

УДК 54.062

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ****© А. Б. Глазырин*, М. И. Абдуллин, А. А. Басыров,
Н. В. Колтаев, Ю. А. Кокшарова***Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

Тел.: +7 (347) 228 62 55.

*Email: glaab@inbox.ru

Изучены электрические свойства полимерных композиционных материалов на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена, полиэтилена, полипропилена и поливинилацетата, содержащих в качестве наполнителей технический углерод и углеродные волокна. Выявлено влияние природы полимерной матрицы на электрические характеристики угленаполненного материала. Установлена зависимость электропроводности композитов от содержания и типа наполнителя. Рассмотрено влияние различных факторов на реологические свойства расплавов углеродсодержащих композитов и условия их переработки. Разработаны электропроводящие полимерные композиционные материалы с требуемым комплексом технологических и электрических свойств, предназначенные для переработки методом 3D-печати. На основе разработанных угленаполненных композитов методом 3D-печати по технологии FDM получены опытные модели резисторов с различным электрическим сопротивлением для проведения дальнейших испытаний.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, технический углерод, углеродные волокна, электропроводность, текучесть расплава, 3D-печать.

Технология 3D-печати является одной из наиболее бурно развивающихся технологий в современном мире. Впервые появившись как инструмент для визуализации и прототипирования, 3D-печать завоевывает все более обширные области приложения. Наиболее применимой среди технологий 3D-печати является технология FDM (Fused Deposition Modeling), основанной на изготовлении материалов и изделий путем последовательного нанесения слоев расплавленного термопластичного материала [1].

Одним из перспективных направлений в технологии 3D-печати является трехмерное прототипирование электропроводящих объектов, получаемых на основе термопластов, наполненных техническим углеродом [2]. Разработаны токопроводящие композиции на основе АБС-пластика, бутадиен-стирольного сополимера и некоторых других полимеров [3–5]. Однако недостатком таких композиций является их низкая электропроводимость и/или высокая вязкость полимерного расплава, что ограничивает использование указанных материалов в 3D-печати.

Целью работы являлось изучение влияния природы наполнителя и полимерной матрицы на реологические и электрические свойства полимерных композитов и получение электропроводящих полимерных материалов на основе промышленных термопластов с необходимыми для 3D-печати технологическими свойствами.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных композиций использовали следующие промышленные термопласты: синдиотактический 1,2-полибутадиен (ГОСТ 19920.2–74) (СПБ), поливинилацетат марки М10

(ГОСТ18992–80) (ПВА), полиэтилен высокой плотности марки 2287 (ГОСТ16338–85) (ПЭ), полипропилен марки 01030 (ГОСТ26996–92) (ПП). В качестве наполнителя в составе полимерного компаунда применяли: технический углерод марки П805Э (ГОСТ 7885–86) со средним размером частиц 8.7 мкм, технический углерод марки Printex ХЕ-2В (ISO 8780–1:1990) со средним размером частиц 18.2 нм, углеродные волокна марки УВИС АК-П (производства ООО НПЦ «УВИКОМ») с диаметром волокна 5–8 мкм и длиной 50–300 мкм.

Полимерные токопроводящие композиции готовили путем смешения предварительно измельченного (до размера частиц 1–2 мм) полимера и углеродного наполнителя в цилиндрическом смесителе при скорости перемешивания 440 мин⁻¹ в течение 5 мин. Получаемые порошкообразные композиции гранулировали на лабораторном одношнековом экструдере при температуре 190–220 °С. Использовали экструдер со следующими характеристиками: $L=300$ мм, $L/D=15$, скорость вращения шнека 0.9 об./мин.

Измерение показателя текучести расплава (ПТР) полимерных композиций проводили на экструзионном пласмографе ИИРТ-АМ, ГОСТ 11645–73 (диаметр капилляра 2.095 мм, длина 8 мм).

Для определения электропроводности полимерных композиций использовали цилиндрические жгуты длиной 20 ± 0.05 мм и диаметром 4 ± 0.04 мм. Определение электропроводности компаундов производили контактным способом согласно ГОСТ 22372.

Удельную объемную электропроводность σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{\pi \cdot R \cdot r^2}{l}, (\text{Ом} \times \text{м})^{-1}$$

где: ρ – объемное удельное сопротивление, Ом \times м; R – сопротивление образца, Ом; r – радиус образца, м; l – длина образца, м.

Обсуждение результатов

Получены полимерные композиции на основе промышленных термопластов – ПЭ, ПП, ПВА и СПБ, содержащие углеродные наполнители – технический углерод различных марок и углеродные волокна. Содержание наполнителя в составе полимерных композиций варьировали от 3 до 30 масс.%. Изучено влияние природы и содержания углеродного наполнителя на электрические свойства полимерного компаунда.

Экспериментальные результаты показали, что введение углеродного наполнителя в полимер приводит к существенному изменению его электрических свойств: если исходные полимеры представляют собой типичные диэлектрики (удельное объемное электрическое сопротивление 10^{-14} – 10^{-15} Ом \times м), то углеродсодержащие композиты являются проводниками и характеризуются сравнительно высокой электропроводимостью [до 1.7×10^3 (Ом \times м) $^{-1}$]. Согласно [6], к электропроводящим материалам могут быть отнесены композиты с электропроводностью более 10^{-2} (Ом \times м) $^{-1}$. При оценке электрических свойств композитов указанное значение электропроводности было взято в качестве минимального (граничного) параметра ($\sigma_{\text{мин}}$), удовлетворяющего требованиям использования компаунда в качестве токопроводящего материала.

Установлено, что электропроводность изученных полимерных композитов в значительной степени зависит от содержания углеродного наполнителя в компаунде (рис. 1). Так, увеличение содержания наполнителя в композите на основе СПБ от 5 до 20 масс.% сопровождается закономерным повышением его электропроводности от 10^{-4} – 10^{-2} до 7.9×10^{-2} – 1.38×10^2 (Ом \times м) $^{-1}$ (в зависимости от используемого наполнителя) (рис. 1). Однако, дальнейшее увеличение количества наполнителя (до 30 масс.%) не приводит к заметному изменению электропроводности материала (рис. 1).

Природа наполнителя оказывает существенное влияние на электрические свойства полимерного компаунда. Наиболее высокой электропроводностью [до 1.38×10^2 (Ом \times м) $^{-1}$] среди композиций на основе СПБ характеризуются компаунды, содержащие углерод марки Printex, тогда как материалы, наполненные углеродными волокнами, обладают заметно более низким (более чем на 3 порядка) значением параметра σ [не более 7.9×10^{-2} (Ом \times м) $^{-1}$] (рис. 1).

Как следует из экспериментальных результатов, использование дисперсных углеродных наполнителей позволяет получать композиты с более высокой электропроводимостью, чем при наполнении полимера углеродными волокнами. Причем наиболее высокую эффективность в качестве электропроводящего наполнителя проявляет нанораз-

мерный (средний размер частиц 18.2 нм) углерод марки Printex, характеризующийся по сравнению с углеродом марки П805 существенно более высокой дисперсностью (меньшим более чем на 2 порядка размером частиц).

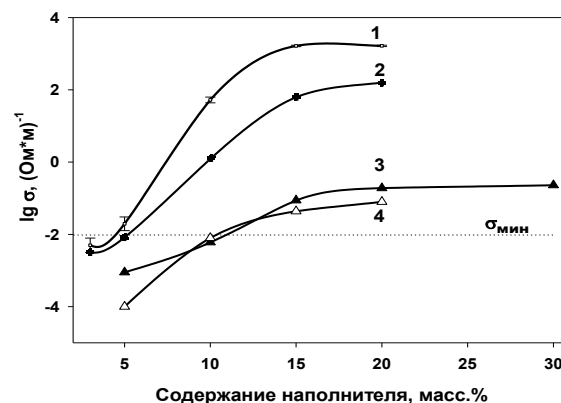


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности σ композитов на основе СПБ (2–4), ПЭ, ПП, и ПВА (1) от содержания углеродного наполнителя: 1, 2 – Printex ХЕ-2В; 3 – П805; 4 – УВИСАК-П.

Электропроводностью достаточной для применения в качестве токопроводящего материала [$\sigma > 10^{-2}$ (Ом \times м) $^{-1}$] обладают композиции на основе СПБ с содержанием относительно небольшого количества наполнителя: углерода марки Printex – более 5 масс.%; углерода марки П805 и углеродных волокон УВИСАК – более 10 масс.% (рис. 1).

Таким образом, использование наноразмерного углерода марки Printex, обеспечивает получение композитов с более высокими электропроводящими свойствами при меньшем содержании наполнителя, по сравнению с другими углеродными наполнителями.

Изучены электрические свойства компаундов, полученных на основе ПЭ, ПП, ПВА, содержащих в качестве наполнителя углерод марки Printex (3–20 масс.%). Зависимость электропроводности полимерного композита от содержания наполнителя имеет аналогичный вид, что и для компаундов на основе СПБ: максимальное значение σ достигается при содержании Printex $\sim 15\%$, после чего электропроводность композита практически не изменяется (рис. 1). Обращает внимание, что точки на экспериментальных кривых электропроводности (рис. 1, кривая 1) для композитов на основе полиолефинов и ПВА практически совпадают, т.е. электропроводность последних практически не зависит от природы полимерной матрицы, а определяется только количеством введенного наполнителя. Значение электропроводности $\sigma_{\text{мин}}$, необходимой для получения электропроводящих материалов, достигается уже при содержании углеродного наполнителя около 5 масс.% (рис. 1).

Следует отметить, что максимальное значение электропроводности композитов, получаемых на основе СПБ $[1.38 \times 10^2 (\text{Ом} \times \text{м})^{-1}]$ несколько ниже, чем композитов на основе полиолефинов и ПВА $[1.66 \times 10^3 (\text{Ом} \times \text{м})^{-1}]$. Наблюдаемые различия в электропроводности композитов следует связывать с влиянием природы полимерной матрицы: снижение параметра σ может быть обусловлено наличием сильного адгезионного взаимодействия на границе углеродный наполнитель – полидиен [7].

Следовательно, все рассмотренные полимеры могут быть использованы для получения токопроводящих композиций. В качестве наполнителя для получения таких композиций целесообразно использовать наноразмерный углерод марки Printex, содержание наполнителя в компаунде может варьироваться от 5 до 15–20% в зависимости от природы полимера и требуемого значения электропроводности.

Другим важным параметром, характеризующим технологичность материала и возможность его переработки методом 3D-принтинга, является текучесть полимерного расплава. В качестве критерия оценки реологических свойств композитов использовали показатель текучести расплава (ПТР), широко применяемый для оценки перерабатываемости промышленных термопластов [6].

Технология FDM предполагает изготовление изделий путем послойного нанесения полимерного расплава, вытекающего из головки экструдера. В конструкции разработанной установки для 3D-печати использовался короткошнековый экструдер ($L/D=8$), обеспечивающий плавление полимера, гомогенизацию расплава и продавливание его через фильеру под давлением [8]. При этом важно, чтобы полимерные композиции, применяемые в данной технологии, имели сравнительно высокую текучесть расплава. Не менее важным технологическим параметром переработки является температура расплава. Для предотвращения деструкции полимера экструзию компаунда необходимо проводить при возможно более низкой температуре (по крайней мере, не более 200 °С).

На основании экспериментальных результатов с учетом практического опыта эксплуатации установки были определены технологические требования к компаундам для использования в 3D-печати: текучесть расплава не менее 5 г/10 мин; температура переработки не выше 200 °С.

Установлено, что увеличение содержания углеродного наполнителя в композите приводит к закономерному снижению текучести расплава полимера (рис. 2, 3). Так для композиций на основе СПБ существенное уменьшение ПТР (на 45–85% от первоначального значения) происходит уже при введении небольшого (5 масс.%) количества наполнителя (рис. 2). Текучесть расплава СПБ-компаунда зависит от природы углеродного наполнителя: более высоким значением ПТР характери-

зуются композиции, содержащие наноразмерный углерод марки Printex, тогда как текучесть компаундов, наполненных углеродными волокнами падает ниже 5 г/10 мин уже при степени наполнения ~5 масс.% (рис. 2).

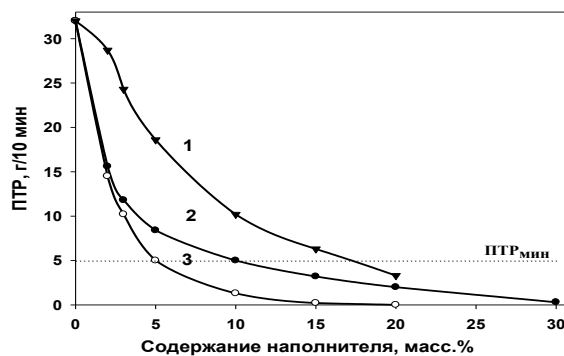


Рис. 2. Зависимость ПТР полимерных композиций на основе СПБ от содержания углеродного наполнителя (200 °С, 49Н): 1 – Printex; 2 – П805; 3 – УВИСАК-П.

Таким образом, использование в составе полимера дисперсных углеродных наполнителей позволяет получать компаунды с более высокими технологическими свойствами, по сравнению с композитами, содержащими углеродные волокна.

Технологичность переработки полимерного композита определяется не только содержанием и типом наполнителя, но и в значительной степени природой полимерной матрицы. Установлено, что расплавы полимерных компаундов на основе таких полиолефинов как ПЭ и ПП не обладают требуемыми параметрами текучести ($\text{ПТР} < 3 \text{ г/10 мин}$) (рис. 3), т.е. недостаточно технологичны для использования в 3D-печати. Напротив, композиты, полученные на основе СПБ и ПВА, характеризуются по сравнению с полиолефиновыми заметно более высокой текучестью. Такие углеродсодержащие компаунды удовлетворяют требованиям технологичности вплоть до содержания в них наполнителя 17–18% (рис. 3).

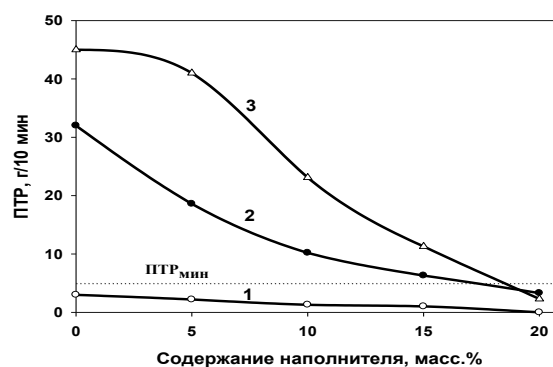


Рис. 3. Влияние содержания наполнителя – углерода марки Printex, на ПТР композиций, полученных на основе различных полимеров (200 °С, 49 Н): 1 – ПЭ и ПП; 2 – СПБ; 3 – ПВА.

Экспериментальные результаты показали возможность переработки полимерных компаундов на основе СПБ и ПВА при сохранении требуемых параметров текучести расплава при температурах 175–195 °С, т.е. ниже верхнего установленного значения температуры переработки 200 °С. Так компаунд на основе ПВА, содержащий углерод марки Printex (15 масс.%) обладает необходимыми технологическими свойствами (ПТР ≥ 5 г/10 мин) и может подвергаться переработке при температурах выше 175 °С (рис. 4).

Таким образом, требованиям 3D-печати по реологическим (технологическим) свойствам соответствуют полимерные композиции на основе СПБ и ПВА, содержащие наноразмерный углерод марки Printex.

Из экспериментальных результатов следует, что компаунды на основе ПВА и СПБ наполненные углеродом марки Printex обладают необходимым комплексом электрических и технологических характеристик для получения методом 3D-печати электропроводящих трехмерных прототипов (табл. 1).

Важно, что варьируя содержание наполнителя можно целенаправленно изменять электрические свойства композитов в достаточно широком диапазоне и получать компаунды с требуемыми параметрами электропроводности.

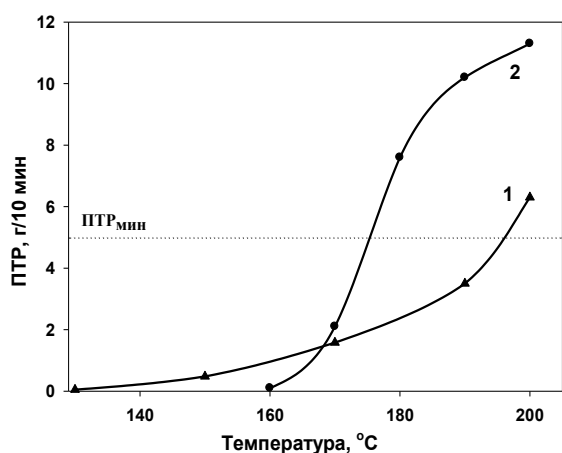


Рис. 4. Влияние температуры на ПТР композиций на основе СПБ (1) и ПВА (2), содержащих углерод марки Printex (15 масс.%).

Методом 3D-печати по технологии FDM на основе ПВА-компаундов с содержанием углерода Printex10 масс.% получены опытные модели резисторов с сопротивлением от 1 до 10^6 Ом, которые использованы для проведения дальнейших испытаний в качестве элементов сопротивления в электрических схемах [9] (рис. 5).

Выводы

Разработаны полимерные компаунды на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена и поливинилацетата, содержащие в качестве наполнителя технический углерод марки Printex XE-2B, обладающие электропроводностью и технологическими свойствами, необходимыми для получения электропроводящих материалов и изделий методом 3D-печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин О. Э. 3D макетирование: технологии, оборудование, материалы: Монография. СПб.: изд. СПбГУКИТ, 2013. 97с.
2. Абдуллин М. И., Басыров А. А., Гадеев А. С. и др. Реологические свойства расплавов смесей АБС-пластика с техническими углеродами марок П805 и П803Э и Printex XE-2B // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2014, Москва, №4. С. 25–30.
3. Runqing Oua, Rosario A. Gerhardt, Courtney Marrettb, Alexandre Moulartb, Jonathan S. Colton. Assessment of percolation and homogeneity in ABS/carbon black composites by electrical measurements // Composites. Part B. 2003. V.34. P. 607–614.
4. Catherine Jewell. 3D-Printing and the Future of Stuff [Электронный ресурс] // <http://www.wipo.int>: WIPO Magazine, 2013. URL: http://www.wipo.int/wipo_magazine/en/2013/02/article_0004.html (дата обращения: 04.09.2015).
5. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
6. Крыжановский В. К., Кербер М. Л., Бурлов В. В., Паниматченко А. Д. Производство изделий из полимерных материалов. Учеб пособие. СПб.: Профессия. 2008. 464с.
7. Абдуллин М. И., Басыров А. А., Колтаев Н. В. и др. Изучение зависимости электропроводности полимерных композиционных материалов от степени пластификации сополимера и типа полимерной матрицы // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2014. Москва. №11 (1). С. 24–27.
8. Абдуллин М. И., Басыров А. А., Колтаев Н. В., Нагаев Р. Р., Николаев С. Н., Кокшарова Ю. А. Устройство для изготовления трехмерных прототипов с переменными механическими свойствами // Патент РФ №158013. Заявл. 20.04.2015. Оpubл. 20.12.2015. Бюл. №35.
9. Емкостный датчик на основе ПВА и технического углерода. [Электронный ресурс] // <https://www.youtube.com>: YouTube, 2015. URL: <https://youtu.be/TXGHUyK28g>

Поступила в редакцию 07.03.2016 г.

Таблица 1

Состав и свойства полимерных композитов, рекомендованных для использования в 3D печати

Полимер	^a Содержание наполнителя, масс.%	Температура переработки, °С	ПТР, г/10 мин	Электропроводность, (Ом×м) ⁻¹
СПБ	5–17	195–200	≥5	$1 \times 10^{-2} - 1.12 \times 10^2$
ПВА	5–18	175–200	≥5	$1 \times 10^{-2} - 1.66 \times 10^3$

^aнаполнитель – углерод марки Printex.

ELECTROCONDUCTIVE POLYMERIC MATERIALS FOR 3D-PRINTING© **A. B. Glazyrin***, **M. I. Abdullin**, **A. A. Basyrov**, **N. V. Koltayev**, **Yu. A. Koksharova***Bashkir State University
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 228 62 55.***Email: glaab@inbox.ru*

Electric properties of polymeric composite materials on the basis of the syndiotactic 1,2-polybutadiene, the polyethylene, polypropylene and polyvinyl acetate containing technical carbon and carbon fibers as fillers were studied. Influence of the nature of a polymeric matrix on electric characteristics of carbon-filled material is revealed. Dependence of conductivity of composites on contents and type of filler is established. Influence of various factors on rheological properties of fusions of composites filled carbon and a condition of their processing were considered. The electroconductive polymeric composite materials with the required complex of technological and electric properties were developed. Temperature intervals for processing by 3D-printing of the received polymeric composites filled carbon with various types of a polymeric matrix are defined. The possibility of application in the FDM technology of 3D-printing of the received polymeric compositions filled carbon was established. On the basis of the carbon-filled composites developed the by the FDM technology of the 3D-printing skilled models of resistors with various electric resistance for carrying out further tests were received.

Keywords: *polymeric composite materials, technical carbon, carbon fibers, conductivity, 3D-printing.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Babkin O. E. 3D maketirovanie: tekhnologii, oborudovanie, materialy: Monografiya [3D prototyping: technologies, equipment, materials: Monograph]. Saint Petersburg: izd. SPbGUKiT, 2013. 97s.
2. Abdullin M. I., Basyrov A. A., Gadeev A. S. i dr. Reologicheskie svoystva rasplavov smesei ABS-plastika s tekhnicheskimi uglerodami marok P805 i P803E i Printex XE-2B//Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk, 2014, Moscow: No. 4. Pp. 25–30.
3. Runqing Oua, Rosario A. Composites. Part B. 2003. V.34. Pp. 607–614.
4. Catherine Jewell. 3D-Printing and the Future of Stuff [Elektronnyi resurs]. <http://www.wipo.int>: WIPO Magazine, 2013. URL: http://www.wipo.int/wipo_magazine/en/2013/02/article_0004.html (data obrashcheniya: 04.09.2015).
5. Gul' V. E., Shenfil' L. Z. Elektroprovodyashchie polimernye kompozitsii [Electroconductive polymer compositions]. Moscow: Khimiya, 1984.
6. Kryzhanovskii V. K., Kerber M. L., Burlov V. V., Panimatchenko A. D. Proizvodstvo izdelii iz polimernykh materialov. Ucheb posobie [Manufacturing of products from polymeric materials. Textbook]. Saint Petersburg: Professiya. 2008. 464s.
7. Abdullin M. I., Basyrov A. A., Koltayev N. V. i dr. Izuchenie zavisimosti elektroprovodnosti polimernykh kompozitsionnykh materialov ot stepeni plastifikatsii sopolimera i tipa polimernoi matritsy. Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk, 2014. Moskva. No. 11 (1). Pp. 24–27.
8. Abdullin M. I., Basyrov A. A., Koltayev N. V., Nagaev R. R., Nikolaev S. N., Koksharova Yu. A. Patent RF No. 158013. Zayavl. 20.04.2015. Opubl. 20.12.2015. Byul. No. 35.
9. Emkostnyi datchik na osnove PVA i tekhnicheskogo ugleroda. [Elektronnyi resurs]. <https://www.youtube.com>: YouTube, 2015. URL: <https://youtu.be/TXGHIUYk28g>

Received 07.03.2016.