

<http://www.bulletennauki.com>

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

УДК 54.062

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

CONDUCTING POLYMERIC COMPOSITIONS FOR THE 3D-PRINTING

©**Абдуллин М. И.**

д-р хим. наук

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

©**Abdullin M.**

Dr. habil.

Bashkir State University, Ufa, Russia

©**Басыров А. А.**

Башкирский государственный университет,

г. Уфа, Россия, azabus1985@gmail.com

©**Basyrov A.**

Bashkir State University,

Ufa, Russia, azabus1985@gmail.com

©**Колтаев Н. В.**

Башкирский государственный университет,

г. Уфа, Россия, ykira599@gmail.com

©**Koltayev N.**

Bashkir State University,

Ufa, Russia, ykira599@gmail.com

©**Нагаев Р. Р.**

Башкирский государственный университет,

г. Уфа, Россия, rustam.nagaeff@gmail.com

©**Nagaev R.**

Bashkir State University,

Ufa, Russia, rustam.nagaeff@gmail.com

©**Кокшарова Ю. А.**

Башкирский государственный университет,

г. Уфа, Россия, koksharova.yulya@yandex.ru

©**Koksharova Yu.**

Bashkir State University,

Ufa, Russia, koksharova.yulya@yandex.ru

Аннотация. Изучены физико-механические свойства эластичных полимерных композиций на основе стирол бутадиен стирольного каучука, содержащего в качестве наполнителя технический углерод марки Printex ХЕ-2В и нефтяной пластификатор масло ПН-6. Выявлено влияние содержания пластификатора на эластичность и степень удлинения материалов, полученных на основе изучаемых полимерных композиций. Установлена зависимость изменения напряжения на разрыв от степени наполнения пластификатора. Изучено влияние растяжения полимерных композиций на их электропроводность. Определены основные

<http://www.bulletennauki.com>

метрологические характеристики при измерении длины материала и зависимость точности определения длины от степени наполнения пластификатора. Установлены аппроксимационные зависимости сопротивления полимерной композиции от удлинения на основе экспоненциальных уравнений 3-го порядка. Продемонстрирована возможность получения на основе рассматриваемых полимерных композиций датчиков линейного перемещения в составе различных устройств.

Abstract. Physicomechanical properties of elastic polymeric compositions on a basis styrene butadiene of the styrene rubber containing as a filler technical carbon Printex XE–2B brand and oil softener PN–6 oil are studied. Influence of content of softener on elasticity and extent of lengthening of the materials received on the basis of the studied polymeric compositions is revealed. Dependence of change of tension on a gap from extent of filling of softener is established. Influence of stretching of polymeric compositions on their conductivity is studied. The main metrological characteristics at measurement of length of material and dependence of accuracy of determination of length on extent of filling of softener are defined. Approximating dependences of resistance of polymeric composition on lengthening on the basis of the exponential equations of the 3rd order are established. The possibility of receiving on the basis of the considered polymeric compositions of sensors of linear movement as a part of various devices is shown.

Ключевые слова: технический углерод, СБС, электропроводность, эластичность, напряжение разрыва.

Keywords: technical carbon, SBS, electrical conductivity, elastance, gap tension.

В современной технике имеются задачи, например низкотемпературный электронагрев, экранирование датчиков и конструкций радиоэлектронной аппаратуры и так далее, решение которых представляется путем применения электропроводящих полимерных композиционных материалов (ПКМ). Эта идея не является новой, однако благодаря широким возможностям в изменении и совершенствовании свойств ПКМ, область их применения увеличивается.

Одним из таких перспективных направлений применения электропроводящих ПКМ является создание эластичных электропроводящих материалов на основе угленаполненных полимерных материалов, которые могут найти применение в 3D–печати постоянных резисторов, емкостных переключателей, датчиков температуры, нагревательных элементов [1]. Однако условия переработки указанных материалов с помощью 3D–печати практически не освещены литературой, тогда как использование технологии трехмерного прототипирования позволяет открыть широкие перспективы для создания конечных изделий на основе эластичных электропроводящих композиций любой геометрической сложности.

Целью данной работы являлось изучение физико–механических и электропроводящих свойств угленаполненных СБС композиций, адаптированных для 3D печати.

Материал и методика

В качестве полимерной матрицы использовали стирол бутадиен стирольный каучук ДСТ-30_Р-01 (ТУ_2294-023-48158319-2010) (СБС). В качестве наполнителя был использован технический углерод марки (ТУ) Printex XE-2B (ISO 8780-1:1990) и нефтяной пластификатор масло ПН-6Ш (ТУ 38.1011217-89).

Состав композиций варьировали в следующих массовых соотношениях: СБС — 30–70 масс.%, ТУ Printex XE-2B — 15 масс.%, масло ПН-6 — 15-55 масс.%. Полимерные

<http://www.bulletennauki.com>

токопроводящие композиции готовили путем смешения полимерного сырья и углеродного наполнителя в металлическом цилиндре в течение 5 мин. при скорости перемешивания 440 мин⁻¹. Указанные смеси были компаундированы с получением филаментов диаметром 4 мм.

Полимерные композиционные материалы получены с помощью 3D принтера шнекового типа (L/D=10; точность позиционирования сопла 50 мкм).

Измерение удельной электропроводности полимерных композиционных материалов (ПКМ) проводили на цилиндрических образцах длиной около 2 см и диаметром 4 мм контактным способом.

Удельную объемную электропроводность σ рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{\pi \cdot R \cdot r^2}{l} \text{ Ом} \times \text{м} \quad I.$$

где: ρ — объемное удельное сопротивление, Ом \times м;

R — сопротивление образца, Ом;

r — радиус образца, м;

l — длина образца, м.

Измерение физико-механических и электропроводящих полимерных композиционных материалов при растяжении проводили на разрывной машине со встроенным измерителем электропроводности. В качестве анализируемых объектов использовались образцы длиной около 2 см и диаметром 2 \pm 0,1 мм. Скорость нагружения 10 мм/мин, температура окружающей среды 22 °С.

Значения прочности при растяжении σ_{pm} в МПа (Н/мм²) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{pm} = \frac{F_{pm}}{A_0} \quad II.$$

где: F_{pm} — максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н;

A_0 — начальное поперечное сечение образца, мм².

Результаты и их обсуждение

Введение наполнителей в состав полимерных материалов является распространенным способом направленного регулирования их механических и электрических свойств. В качестве объектов для изучения физико-механических свойств эластичных полимерных композиций были выбраны полимерные композиции на основе СБС, содержащие ТУ Printex ХЕ-2В (15 масс.%) и пластификатор масло ПН-6 (15–55 масс.%). Выбор состава полимерных композиций связан с тем, что полимерные композиции, содержащие ТУ Printex со степенью наполнения 15 масс.%, характеризуются реологическими и электрическими свойствами, позволяющими использовать их для получения трехмерных электропроводящих прототипов методом 3D печати [8].

Полученные полимерные композиции демонстрируют высокие показатели эластичности (Таблица 1).

Таблица 1.

СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

№	Состав полимерной композиции, масс.%			$\sigma_{рм}, Н/мм^2$	$\epsilon_p, \%$
	СБС	ПН-6	Printex ХЕ-2В		
1	70	15	15	4,63	442
2	60	25		4,23	521
3	50	35		4,09	572
4	40	45		3,20	582
5	30	55		2,37	636

Установлено, что с увеличением содержания пластификатора от 15 до 55 масс.% удлинение полимерных композиций увеличивается от 442 до 636% от начальной длины. Данное обстоятельство связано с пластифицирующей способностью масла ПН-6 по отношению к СБС каучуку [2]. Кроме того, с ростом содержания масла наблюдается также закономерное снижение напряжения на разрыв от 4,63 до 2,37 Н/мм² (Рисунок 1).

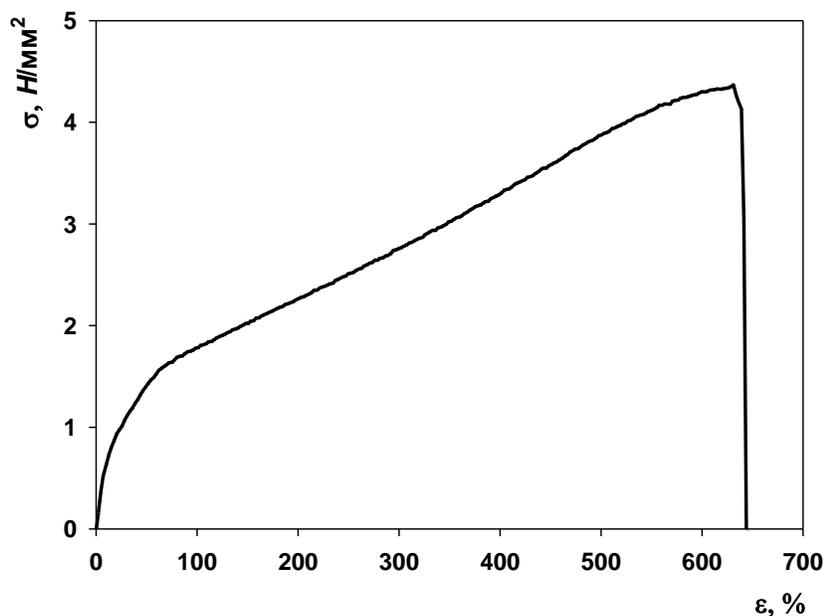


Рисунок 1. Диаграмма «напряжение — деформация» композиции на основе СБС — 70 масс.%, ПН-6 — 15 масс.%, Printex ХЕ-2В — 15 масс.%.

Изучено влияние растяжения полимерных композиций на их электропроводность [5]. Установлено, что с увеличением растяжения полимерной матрицы наблюдается увеличение ее электрического сопротивления (Таблица 2).

Таблица 2.
ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ОТ РАСТЯЖЕНИЯ

№	Состав полимерной композиции, масс.%			$\epsilon_p, \%$	$lg \rho_p, \text{Ом} \times \text{м}$	ρ_p / ρ_o
	СБС	ПН-6	Printex XE-2B			
1	70	15	15	442	4,5	152
2	60	25		521	4,7	114
3	50	35		572	5,1	36
4	40	45		582	5,8	25
5	30	55		636	6,1	10

Так, для композиции с содержанием СБС — 60 масс.%, ПН-6 — 25 масс.% Printex XE-2B — 15 масс.% с увеличением растяжения от 0 до 521% логарифм удельного объемного сопротивления образцов при разрыве — $lg \rho_p$ возрастает от 2,6 до 4,7 Ом \times м (Рисунок 2). Данное изменение во многом связано с частичным разрывом электропроводящей сетки наполнителя в полимерной матрице при удлинении анализируемого образца.

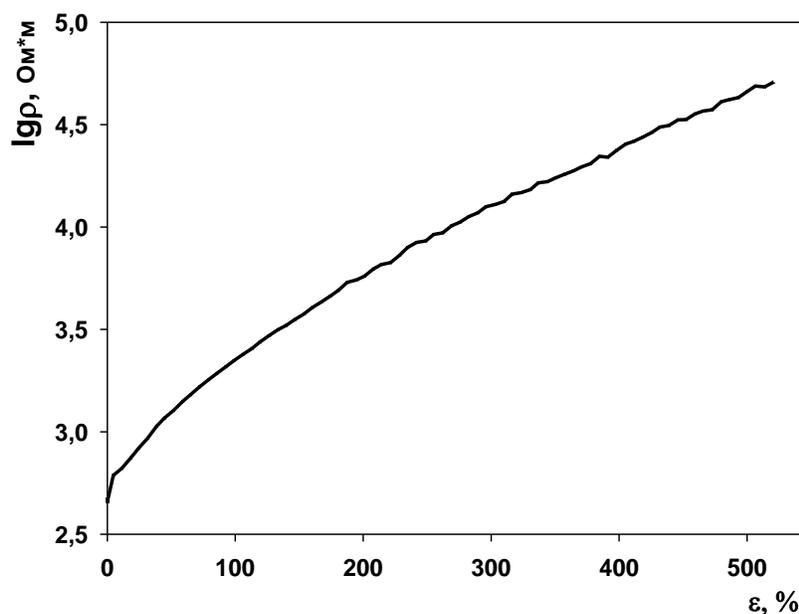


Рисунок 2. Диаграмма «электропроводность – деформация» композиции на основе СБС – 60 масс.%, ПН-6 — 25 масс.%, Printex XE-2B — 15 масс.%.

Полученные полимерные образцы могут быть использованы в качестве датчиков линейного перемещения в составе различных устройств. Так, для изученных полимерных композиций определены основные метрологические характеристики при измерении длины (Таблица 3). Установлены аппроксимационные зависимости сопротивления полимерной композиции от удлинения на основе экспоненциальных уравнений 3-го порядка, которые могут быть использованы в качестве калибровочных характеристик, записанных в управляющий

<http://www.bulletennauki.com>

модуль устройств для измерения линейного перемещения. Демонстрация датчика линейного перемещения на основе полученных полимерных композиций представлена по следующей ссылке [9].

Таблица 3.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДАТЧИКОВ ЛИНЕЙНОГО ПЕРЕМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЭЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

№	Состав полимерной композиции, масс.%			Уравнение калибровочной кривой	r, %	Δ, усл.ед
	СБС	ПН-6	Printex XE-2B			
1	70	15	15	$l = 0,0001R^3 - 0,0126R^2 + 6,746R + 126,16$	99,94	0,34
2	60	25	15	$l = 0,0004R^3 - 0,0872R^2 + 27,149R + 311,17$	99,89	0,22
3	50	35	15	$l = 0,0005R^3 - 0,0973R^2 + 115,265R + 976,07$	99,84	0,06
4	40	45	15	$l = 0,0025R^3 - 1,1063R^2 + 215,29R - 1491,7$	99,78	0,04
5	30	55	15	$l = 0,0030R^3 - 1,3212R^2 + 367,149R + 2336,99$	99,38	0,02

Точность определения длины — r, % для изученных датчиков превышает 99%. Кроме того, показано, что с увеличением содержания масла в полимерных композициях параметр r незначительно снижается (Таблица 3).

Однако с увеличением содержания масла в полимерных композициях на основе СБС увеличивается разрешающая способность Δ (усл.ед) датчиков на их основе:

$$\Delta = \frac{\rho / \rho_0}{\varepsilon}, \text{ усл.ед} \quad III$$

Данное обстоятельство связано с тем, что с увеличением содержания пластификатора увеличивается удлинение полимера, и на процент удлинения полимера приходится большее изменение сопротивления полимерной композиции. Таким образом, в зависимости от требований, предъявляемых к датчикам линейного перемещения на основе СБС каучука, могут быть разработаны устройства различного класса точности.

Выводы

1. Показано, что с увеличением содержания пластификатора от 15 до 65масс.% в полимерной композиции на основе СБС увеличивается эластичность от 440 до 640%, и наблюдается практически двукратное падение напряжения разрыва при удлинении от 4,63 до 2,37 Н/мм².

2. Установлено, что для изученных полимерных материалов наблюдается нелинейная зависимость снижения электропроводности с ростом удлинения полимерного образца.

3. Продемонстрирована возможность получения датчиков линейного перемещения, причем разрешающая способность датчика на основе СБС композиций определяется содержанием пластификатора.

<http://www.bulletennauki.com>

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. 2015. №11 (82), Ч.2.
2. Берлин А. А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) // Соросовский образовательный журнал. 1995. №1. с.36–40.
3. Zweben C. Composite materials handbook. Polymer matrix composites guidelines for characterizations of structural materials. USA Department of defense, 2002, v.1, pp.78–83.
4. Кулезнева В. Н., Гусева В. К. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 1995. 255 с.
5. Гуль В. Е., Шенфиль Н. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
6. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990, 240 с.
7. Пат. № 6733697США. Syuuichi A. Nakamura Tsutomu (JP) Electrically conductive silicone rubber composition. Опубл. 11.05.04.
8. Абдуллин М. И., Басыров А. А., Гадеев А. С., Колтаев Н. В., Николаев С. Н. Сравнение электропроводности токопроводящих полимерных композиций, наполненных техническим углеродом и углеродными волокнами // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. 2014. №11. С. 16–21.
9. Датчик линейного перемещения. // YouTube, 2016. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=IBtYMMceYuo&feature=youtu.be> (дата обращения: 13.03.2016).

References:

1. Abdullin M. I., Basyrov A. A., Koltayev N. V., Koksharova Yu. A. Three-dimensional prototypes on a basis the carbon filled electroconductive compositions. Actual problems of humanitarian and natural sciences, 2015, no. 11 (82), part 2.
2. Berlin A. A. Modern polymeric composite materials (PCM). Sorosovsky educational magazine, 1995, no. 1, pp. 36–40.
3. Zweben C. Composite materials handbook. Polymer matrix composites guidelines for characterizations of structural materials. USA Department of defense, 2002, v. 1, pp. 78–83.
4. Kuleznyova V. N., Gusev V. K. Bases of technology of processing of plastic. Moscow, Khimiya, 1995, 255 p.
5. Hull V. E. Shenfil N. Z. Electroconductive polymeric compositions. Moscow, Khimiya, 1984.
6. Berlin A. A., Wolfson S. A., Oshmyan V. G., Enikolopov N. S. Principles of creation of composite polymeric materials. Moscow, Khimiya, 1990, 240 p.
7. Pat. No. 6733697, USA. Syuuichi A. Nakamura Tsutomu (JP) Electrically conductive silicone rubber composition. Published: 11.05.04.
8. Abdullin M. I., Basyrov A. A., Gadeev A. S., Koltayev N. V., Nikolaev S. N. Comparison of conductivity of the conducting polymeric compositions filled with technical carbon and carbon fibers. The Magazine of scientific publications of graduate students and doctoral candidates, 2014, no. 11, pp. 16–21.
9. Sensor of linear movement. YouTube, 2016. Available at: <https://www.youtube.com/watch?v=IBtYMMceYuo&feature=youtu.be>, accessed 13.03.2016.

*Работа поступила в редакцию
19.03.2016 г.*

*Принята к публикации
23.03.2016 г.*