурах с УНТ и КК повышается до 10%;

- в рецептуре с 0,8% ТУ указанные механические свойства снижаются более, чем на 10%.

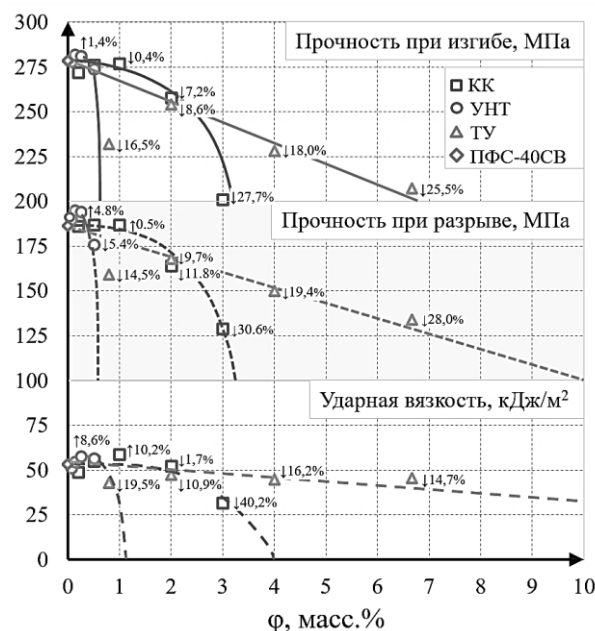


Рис. 1. Зависимость физико-механических характеристик электропроводных ПКМ ПФС СВ-40 от содержания УН

Известно, что сажа является эффективным нуклеирующим агентом кристаллизующихся полимеров, что подтверждается данными динамического ДСК по смещению температуры пика кристаллизации в область более высоких температур в композициях с добавками концентратов УН.

Наибольшее увеличение скорости кристаллизации отмечено при низких концентрациях УН: при введении 5 мас.% КУНТ, или 1,0 мас.% КК, или 2,0 мас.% КТУ – сдвиг пика кристаллизации достигает 16-23 °С: от 214 °С для ПФС СВ-40, как показано в работе [7], до 230-237 °С в композициях с КУН (рис. 2).

Изучение влияния различных типов УН на электрические свойства стеклонанополненного ПКМ ПФС СВ-40 показало, что исходный стеклонанополненный ПФС является диэлектриком, а ПКМ с добавками УН проявляют электропроводящие свойства. Как видно из данных рис. 3-4, величины удельного объемного (ρ_v) и поверхностного (ρ_s) электрического сопротивления существенно изменяются с увеличением содержания УН в ПКМ. Исходя из показателей ρ_v и ρ_s переход исследованных композиций в разряд антистатиков происходит при содержании 2-4 мас.% ТУ, 1 мас.% КК и 0,5-0,7 мас.% УНТ, а в электропроводные – при содержании ТУ от 5 мас.%, КК от 2 мас.% и УНТ от 0,8 мас.%, соответственно.

Данные, представленные на рис. 3-4, получены для образцов, изготовленных методом пресования. Вместе с тем, оценка электрофизических свойств на образцах, изготовленных методом литья под давлением, показала, что все исследованные образцы оказались диэлектриками (табл. 3).

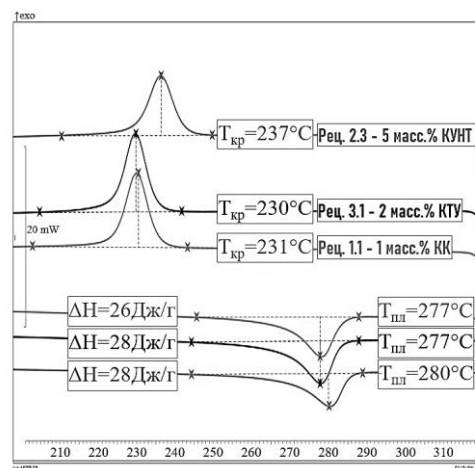


Рис. 2. Термограммы ДСК электропроводных ПКМ ПФС СВ40



Рис. 3. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления электропроводных ПКМ ПФС СВ-40 от содержания УН



Рис. 4. Зависимость удельного поверхностного электрического сопротивления электропроводных ПКМ ПФС СВ40 от содержания УН

Таблица 3

Электрические характеристики электропроводных ПКМ на основе ПФС СВ-40					
№	УН, мас.%	ρ_s , Ом		ρ_v , Ом·м	
		Литьевые образцы		Прессованные образцы	
1	2	3	4	5	6
Рецептура 1: ПФС СВ-40 + электропроводный КК					
1,1	0,20	$4 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{13}$
1,2	0,50	$4 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$
1,3	1,00	$2 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^6$
1,4	2,00	$8 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{12}$	$< 2 \cdot 10^3$	$< 2 \cdot 10^3$
Рецептура 2: ПФС СВ-40 + электропроводный КУНТ					
2,1	0,06	$4 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{11}$

Продолжение таблицы

2,2	0,13	$6 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$	$7 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{11}$
2,3	0,25	$4 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$
Рецептура 3: ПФС СВ-40 + электропроводный КТУ					
3,1	0,80	$3 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{13}$
3,2	2,00	$3 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^6$
3,3	4,00	$4 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$
3,4	6,70	$5 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^{10}$	$< 2 \cdot 10^3$	$< 2 \cdot 10^3$

Объяснение этого неожиданного факта заключается в том, что в условиях переработки литьем под давлением при соприкосновении расплава материала с холодными стенками формы происходит быстрая кристаллизация ПФС, образуя на поверхности образца пленку чистого полимера [8]. Заметное ускорение процесса кристаллизации ПФС в присутствии УН способствует увеличению толщины образующейся пленки, что затрудняет доступ УН к поверхности образца. Подтверждением данного утверждения является появление электропроводности после перепрессовки литевых образцов.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлена зависимость физико-механических и электрофизических свойств стеклонаполненных ПКМ на основе ПФС от содержания углеродного наполнителя, вводимого в виде концентрата технического углерода (КТУ), углеродных нанотрубок (КУНТ) и комплексного концентрата смеси технического углерода и углеродных нанотрубок (КК).

Показано, что введение КУНТ и КК в стеклонаполненный ПФС позволяет повысить ударная вязкость повышается до 10% при сохранении показателей прочности при растяжении и изгибе. При введении технического углерода в количестве более 0,8 мас.% отмечено снижение физико-механических характеристик на ~10%.

Установлено, что переход в разряд антистатиков происходит при введении в стеклонаполненный ПФС от 2 до 4 мас.% технического углерода, от 0,5 до 0,7 мас.% для нанотрубок и 1 мас.% для смеси нанотрубок с техническим углеродом. Переход в разряд электропроводных материалов происходит при содержании технического углерода от 5 мас.%, нанотрубок – от 0,8 мас.% и смеси нанотрубок с техническим углеродом – от 2 мас.%, соответственно.

Выявлена зависимость электрофизических свойств углеродсодержащих композиций на основе стеклонаполненного полифениленсульфида от технологического процесса переработки и установлено, что электропроводящими свойствами обладают композиции, изготовленные методом прессования, а полученные литьем под давлением остаются диэлектриками.

Показано, что электропроводящие композиции на основе стеклонаполненного ПФС можно получить путем введения различных форм УН, но технологический процесс их переработки требует исключения образования полимерной пленки на поверхности изделия.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саморядов А. В., Иванов В. Б., Калугина Е. В. Пластические массы. 2020. №. 5–6. С. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
2. Саморядов А.В., Лукашенко Е.Д., Калугина Е.В., Шапошникова В.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2021. Т. 65. № 3. С. 79–84. DOI: 10.6060/rcj.2021653.11
3. Зверев А. Е., Марков А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2024. Т. 68. №. 1. С. 69–73. DOI: 10.6060/rcj.2024681.12.
4. Евсеева К.А., Битт В.В., Скребнев В.И. Калугина Е.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2021. Т. 65. № 3. С. 85–90. DOI: 10.6060/rcj.2021653.12

REFERENCES

1. Samoryadov A.V., Ivanov V.B., Kalugina E.V. Plastic masses. 2020. N 5–6. P. 8–11. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
2. Samorodov A.V., Lukashenko E.D., Kalugina E.V., Shaposhnikova V.V. Ros. Khim. Zh. 2021. V.65. N 3. P. 79–84. DOI: 10.6060/rcj.2021653.11
3. Zverev A.E., Markov A.V., Kalugina E.V., Bitt V.V. Ros. Khim. Zh. 2024. V. 68. N 1. P. 69–73. DOI: 10.6060/rcj.2024681.12.
4. Evseeva K.A., Beat V.V., Skrebnev V.I. Kalugina E.V., Ros. Khim. Zh. 2021. V. 65. N 3. P. 85–90. DOI: 10.60/rcj.2021653.12

5. Зверев А.Е., Рагушина М.Д., Калугина Е.В. Полимерные трубы. 2023. №. 3. С. 48–51.
6. Рагушина М.Д., Евсеева К.А., Калугина Е.В., Ушакова О.Б. Plastic masses. 2021. №. 3–4. С. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9.
7. Саморядов А. В., Калугина Е. В., Битт В. В. Пластические массы. 2020. №. 3–4. С. 42–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45.
8. Панов Ю.Т., Чижова Л.А., Ермолаева Е.В. Современные методы переработки полимерных материалов. Экструзия. Литье под давлением: учебное пособие. Владимир : Изд-во ВлГУ, 2013 – 128 с.
5. Zverev A.E., Ragushina M.D., Kalugina E.V. Polymer pipes. 2023. N 3. P. 48–51.
6. Ragushina M. D., Evseeva K.A., Kalugina E.V., Ushakova O.B. Plastic masses. 2021. N 3–4. P. 6–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9.
7. Samoryadov A.V., Kalugina E. V., Bitt V. V. Plastic masses. 2020. N 3–4. P. 42–45. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-42-45.
8. Panov Yu.T., Chizhova L.A., Ermolaeva E.V. Modern methods of processing polymer materials. Extrusion. Injection molding: a textbook. Vladimir : Publishing House of the Volg-Russian State University, 2013. - 128 p.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024