

**Физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена  
высокой плотности и технического углерода***Т. А. Борукаев, Д. С. Гаев*

*Получены полимерные композитные материалы на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода. Исследованы физико-механические и электрические свойства полученных композитов. Обнаружено, что полимерные композиты обладают положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления. При этом определено количество технического углерода, необходимое для формирования электропроводящих путей в полимерной матрице. Выявлена зависимость физико-механических и реологических характеристик композитов от содержания технического углерода. Определен концентрационный интервал технического углерода, в котором следует ожидать оптимального сочетания физико-механических, реологических и электрофизических свойств композитов.*

*Ключевые слова:* полиэтилен, технический углерод, композиты, электропроводность, модуль упругости, прочность, вязкость расплава.

**Введение**

Электропроводящие полимерные композитные материалы (ПКМ) с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления и устройства на их основе начали разрабатываться и патентовать в 80-х годах прошлого столетия [1–3]. Электропроводящие ПКМ и изделия на их основе производятся в таких странах, как США, Германия, Китай, Франция, Корея и т. д. Особенно широкое распространение электропроводящие ПКМ нашли при производстве саморегулирующихся греющих кабелей и других нагревательных элементов [4, 5]. Их применение позволяет значительно экономить электроэнергию. Кроме саморегулирующихся нагревательных элементов, данные материалы могут применяться и в других отраслях промышленности, в частности, в качестве электродов, средств для электромагнитного экранирования, для защиты от электростатического электричества, в качестве терморезисторов, плавких предохранителей, в медицине и т. д. [6–8].

Для создания электропроводящих полимерных композитов в качестве проводящих добавок чаще всего используют порошки металлов и углеродсодержащие наполнители, такие как технический углерод, графит, сажа, углеродные нанотрубки [9].

Порошки металлов (меди, алюминия, железа и т. д.) не получили широкого распространения из-за окисляемости металлов. Образование оксидной пленки приводит к быстрому снижению проводимости композиции. Иногда эти порошки серебрят. Кроме того, дисперсные металлы не склонны к образованию цепочечных структур, обуславливающих электропроводность материала (частицы металла располагаются беспорядочно), и уменьшение их содержания ниже 50–60 % вызывает резкое падение проводимости. Высокое содержание металлических порошков значительно ухудшает механические свойства полимеров. При этом вследствие большой плотности металлические порошки не распределяются равномерно в полимерной матрице, а это приводит к неоднородности материала по электропроводности и плохой воспроизводимости заданных свойств. В этом плане углеродсодержащие наполнители являются более перспективными материалами.

Целью данной работы является получение новых композитных материалов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и технического углерода, обладающих электропроводностью.

**Борукаев Тимур Абдулович**, профессор, д.х.н.  
**Гаев Дахир Сайдулахович**, доцент, к.ф.-м.н.  
Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х. М. Бербекова (КБГУ).  
Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.  
Тел. +7 (928) 705-57-22. E-mail: boruk-chemical@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 14 сентября 2017 г.*

© Борукаев Т. А., Гаев Д. С., 2017

### Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы в работе использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 277-73, электропроводящего наполнителя – технический углерод (ТУ) (Россия), обладающий следующими характеристиками: размер частиц 20–35 нм; удельная поверхность  $114 \times 10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; насыпная плотность  $355 \text{ кг/м}^3$ ; удельное электрическое сопротивление  $2 \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

Композитные материалы на основе ПЭВП и ТУ получали путем смешения в расплаве полимера и добавки в двухшнековом экструдере с диаметром шнека 20 мм при температуре 180–200 °С. Время смешения не превышало 10 мин. Содержание ТУ в композитах варьировали в интервале 10–30 масс. %. Затем экструдаты гранулировали и использовали для изготовления соответствующих образцов для испытаний.

Исследование морфологии поверхности и структуры композитных материалов проводили с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронно-ионном микроскопе Helios Nanolab 650. Для снижения эффекта зарядки образцов в процессе электронного сканирования на образцах проводилось напыление золотой пленки толщиной ~20 нм. Измерение электропроводности проводилось на тераомметре

Е6-13А с помещением образцов в климатическую камеру. Измерение электропроводности проводилось минимум на 3 образцах для одной концентрации наполнителя.

Показатель текучести расплава исходного ПЭВП и композитов на основе ПЭВП и ТУ определяли на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг согласно ГОСТ 11645-73.

Механические испытания на одноосное растяжение выполняли на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (производства Тайвань) при температуре 20 °С.

### Результаты и их обсуждение

В результате экструзии смеси ПЭВП+ТУ были получены экструдаты. Затем из них были изготовлены диски диаметром 3 см и толщиной до 2 мм, а также бруски с размерами 4×6×100 мм и лопатки. Значения удельного сопротивления  $\rho$  дисковых образцов и удельной электропроводности брусков от концентрации проводящего наполнителя представлены в табл. 1 и на рис. 1 соответственно.

Таблица 1

Значения удельного сопротивления композитов ПЭВП + ТУ

Показатели	Концентрация наполнителя, масс. %						
	0	12	15	18	20	25	30
$\rho$ , Ом·м	$10^{14}$	$1,37 \times 10^5$	$1,59 \times 10^5$	$1,33 \times 10^5$	$1,41 \times 10^5$	$0,72 \times 10^5$	$0,65 \times 10^5$
$R$ , Ом	$10^{14}$	$3,8 \times 10^5$	$4,4 \times 10^5$	$3,7 \times 10^5$	$3,9 \times 10^5$	$2,0 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$

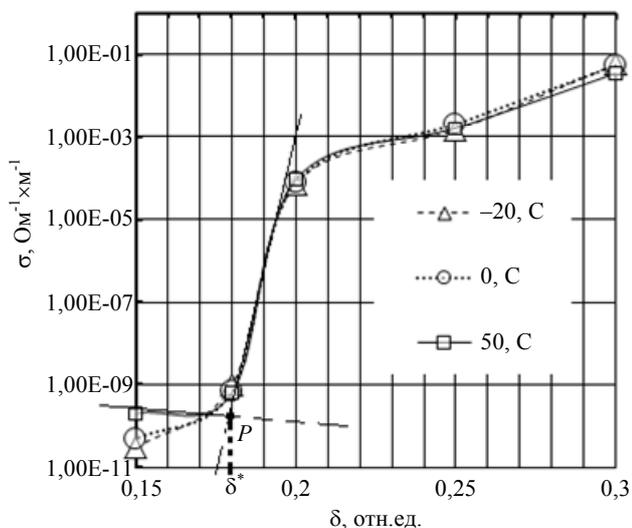


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  композитов ПЭВП+ ТУ от содержания массовой доли  $\delta$  наполнителя ТУ.

Из представленных в табл. 1 и на рис. 1 результатов видно, что с увеличением наполнения полимера ТУ до 18 % удельное электрическое сопротивление фактически не изменяется до того момента, пока не будет построена электропроводящая сеть, обеспечивающая «туннелирование» электронов. Такое состояние, называемое «порогом протекания» [9], наступает при введении в полимерную матрицу около 18 % ТУ, что и видно и по значению удельного электрического сопротивления данного композита. Следовательно, для достижения области порога протекания необходимо вводить в полимерную матрицу не менее 18 % ТУ. Очевидно, такое количество ТУ в полимерной матрице способствует формированию определенной надмолекулярной структуры, т. е. к образованию токопроводящих цепочечных структур, позволяющие достигать требуемого уровня электрических свойств. Дальнейшее повышение со-

держания ТУ приводит к резкому снижению удельного сопротивления. Однако при определенных уровнях наполнения происходит насыщение электропроводящей сетки, и дальнейшее увеличение количества ТУ не сказывается на сопротивлении.

Следует отметить, что значение «порога протекания» будет зависеть от типа ТУ, типа полимера, технологии производства (в частности, от времени смешения компонентов), а также и от присутствия других добавок. Кроме того, дисперсия ТУ оказывает существенное влияние на проводимость композита. Чем лучше дисперсия, тем меньше количество проводящего ТУ необходимо для получения требуемого удельного сопротивления.

Исследование поверхности композитов (бруски) и поверхности их торцевых сколов пока-

зало, что морфология композита с содержанием 18 % ТУ отличается от других образцов (рис. 2 и 3). Так, результаты электронно-микроскопических исследований характеризуют различия в структурной организации образцов с различным массовым содержанием наполнителя. В рамках известных представлений о структурообразовании полимер-углеродных композитов [10], данные различия можно связать с процессами агломерации частиц технического углерода. Наиболее выражено углеродные агломераты начинают проявляться в образце с содержанием 25 % ТУ. Отметим, что сравнительный анализ РЭМ изображений (к примеру, см. рис. 2, а и рис. 3, а) указывает и на отличия в характере макроструктурирования композита на поверхности и в его объеме.

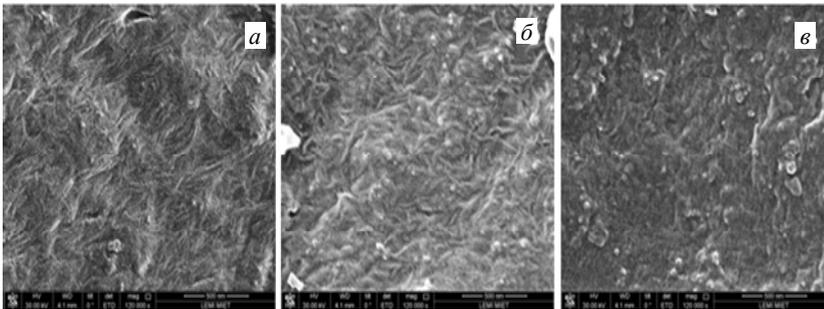


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности композитных образцов: а – 18 % ТУ; б – 25 % ТУ; в – 30 % ТУ.

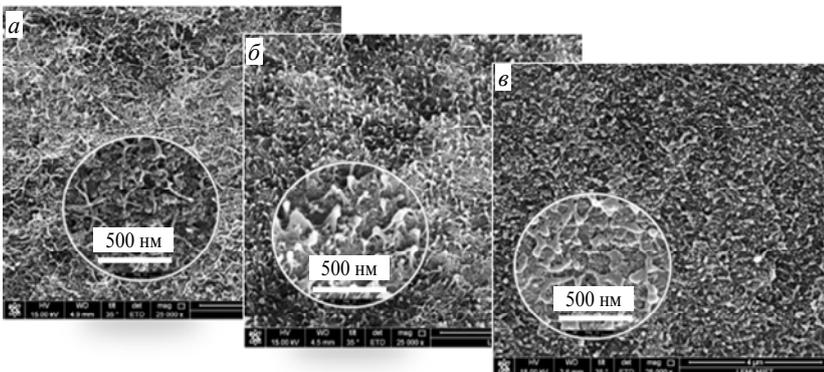


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности скола композитов с различным содержанием наполнителя: а – 18 % ТУ; б – 25 % ТУ; в – 30 % ТУ.

Для поверхностей сколов была рассчитана фрактальная размерность. При расчетах использовался метод «периметр–площадь», рекомендованный в работе [11]. Результаты расчета фрактальной размерности представлены ниже в табл. 2.

Таблица 2

*Результаты расчета фрактальной размерности скола*

Параметр	Состав образца, масс. % ТУ	
	18	30
Фрактальная размерность поверхности скола	2,634±0,034	2,557±0,014

Отличия фрактальной размерности поверхностей скола композитов указывают на возмож-

ность использования этого параметра в задачах оценки характера микроструктурирования композитов. В частном случае полученные результаты указывают на различие фрактальной размерности поверхности скола для композитов с допороговым и послепороговым составом.

Полученные электропроводящие композиты на основе ПЭВП и ТУ характеризуются значительными изменениями электрической проводимости при повышении температуры. Эти изменения наиболее характерны для композитов с содержанием ТУ более 18 %. На рис. 4 представлена зависимость удельного сопротивления (обратного удельной проводимости) композита (ПЭВП + 18 % ТУ) от температуры.

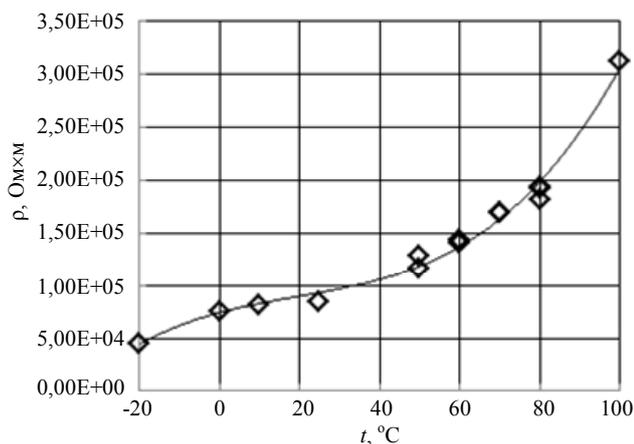


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления композита при 18 % ТУ от температуры.

Такой характер политермы проводимости объясняется тепловым расширением полимерной матрицы, что приводит к увеличению расстояния между агрегатами ТУ и разрыву проводящих кластеров на их основе. Такие свойства композитов позволяет предположить, что данные материалы будут обладать способностью к эффективному саморегулированию выделяемой мощности. Принцип саморегулирования заключается в следующем: когда окружающая среда холодная, электропроводящий материал сжимается, создавая при этом множество токопроводящих дорожек из частиц ТУ, снижая тем самым электрическое сопротивление. При прохождении через такой материал электрического тока происходит выделение тепловой энергии. В более нагретых участках электропроводящего композита материал расширяется, сокращая при этом число токопроводящих дорожек. Электрическое сопротивление материала по-

вышается, в результате выделение тепла снижается. В горячих участках расширение материала электропроводящего композита практически полностью разрывает токопроводящие дорожки. При этом электрическое сопротивление материала становится очень высоким максимального в данном температурном интервале, что приводит к значительному снижению выделения тепловой энергии. Такое свойство электропроводящего полимерного композита позволит использовать его в качестве нагревательных элементов для саморегулирующихся греющих кабелей, где основным элементом является тепловыделяющая матрица.

Следует отметить, что введение наноразмерных добавок в полимерные материалы, как правило, приводит к изменению его основных физико-механических и технологических свойств [12]. В связи с этим представляло интерес исследование влияния ТУ на термические и механические свойства полимерной матрицы – ПЭВП. В частности, модуль упругости при растяжении наполненных композиций с ростом содержания ТУ закономерно растет вплоть до 30 масс. % ТУ (см. табл. 3). Как видно из этой таблицы, в интервале содержания ТУ 15–25 масс. % есть максимум при 18 % ТУ для модуля упругости, измеренного при более высокой степени растяжения. При изгибе и на скорости растяжения 1 мм/мин увеличение модуля упругости при максимальном содержании наполнителя составило ~25 %, при растяжении со скоростью 10 мм/мин – почти 100 %, т. е. в два раза. Такое увеличение жесткости наполненного полимерного материала вполне объяснимо, при этом значительный представляют интерес концентрационные зависимости прочностных характеристик и пластичности.

Таблица 3

Термические и механические свойства композитов ПЭВП + ТУ

Содержание ТУ, масс. %	ПТР, г/10 мин	E, МПа			σ <sub>p</sub> , МПа	Предел текучести, МПа	ε <sub>p</sub> , %	Терм. усад., %
		изгиб	растяжение					
			1 мм/мин	10 мм/мин				
0	1,20	950	1220	1380	27,2	25,5	750	2,0
12	0,60	1000	1176	1490	31,0	31,0	714	1,7
15	0,60	1150	1230	1550	30,8	30,8	331	1,7
18	0,48	1165	1263	1634	32,9	32,9	175	1,7
20	0,36	1275	1312	1615	34,0	33,7	24,4	1,8
25	0,24	1447	1479	1992	32,8	32,4	7,8	1,9
30	0,12	1456	1702	2328	36,4	–	4,3	1,4

Примечание: ПТР снимали при 190 °С и нагрузке 2,16 кгс.

Если оценивать и сравнивать образцы наполненного полимера по такой характеристике, как деформация до разрушения ε<sub>p</sub>, то резкое ее снижение, т. е. максимальное охрупчивание,

наблюдается, как видно из табл. 3, в образцах с максимальным содержанием наполнителя, а именно, 25–30 масс. % ТУ. Однако эта характеристика стабильна вплоть до содержания ТУ в 12 масс. %,

и только после его превышения начинается резкое падение с дальнейшим ростом содержания наполнителя. Таким образом, композиционный материал при постоянном повышении жесткости остается достаточно пластичным вплоть до концентрации ТУ в 18 масс. %. Такие корреляции позволяют предполагать, что введение достаточно больших количеств ТУ в полимерную матрицу (до 18–20 масс. %) не приводит, по крайней мере, к росту дефектности ее структуры. Такое предположение подтверждается при рассмотрении концентрационной зависимости  $\sigma_p$  и  $\sigma_{тек}$  – напряжений разрушения (разрыва) и текучести (табл. 3). Напряжения разрушения при растяжении и текучести изменяются симбатно по мере роста содержания ТУ с общей тенденцией к росту. Очевидная особенность – текучесть не наблюдается у максимально хрупких образцов с наполнением 30 масс. % ТУ. Также имеет место область локального максимума  $\sigma_p$  и  $\sigma_{тек}$  при 18–25 масс. % ТУ.

Таким образом, деформационное поведение композиционного материала сводится к следующему. Самая жесткая композиция соответствует максимальной прочности при ее минимальном значении  $\epsilon_p$ . Составы композиции в интервале 12–20 масс. % наполнителя сочетают повышенную жесткость с более высокими по сравнению с исходным полимером прочностью ( $\sigma_p$ ) и важным показателем пластичности – напряжением текучести  $\sigma_{тек}$ . Отметим, что последняя величина – также важнейшая предельная характеристика способности образца выдерживать механические нагрузки, а наличие пластичности предполагает оптимальное встраивание предполагаемых цепочечных структур ТУ в полимерную матрицу, что крайне важно именно для создания композиционного материала, у которого предполагается регулирование электрофизических характеристик в довольно широком диапазоне значений.

Показатель текучести расплава композиционного материала с ростом содержания наполнителя закономерно уменьшается, причем зеркально противоположно росту прочности и пластичности (табл. 3). Отметим, что скорость наблюдаемого увеличения вязкости расплава композиции с ростом содержания наполнителя выше, чем для прочности и пластичности. Так, если  $\sigma_p$  и  $\sigma_{тек}$  увеличиваются максимально на 33 %, рост вязкости расплава (уменьшение ПТР) уже при содержании наполнителя 20 масс. % – в 3 раза.

Известно, что характер распределения наполнителя в полимерной матрице в значительной мере определяется взаимодействием на границе между индивидуальной частицей наполнителя и полимерной средой. Вязкость расплава полимера

и диаметр частиц наполнителя являются параметрами, влияющими на процесс образования цепочечных структур. Уменьшение размера частиц наполнителя увеличивает вероятность образования цепочечных структур, а рост вязкости повышает время, в течение которого эти структуры образуются. В нашем случае саженаполненного термопласта с достаточно малым исходным размером частиц наполнителя (20–35 нм) это подтверждается ходом концентрационной зависимости ПТР: с увеличением вязкости расплава полимера увеличивается величина порога протекания.

На наш взгляд, и термоусадка наиболее стабильна у образцов композиции в указанном концентрационном интервале (табл. 3). По термической усадке минимальный параметр у составов с 12–18 масс. % ТУ.

### Заключение

В работе получены электропроводящие полимерные композиты на основе ПЭВП и ТУ. Установлено, что порогу перколяции проводимости соответствует состав композита ~18 % ТУ. Политермы электропроводности композитов характеризуются высоким значением положительного температурного коэффициента удельного сопротивления, другими словами, последнее указывает на возможность их применения в качестве нагревательных элементов при производстве саморегулирующихся греющих кабелей.

Рассмотрение концентрационных зависимостей некоторых физико-механических и реологических характеристик композитов позволяет определить концентрационный интервал 12–18 масс. % ТУ, в котором следует ожидать оптимального их сочетания с требуемым интервалом электрофизических свойств, важнейшим из которых является электропроводность.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yuichi H., Katsumi S. Japan Patent 2005064090.
2. He Q., Chang A., Xu X. China Patent 1528817.
3. Blok E. J., West J. A. USA Patent 6620343.
4. Wang J., Guo W., Cheng S., Zhang Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 88. P. 2664.
5. Jong Y. S., Han S. H., Park E. S. // Polym. Comp. 2011. Vol. 32. No. 7. P. 1049.
6. Fang Y., Zhao J., Zha J. W., Wang D. R., Dang Z. M. // Polymer. 2012. Vol. 53. No. 21. P. 4871.
7. Rahaman M., Chaki T. K., Khashtgir D. // J. Mater. Sci. 2013. Vol. 48. No. 21. P. 7466.
8. De Rossi D., Veltink P. H. // IEEE Eng. Med. Biol. Mag. 2010. Vol. 29. P. 37.
9. Блайт Т. Р., Блуп Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. – М.: Физматлит, 2008. [Blythe T., Bloor D.

Electrical Properties of Polymer. Cambridge University Press, 2005].

10. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 59. P. 383.

11. Шильяев П. А., Павлов Д. А., Хохлов А. Ф. // Микро-системная техника. 2004. Т. 3. С. 35.

12. Борукаев Т. А., Китиева Л. И., Машуков Н. И., Микитаев А. К. // Пласт. массы. 1999. № 9. С. 7.

PACS: 61.82.Pv + 72.80.Le

## Physico-mechanical properties of composites based on high-density polyethylene and technical carbon

T. A. Borukaev and D. S. Gaev

H. M. Berbekov Kabardino-Balkar State University  
173 Chernyshevskogo str., Nalchik, 360004, Russia  
E-mail: boruk-chemical@mail.ru

Received September 14, 2017

*Consideration is given to creating the electrically conductive polymeric composites with carbon-containing fillers. Composite materials have been based on high-density polyethylene (HDPE) and technical carbon (TC). Investigation of the electrical properties of the composites showed that the content of the polymer TC in an amount 18 mass. % leads to the formation of conductive mesh which provides "tunneling" of electrons. The conductivity of the resulting composites depends on temperature. The conductivity of the composite HDPE + 18 % TC is reduced with increasing temperature. This is due to the thermal expansion of the polymer matrix which leads to the increase in the distance between the TC aggregates and the rupture of conductive clusters on their basis. Introduction of nanosized additives TC in HDPE leads to a change in its mechanical and technological properties. The modulus of elasticity rises with increasing content of TC regularly grows up to 30 mass. % of TC. Herewith, the composites remain ductile enough up to the concentration TC of the 18 mass. %. The stress of fracture upon stretching and yield strength change simbotically as the content of TC increases with the general tendency to increas. An obvious feature – yield is not observed in the most fragile samples with a filling of 30 mass. % of TC. There is also a local maximum region of stress of fracture and yield strength at 18–25 mass. % TC. The viscosity of the composite material with increasing filler content naturally increases. The rate of the observed increase in the viscosity of the melt of the composition with an increase in the filler content is higher than for strength and plasticity. This is due to the formation of chain structures in a polymer matrix with TC particles. We defined the NC concentration interval in which we should expect the optimal combination of mechanical, rheological and electrical properties of the composites.*

*Keyword:* polyethylene, technical carbon, composite, conductivity, modulus of elasticity, strength, viscosity melt.

### REFERENCES

1. H. Yuichi and S. Katsumi, Japan Patent 2005064090.
2. Q. He, A. Chang, and X. Xu, China Patent 1528817.
3. E. J. Blok and J. A. West, USA Patent 6620343.
4. J. Wang, W. Guo, S. Cheng, and Z. Zhang, J. Appl. Polym. Sci. **88**, 2664 (2003).
5. Y. S. Jong, S. H. Han, and E. S. Park, Polym. Comp. **32** (7), 1049 (2011).
6. Y. Fang, J. Zhao, J. W. Zha, D. R. Wang, and Z. M. Dang, Polymer. **53** (21), 4871 (2012).
7. M. Rahaman, T. K. Chaki, and D. Khastgir, J. Mater. Sci. **48** (21), 7466 (2013).
8. D. De Rossi and P. H. Veltink, IEEE Eng. Med. Biol. Mag. **29**, 37 (2010).
9. T. Blythe and D. Bloor, *Electrical Properties of Polymer* (Cambridge University Press, 2005).
10. H. Tang, X. Chen, A. Tang, and Y. Luo, J. Appl. Polym. Sci. **59**, 383 (1996).
11. P. A. Shilyaev, D. A. Pavlov, and A. F. Khokhlov, J. Nano and Microsystem Technique **3**, 35 (2004).
12. T. A. Borukaev, L. I. Kitieva, N. I. Mashukov, and A. K. Mikitaev, International Polym. Sci. and Technology, No. 9, 7 (1999).