

Влияние технологических условий при формировании электропроводящих термопластичных полимерграфитовых композитов

В. Н. Горшенёв

Рассмотрены синтез и свойства электропроводящих полимерных композиционных материалов на основе малозольного графита марки ГСМ-1, модифицированного кислотами по бисульфатной технологии. Исследовано влияние таких технологических операций, как прессование и прокатка на вальцах с переменным зазором на проводимость композиционных материалов на основе терморасширенного графита и терморасширенных полимерграфитовых композиций, содержащих модифицированный кислотами графит. Показано, что, применяя к полимерным композициям технологические приёмы терморасширения, прессования, прокатки на вальцах можно, во-первых, совмещать наполнители различной природы, форм и размеров, и, во-вторых, получать композиты с необходимой величиной проводимости электропроводящего полимерного композита. Сделан вывод о преимуществе применения терморасширенного графита по сравнению с его другими формами для получения высокопроводящих полимерных композиций.

Ключевые слова: графит, полимерные электропроводящие композиты, терморасширенный графит, электропроводность.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-55-64

Введение

Электропроводящие композиционные материалы находят широкое применение для решения различных задач в приборостроении, радиоэлектронике, электротехнике [1 – 3]. В современном материаловедении получение высокопроводящих материалов при низких степенях наполнения композиций электропроводящими наполнителями является актуальной задачей, в частности, для снижения массогабаритных характеристик материалов. Известно [4], что на величину электрической проводимости композиционного материала, помимо концентрации и электрофизических свойств компонентов, существенно влияют распределения электропроводящих наполнителей в полимерной матрице, а также форма и размеры частиц наполнителя. Из широкого класса применяемых электропроводящих наполнителей — металлических

частиц, саж, графитовых порошков, токопроводящих волокон и других — особый интерес представляют терморасширенные графиты (ТРГ) [5]. Это связано с тем, что, сохраняя все свойства графита, ТРГ обладает такими новыми свойствами, как лёгкость формования, малый насыпной вес, активное взаимодействие с полимерной матрицей. Определение влияния технологических условий изготовления электропроводящих композитов на электрофизические свойства полимерграфитовых композитов является актуальной задачей для научных и практических применений.

Цель работы — исследование влияния таких технологических приемов, как прессование и прокатка на вальцах с переменным зазором на проводимость композиционных материалов на основе ТРГ и терморасширенных полимерграфитовых композиций, содержащих модифицированный кислотами графит.

Экспериментальная часть

В качестве электропроводящего наполнителя в работе использовали малозольный графит марки ГСМ-1, модифицированный кислотами по бисульфатной технологии [6, 7]. Синтез модифицированного графита (МГ) проводили путем перемешивания малозольного графита с насыпной плотностью 300 – 400 г/л в смеси концентрированных серной и азотной кислот (при соотношении компонентов: графит — 100 г, H_2SO_4 — 38 г, HNO_3 — 3 г) в течение 1 часа и отмывки продукта реакции водой от остатков кислот до $pH \approx 6,8$. При нагревании частиц МГ происходит разрушение пластинчатой структуры графита и переход к червеобразной структуре расширенного графита (рис. 1, микрофотографии получены на сканирующем микроскопе Carl Zeiss, eLINE).

Терморасширенный графит получали из модифицированного графита терморасширением в инертной атмосфере при температуре $\approx 800 - 900$ °С, а также при нагревании частиц МГ в термощафу (марка СНОЛ-3,5) при температурах 195, 220, 240, 350 °С и в СВЧ-печи (на частоте 2,45 ГГц, мощностью ≈ 800 Вт). Частицы ТРГ в результате расщепления исходных графитовых частиц в виде “скрученных графитовых листов” приобретают свойства пластичности и легкости формования в графитовые материалы. Для изготовления образцов из ТРГ и композиционных полимерграфитовых материалов были созданы разборные прессформы и сконструированы термовальцы с переменным зазором для прокатки материалов из ТРГ и полимерграфитовых образцов материалов. Слоистая

структура ТРГ позволяет прокаткой на вальцах получать листовой материал с высокой проводимостью. Для этого пористый плоский образец из ТРГ толщиной $d = 1 - 2$ см, полученный прессованием порошка ТРГ в пресс-форме, прокатывали на лабораторных вальцах с переменным зазором до толщины графитовой фольги $d = 0,7 - 0,3$ мм. Диаметр валков D составлял 10 см, скорость вращения валков — $v = 5 - 15$ об/мин. За счёт уплотнения пористого исходного образца при изменении зазора между валками вальцов и сдвиговых напряжений, возникающих при вращении валков, формировалась плотная структура листового материала из ТРГ.

Для определения изменений проводимости прессуемых порошков ТРГ с насыпной плотностью $d_{\text{пл}} \approx 6 - 16$ г/л измерения проводили в прессформе, представленной на рис. 2а. При прессовании порошка ТРГ под давлением на подвижный шток (рис. 2, поз. 4,) измеряли объёмную плотность образца γ из ТРГ и его удельное объёмное сопротивление ρ_v . Для определения величины ρ_v применяли методику измерений, описанную в работе [8]. В начале определяли среднее сопротивление ($R_{\text{ср}}$), используя четыре контакта, вмонтированные в прессформу, по измеренным значениям напряжения и тока, протекающего через графитовый образец. Величину (ρ_v) рассчитывали по формуле

$$\rho_v = \frac{\pi h}{\ln 2} \cdot R_m, \quad (1)$$

где h — высота образца в прессформе.

При измерении проводимости образцов толщиной от 0,3 до 3 мм использовали контактный

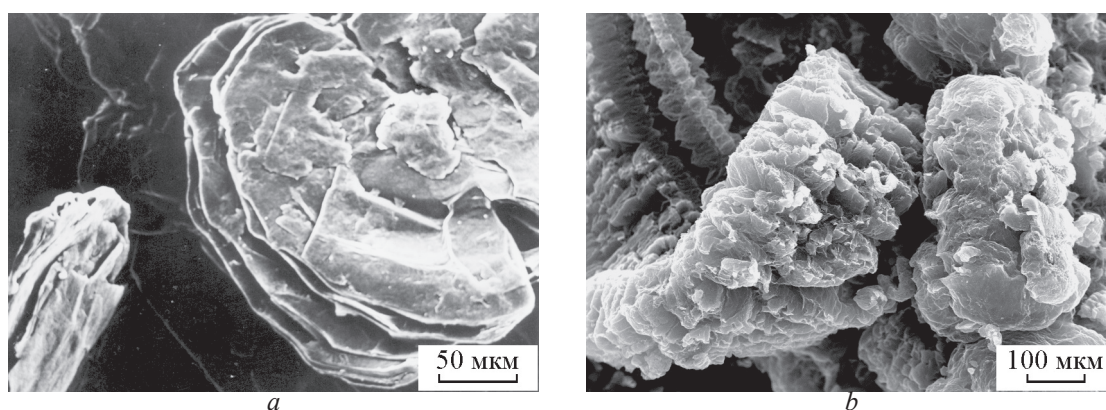


Рис. 1. Изменения дискообразной формы частиц окисленных графитов при терморасширении: *a* — исходный окисленный графит; *b* — частицы терморасширенного при 850 °С графита.

Fig. 1. Changes in the disk-like shape of oxidized graphite particles during thermal expansion: *a* — similar oxidized graphite; *b* — particles of graphite thermally expanded at 850 °C.

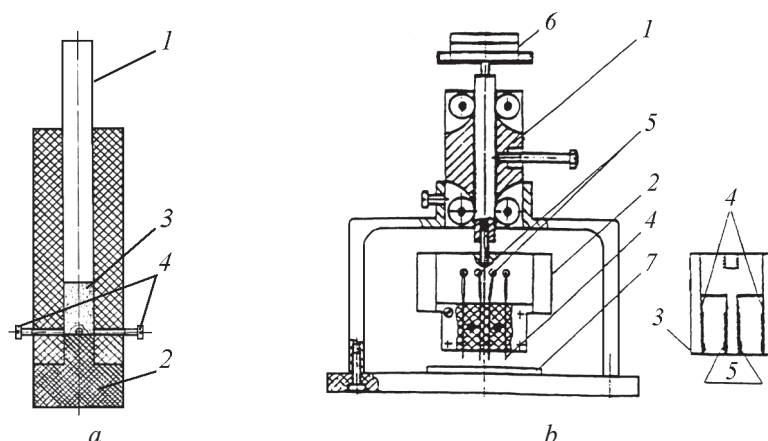


Рис. 2. Конструкции устройств для измерения величины удельного электрического сопротивления графитовых порошков: а) 1 — шток для прессования порошков; 2 — нижняя втулка, поверхность которой контактирует с графитовым порошком; 3 — графитовый порошок между штоком и втулкой; 4 — электроды (четыре электрода) вмонтированы в кожух формы и контактирующие с графитовым порошком и полимерграфитовых образцов материалов четырехзондовым методом; б) 1 — прижимное устройство; 2 — съемный контактный элемент с игольчатыми электродами; 3 — съемный контактный элемент с пластинчатыми электродами; 4 — токовые электроды в форме пластин; 5 — потенциальные электроды; 6 — нагрузка на прижимное устройство; 7 — образец материала.

Fig. 2. Designs of devices for measuring the specific electrical resistance of graphite powders: a) 1 — rod for pressing powders; 2 — lower sleeve, the surface of which is in contact with graphite powder; 3 — graphite powder between stem and bushing; 4 — electrodes (four electrodes) are mounted in the mold casing and in contact with graphite powder and polymer-graphite samples of materials by the four-probe method; b) 1 — clamping device; 2 — removable contact element with needle electrodes; 3 — removable contact element with plate electrodes; 4 — current electrodes in the form of plates; 5 — potential electrodes; 6 — load on the clamping device; 7 — sample material.

элемент, изготовленный из оргстекла с закреплёнными пластинами токовых и потенциальных электродов (рис. 2b) и определяли ρ_v по известному выражению для плоскопараллельной геометрии измеряемых электропроводящих образцов:

$$\rho_v = R_m \cdot \frac{S}{l}, \quad (2)$$

где R_m — электрическое сопротивления образца (Ом), полученное методом наименьших квадратов из зависимости $I(U)$; S — площадь сечения образца плоскостью, перпендикулярной направлению тока ($S = b \cdot h$, где b и h — ширина и толщина образца, соответственно); l — расстояние между потенциальными электродами.

Образцы для измерения ρ_v имели следующие размеры: толщина — 0,3 – 3 мм, ширина — 25 мм, длина 40 мм. Расстояние между потенциальными электродами составляло 5 мм.

В разборной прессформе сечением 20 × 50 мм из листового ТРГ с объемной плотностью ~ 50 г/л, полученного прессованием ТРГ с объемной плотностью ~ 6 – 16 г/л, изготавливали образцы различной толщины.

На вальцах с переменным зазором листовый материал из ТРГ объемной плотностью ~ 140 г/л и толщиной 3 мм прокатывали образцы до различной толщины. Для получения гибких электропроводящих полимерграфитовых композиций в качестве связующих компонентов использовали поливинилхлорид (ПВХ)-пластизол и полиэтилен.

Порошок ПВХ (марки ЕП-66) и диоктилфталат смешивали в массовом соотношении 1:1 в течение 24 ч. Для уменьшения процесса дегидрохлорирования в пластизол вводили до 3 масс. % стеарата кальция. Образцы композита готовили механическим смешением ПВХ-пластизоля с ТРГ и прессованием в форме под давлением 0,2 – 0,5 МПа.

Прессованный образец прокатывали на вальцах при температуре вальцов 130 – 140 °С и медленном изменении зазора между валками. Прокатанный образец выдерживали в термошкафу в течение 30 мин при температуре 165 – 170 °С.

Электропроводящие композиции на основе полиэтилена (ПЭ) (марки ПЭ-209-040) и ТРГ получали по следующей технологической схеме. Порошки ПЭ и ТРГ смешивали и прессовали в

прессформе сечением 20 × 50 мм под давлением 5 МПа. Прессованные образцы прогревали при температуре 170 °С в течение 30 мин. Затем образцы прокатывали на вальцах при температуре 160 – 170 °С до толщины 0,2 – 0,4 мм. Новый метод изготовления образцов материалов связан с применением технологического подхода терморасширения полимерграфитовых композиций за счёт расширения модифицированных графитов в полимерных матрицах. Для этого образцы композитов толщиной 1 – 2 мм, содержащие МГ, нагревали в термопечи при температурах 250 – 300 °С в течение 3 – 5 мин. В результате получали вспененные электропроводящие образцы материалов пониженной плотности за счёт газовыделений при терморасширении частиц МГ в полимерной матрице. Электропроводящие вспененные полимерграфитовые образцы после терморасширения прессовали и прокатывали на вальцах.

Результаты и обсуждение

Изменения величины объёмного удельного сопротивления графитовых порошков при увеличении давления на шток прессформы (рис. 2а) определяли величины постоянного тока, протекающего через образец, напряжения на потенциальных контактах, вмонтированных в прессформу, и толщину слоя, которую занимает порошок графита в прессформе.

Среднее значение сопротивления R_m рассчитывали по отношению измеренных величин напряжения и тока, а по уравнению (1) — величину ρ_v . Результаты измерений величины объёмной плотности прессуемого порошка ТРГ и объёмного удельного сопротивления ρ_v приведены в табл. 1.

При повторении условий прессования получали воспроизводимость результатов.

Для определения зависимости изменений объёмной плотности образцов и проводимости при прессовании листового материала из ТРГ с начальной объёмной плотностью 45 – 50 г/л в прессформе сечением 2 × 5 см были спрессованы образцы различной толщины. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменения электрической проводимости листовых образцов из ТРГ при прессовании

Table 2

Changes in the electrical conductivity of sheet samples from TRG during pressing

| № образца | Объёмная плотность образца, γ , г/л | Проводимость образца, σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ |
|-----------|--|---|
| 1 | 50 | 17,8 |
| 2 | 73 | 37,0 |
| 3 | 141 | 94,3 |
| 4 | 223 | 175 |
| 5 | 293 | 250 |
| 6 | 353 | 313 |
| 7 | 740 | 641 |
| 8 | 1100 | 1163 |

При прессовании удельное объёмное сопротивление образца материала (ρ_2) изменяется от исходного удельного сопротивления (ρ_1) в соответствии с соотношением:

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \left(\frac{R_2}{R_1}\right) \cdot \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right). \quad (3)$$

Таблица 1

Изменения электрической проводимости ТРГ при прессовании в прессформе

Table 1

Changes in the electrical conductivity of the TRG during pressing in a mold

| № образца | Сопротивление образца, R , Ом | Высота образца в прессформе, h , см | Объёмная плотность порошка в прессформе, γ , г/л | Объёмное удельное сопротивление образца в прессформе, ρ_v , Ом·см | Проводимость образца, σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------------|---|--|---|
| 1 | $7,3 \cdot 10^{-2}$ | 3,7 | 17,2 | 1,23 | 0,8 |
| 2 | $3,2 \cdot 10^{-2}$ | 2,5 | 25,5 | 0,36 | 2,8 |
| 3 | $1,9 \cdot 10^{-2}$ | 2,0 | 31,8 | 0,17 | 5,9 |
| 4 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 1,8 | 35,4 | 0,12 | 8,3 |
| 5 | $1,16 \cdot 10^{-2}$ | 1,2 | 53,0 | 0,06 | 16,6 |
| 6 | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,24 | 265,0 | 0,0073 | 137,0 |

Величины отношений $\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$ и $\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$ уменьшаются при прессовании, соответственно, снижается величина ρ_2 . Этот результат согласуется с экспериментальными данными, представленными в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 и 2, следует, что с увеличением объёмной плотности образцов из ТРГ при прессовании увеличивается величина электрической проводимости. При прокатке образцов листового материала из ТРГ с исходной плотностью 140 – 150 г/л и толщиной 3 мм на вальцах с переменным зазором до различных толщин также увеличивалась плотность и электрическая проводимость образцов.

При изменении объёмной плотности прокатанных образцов: $h = 3,0$ мм, $\gamma = 140 - 150$ г/л; $h = 1,1$ мм, $\gamma = 368$ г/л; $h = 0,7$ мм, $\gamma = 733$ г/л; $h = 0,2$ мм, $\gamma = 1620$ г/л — проводимость, соответственно, возрастала: $\sigma_1 = 152$ Ом⁻¹·см⁻¹; $\sigma_2 = 566$ Ом⁻¹·см⁻¹; $\sigma_3 = 1081$ Ом⁻¹·см⁻¹; $\sigma_4 = 2900$ Ом⁻¹·см⁻¹. При прокатке образцов до толщины 0,2 мм удлинение фольги по отношению к исходному размеру составило величину порядка 10 %. Проводимость прессованного образца из того же листового материала изменялась от 910 до 1042 Ом⁻¹·см⁻¹ при изменении объёмной плотности от 1000 до 1100 г/л.

В настоящее время установлено, что формуемость ТРГ без связующего компонента происходит в результате механического сцепления углеродных слоёв частиц. Складчатая, деформированная форма пакетов углеродных слоёв при прокатке на вальцах с переменным зазором способствует уплотнению материала и формированию графитовой фольги.

Уровень электропроводности материала сильно зависит от технологии его изготовления. Так, прессованный образец ТРГ толщиной 3 мм с объёмной плотностью $\gamma = 140$ г/л имел удельную объёмную проводимость $\sigma_v = 1,5 \cdot 10^2$ Ом⁻¹·см⁻¹, прочность

на разрыв 0,05 МПа и относительное удлинение $l_p = 2$ %. Образец из ТРГ, прокатанный на вальцах с переменным зазором до толщины 0,4 мм, имел параметры равные, соответственно, $\gamma = 1100$ г/л, $\sigma_v = 1,5 \cdot 10^3$ Ом⁻¹·см⁻¹, $\sigma_p = 3 - 5$ МПа, $l_p = 5$ %. Таким образом, в результате прокатки увеличились электрическая проводимость и механические свойства образца по сравнению с прессованным образцом из ТРГ.

В табл. 3 приведены экспериментально полученные величины некоторых свойств композиции на основе ПВХ-пластизола и ТРГ, в которых содержание ТРГ было постоянно и равнялось 9,2 масс.%, но образцы прокатывали при различных зазорах между вальцами.

Сравнение электропроводящих свойств ПВХ-композиций на основе исходного малозольного графита и ТРГ показало, что при меньших концентрациях ТРГ достигаются более высокие уровни электрической проводимости. При высоких наполнениях композиций ПВХ-пластизола графитом (ГСМ) от 33 до 55 масс. % проводимость образцов материалов с объёмной плотностью 800 – 870 г/л увеличивалась от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $0,1$ Ом⁻¹·см⁻¹. Для образцов материалов из ПВХ-пластизола и ТРГ, не прокатанных на вальцах с переменным зазором с объёмной плотностью 450 – 500 г/л проводимость увеличивается в пределах от $2,0 \cdot 10^{-4}$ до 1 Ом⁻¹·см⁻¹ при меньшем содержании наполнителя — от 3,6 до 13 масс. %. Для образцов, наполненных ТРГ и прокатанных на вальцах с переменным зазором при изменении концентрации электропроводящего наполнителя от 2,4 до 26 масс. % проводимость возрастала от $3,3 \cdot 10^{-3}$ до 25 Ом⁻¹·см⁻¹.

Результаты измерений объёмного удельного сопротивления (ρ_v), разрывной прочности (σ_p) и относительного удлинения при разрушении (l_p) в зависимости от концентрации ТРГ приведены в табл. 4. Объёмная плотность образцов материалов находилась в пределах от 900 до 1100 г/л. Как вид-

Таблица 3

Зависимость удельного объёмного сопротивления (ρ_v), разрывной прочности (μ) и относительного удлинения при разрушении (ϵ) композитов на основе ПВХ-пластизола и ТРГ от величины зазора между вальцами

Table 3

Dependence of specific volumetric resistance (ρ_v), breaking strength (μ) and elongation at fracture (ϵ) of composites based on PVC-plastisol and TRG on the size of the gap between the rollers

| Зазор между вальцами, h , мм | Удельное объёмное сопротивление, ρ_v , Ом·см | Разрывная прочность, μ , МПа | Относительное удлинение при разрушении, ϵ , % |
|--------------------------------|---|----------------------------------|--|
| 3 | 1,9 – 2,1 | 0,6 | 22 |
| 1 | 1,5 – 1,8 | 1,1 | 26 |
| 0,4 | 1,2 – 1,3 | 1,7 | 30 |

Зависимость удельного объёмного сопротивления (ρ_v), разрывной прочности (μ) и относительного удлинения при разрушении (ε) поливинилхлоридных композитов от массовой доли ТРГ

Table 4

Dependence of specific volumetric resistance (ρ_v), breaking strength (μ) and relative elongation at fracture (ε) of PVC composites on the mass fraction of TEG

| ТРГ, масс. % | Удельное объёмное сопротивление, ρ_v , Ом·см | Разрывная прочность, μ , МПа | Относительное удлинение при разрушении, ε , % |
|--------------|---|----------------------------------|---|
| 2,4 | 300 – 400 | 0,5 | 36 |
| 4,8 | 8,2 – 9,2 | 0,6 | 33 |
| 9,1 | 1,5 – 1,7 | 1,3 | 30 |
| 13,0 | 0,6 – 0,9 | 1,6 | 29 |
| 16,7 | 0,15 – 0,18 | 1,9 | 27 |
| 20,0 | 0,11 – 0,13 | 2,1 | 16 |

но из табл. 4, при увеличении на порядок степени наполнения композиции ТРГ, удельное сопротивление уменьшается на четыре порядка.

Преимущество метода прокатки на вальцах электропроводящих композиций ПВХ-пластизола с ТРГ связано с увеличением электрической проводимости образцов материалов и с достижением лучших физико-механических характеристик образцов материалов.

При прокатке композиции ПВХ-ТРГ частицы ТРГ, которые по своей морфологии представляют произвольным образом скрученные листы тонкой бумаги (цилиндрические или “червячные” формы частиц) может происходить механическое сцепление углеродных слоёв частиц ТРГ и формирование распределений частиц ТРГ относительно диэлектрических слоёв полимерного материала, которые в совокупности формируют электропроводящую макроструктуру ТРГ в полимере. Важную роль для формирования токопроводящих путей в этом случае могут играть реологические свойства полимера.

В табл. 5 приведены результаты измерений проводимости образцов композиционных материалов на основе ПЭ и ТРГ. Данные табл. 5 демонстрируют высокую проводимость композиций на основе ПЭ и ТРГ. Технологический приём прокатки жёстких композиций толщиной 1,2 – 2,0 мм до листового материала толщиной 0,2 – 0,4 мм позволяет сформировать гибкие электропроводящие композиции.

Результаты измерений физико-химических характеристик образцов материалов на основе полиэтилена и ТРГ показали закономерное уменьшение разрывной прочности (σ_p) и величины удлинения образца при разрушении (l_p). Для образцов с содержанием ТРГ ~ 5, 10, 20, 30, 40 масс. % вели-

чина σ_p уменьшалась, соответственно, в пределах 17, 15, 13,2, 7,2, 5, 7 МПа; величина l_p уменьшалась от 50 до 20 %. Сравнение прочностных характеристик образцов материалов с одинаковым содержанием ТРГ (~ 50 масс. %) показало, что для исходного прессованного композиционного образца $\sigma_p = 8,5$ МПа, а для прокатанного образца величина прочности разрушения увеличивалась до 11 МПа.

Влияние изменения температуры прокатки ПЭ композиций на проводимость листового материала изучали для образца, содержащего 60 масс. % ТРГ. При прокатке полиэтиленграфитовой композиции, когда ПЭ недостаточно размягчён ($t = 120 - 130$ °С), частицы ТРГ распределяются по поверхности полимерных частиц. Образец, прокатанный до толщины листового материала 0,5 мм ($\gamma = 1100$ г/л) обладает проводимостью $\sigma = 116$ Ом⁻¹·см⁻¹. Прокатка этого образца при более высоких температурах ($t = 160 - 170$ °С) до толщины 0,2 мм с увеличением площади образца приблизительно в 2 раза ($\gamma = 1400$ г/л) привела к уменьшению проводимости образца до величины $\sigma = 50,0$ Ом⁻¹·см⁻¹. Такая тенденция уменьшения проводимости может быть связана с тем, что при более высокой температуре прокатки размягчённый полимерный компонент обволакивает частицы ТРГ, образуя на их поверхности сплошные диэлектрические изолирующие слои, что и приводит к разрушению части токопроводящих путей. Образцы, содержащие 80 масс. % ТРГ, полученные прокаткой при более высоких температурах валков до толщины 0,2 мм ($\gamma = 1550$ г/л), имели проводимость на уровне 196 – 217 Ом⁻¹·см⁻¹.

Результаты исследований показали, что на проводимость полиэтилен-графитовых композиций

Таблица 5

Значение проводимости полиэтиленовых композиций до и после прокатки на вальцах с переменным зазором при температурах 160 – 170 °С. Толщины образцов до прокатки находились в пределах от 1,2 до 2,0 мм, после прокатки — от 0,2 до 0,4 мм

Table 5

The value of the conductivity of polyethylene compositions before and after rolling on rollers with a variable gap at temperatures of 160 – 170 °C. The sample thicknesses before rolling were in the range from 1.2 to 2.0 mm, and after rolling, from 0.2 to 0.4 mm

| № образца | Содержание ТРГ в композиции, масс. % | Объёмная плотность образца, γ , г/л | | Проводимость образца, ρ_v , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ | |
|-----------|--------------------------------------|--|----------------|---|----------------|
| | | до прокатки | после прокатки | до прокатки | после прокатки |
| 1 | 20 | 781 | 1100 | 43,5 | 0,46 |
| 2 | 30 | 803 | 980 | 130 | 6,1 |
| 3 | 40 | 791 | 930 | 175 | 16,5 |
| 4 | 50 | 833 | 950 | 313 | 25,0 |
| 5 | 60 | 1000 | 1400 | 385 | 50,0 |
| 6 | 70 | 1050 | 1300 | 525 | 175 |
| 7 | 80 | 1025 | 1550 | 556 | 196 |

существенно влияют, кроме концентрации ТРГ, такие технологические параметры как температура и время прокатки. Эти параметры оказывают воздействие на надмолекулярную структуру полимера, приводя к локальной ориентации макромолекулярных цепей и падению степени кристалличности, что может приводить к изменению локализации токопроводящего наполнителя в полимерной матрице [9]. При наполнениях ТРГ с полиэтиленом менее 50 масс. % и высоких температурах прокатки до толщин 0,2 мм распределение полимера по токопроводящему материалу может приводить к уменьшению числа токопроводящих путей в композиции и, соответственно, к уменьшению проводимости композиционного материала. При малых наполнениях ТРГ в полиэтиленовых композициях (10 и 20 масс. %) наблюдалось неравномерное распределение ТРГ в композиции и, соответственно, малые величины проводимости: $\sigma \approx (0,14 - 5,5) \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Необходимо также отметить, что в материалах с малым уровнем наполнения ТРГ (менее 40 масс.%) имеет место значительный разброс величин проводимости для различных участков образца материала (~ 20 %).

Как показано ранее, для исходного графита ГСМ и модифицированного кислотами МГ требуются большие концентрации наполнения полимерных матриц по сравнению с ТРГ для возникновения в композитах электрической проводимости. Это объясняется различием в форме графитовых частиц рис. 1 и малой пластичностью исходных графитов по сравнению с терморасширенными графитами.

Для создания полимерграфитовых электропроводящих композиций можно применять способ расширения модифицированных графитов непосредственно в полимерной матрице. После осуществления процесса расширения (МГ) можно использовать технические приёмы прокатки и прессования композитов. При нагреве полимерграфитовых композиций, содержащих только частицы окисленного графита: ПВХ-МГ, ПЭ-МГ в течение 3 – 5 мин в интервале температур 250 – 300 °С образцы материалов терморасширяются с формированием разветвлённой структуры графитовых частиц в полимерной матрице [10, 11]. При терморасширении ПВХ-пластизольных образцов, наполненных частицами МГ происходит возникновение проводимости вспененных образцов. Проводимость образцов возникает за счёт формирования разветвлённой токопроводящей структуры графитовых частиц в матрице полимера. У образцов с содержанием МГ 2,4, 4,6 и 6,8 масс. %, полученных термообработкой исходных ПВХ-пластизольных композиций при температуре 165 ± 5 °С, в течение 30 минут, проводимость электрического тока отсутствовала. После терморасширения образцы обнаруживали проводимость, возрастающую с увеличением концентрации МГ: 2,5·10⁻⁶; 7,7·10⁻⁴; 1,7·10⁻² Ом⁻¹·см⁻¹, соответственно.

При нагреве термопластичных образцов, содержащих МГ происходит размягчение композитов в области температур более 180 °С и начинается процесс расширения частиц МГ в матрице полимера. На кривых термомеханического анализа (ТМА) (рис. 3) такое развитие процесса соответствует

стадии погружения индентора в образец материала при его размягчении, а изменение направления движения индентора происходит на стадии терморасширения частиц МГ в матрице полимера. Температурные зависимости, полученные методом ТМА, характерны для композитов на основе полиэтилена частицами МГ, а также для других термопластичных композитов. При терморасширении МГ в полимерной матрице происходит уменьшение объёмной массы образцов.

Непроводящий электрический ток образец пластифицированного ПВХ с содержанием МГ 4,6 масс. % с объёмной плотностью $\gamma = 970$ г/л после термообработки в течение 4 мин при температуре 300 ± 5 °С имел проводимость на уровне $\sigma = 2,7 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а объёмная плотность вспененного образца уменьшилась до 260 г/л. У непроводящих электрический ток образцов ПЭ, содержащих МГ 9,1 и 16,6 масс. % с объёмной плотностью 800, 860 г/л после терморасширения объёмная плотность уменьшалась до 183 и 100 г/л, а проводимость образцов, соответственно, равнялась: $\sigma_v = 2,6 \cdot 10^{-3}$ и $4,4 \cdot 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Исследования процесса расширения образцов термопластичных материалов, содержащих частицы МГ показали, что при дополнительном введении в состав композиции ТРГ улучшаются условия прогрева образцов и образцы расширяются более стабильно. Совмещая технологические процессы терморасширения и прессования композиционных полимерных материалов содержащих только частицы МГ были получены образцы материалов с ρ_v от 10 до 0,075 Ом·см.

Новым подходом к формированию высокопроводящих полимерграфитовых композитов является модифицирование поверхности графитовых частиц полимерным слоем толщиной $10^{-6} - 10^{-7}$ см. Диэлектрический слой небольшой толщины на графитовых частицах позволяет электронам туннелировать между электропроводящими частицами. Модифицирование поверхности графитовых частиц полимерным компонентом можно осуществлять в растворах полимеров. Для оценки количества вводимого в раствор полимера (M_p — масса полимера) применяли соотношение:

$$M_p = m_g \rho_2 S_g h_p, \quad (4)$$

где m_g — масса графитовых частиц, S_g — удельная поверхность графитовых частиц, ρ_2 — плотность полимера, h_p — толщина полимерного слоя.

Модифицирование графитовых частиц в растворах полимеров осуществляли с применением роторных испарителей. В процессе роторного испарения происходит удаление растворителя и осаждение полимерного компонента на графитовой поверхности. После удаления растворителя смесевая композиция прессовали, прокатывали на вальцах для получения электропроводящих композитов.

В случае модифицирования графитовой поверхности мономерным компонентом в смесевую композицию вводятся различные необходимые добавки. В частности, инициатор полимеризации для осуществления процесса полимеризации мономерного компонента при формировании полимерграфитового композита.

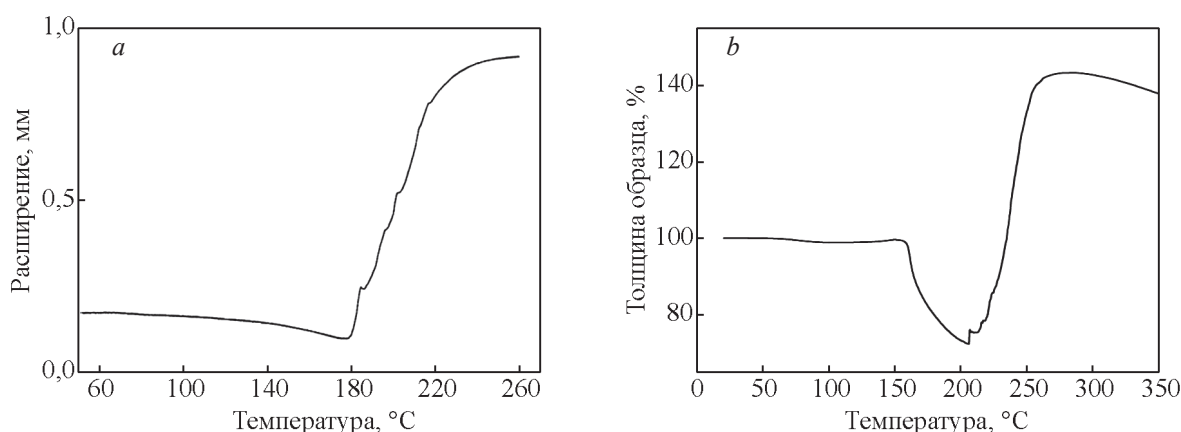


Рис. 3. Кривые ТМА для образцов: *a* — ПВХ-пластизоля с содержанием МГ ~ 6 масс. %, *b* — ПЭ с содержанием МГ ~ 16 масс. %, записанные при скорости нагрева 20 К·мин $^{-1}$ и статической нагрузке на зонд 10 мН. Перемещения зонда нормированы на исходную толщину образца.

Fig. 3. Curves of thermomechanical analysis (TMA) for samples: *a* — PVC-plastisol with MG content ~ 6 wt. %, *b* — PE with a MG content of ~ 16 wt. %, recorded at a heating rate of 20 K·min $^{-1}$ and a static load on the probe of 10 mN. Probe displacements are normalized to the initial sample thickness.

Перспективен способ получения электропроводящих полимерграфитовых образцов материалов, который осуществляется пропиткой пористых листовых образцов из ТРГ растворами полимеров, мономеров. После пропитки, удаления растворителей образцы проходили стадии прессования, прокатки по аналогии с методами получения графитовой фольги.

Выводы

Показано, что, применяя к полимерным композициям технологические приёмы терморасширения, прессования, прокатки на вальцах и другие способы, можно, во-первых, совмещать наполнители различной природы, форм и размеров, и, во-вторых, получать композиты с необходимой величиной проводимости электропроводящего полимерного композита.

Показано преимущество применения ТРГ по сравнению с другими формами графита для получения высокопроводящих полимерграфитовых композиций, а также положительная роль расширения модифицированных графитов в полимерной матрице и технологического приёма прокатки для формирования разветвлённой структуры электропроводящих путей в полимерной матрице.

Установлено, на примере термопластичных полимерграфитовых композиций, что на формирование токопроводящих путей при использовании приёмов прокатки оказывают влияние реологические свойства связующего компонента.

Литература

1. Саввинова М.Е. Электропроводящие полимерные композиционные материалы электротехнического назначения. Изв. ВУЗов, Северо-Кавказский регион, 2015, №4, с. 44 – 49, doi:10.17213/0321-2653-2015-3-44-49.
2. Liaw D., Huang Y., Chang C., Romyantsev B.M., Lozinova T.A., Zubov V.P., Olkhov A.A., Bagratashvili V.N., Zaikov G.E., Ischenko A.A. Photoelectron properties and paramagnetism of polyimides based on n,n',n'-substituted p-phenylenediamine and dianhydrides. *Chemistry & Chemical Technology*, 2015, vol. 9, no. 4, pp. 445 – 452.
3. Помогайло А.Д. Полимер-имобилизованные наноразмерные и кластерные частицы металлов. *Успехи химии*, 1997, т. 66, № 8, с. 750 – 791.
4. Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. Процессы переноса в электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных композитах. *Успехи химии*, 1983, т. 52, вып. 8, с. 1336 – 1349.

5. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев: Наукова Думка, 1990, с. 140 – 152.
6. Горшенев В.Н., Овчинников А.А., Новиков Ю.Н. Магнитоактивные графиты для сорбции углеводородов нефти. *ЖФХ*, 2001, т. 75, № 6, с. 1058 – 1062.
7. Горшенев В.Н., Бибиков С.Б., Новиков Ю.Н. Электропроводящие материалы на основе терморасширенного графита. *Журнал прикладной химии*, 2003, т. 76, вып. 4, с. 624 – 628.
8. Левит Р.М. Электропроводящие волокна. М., Химия, 1986, с. 15 – 20.
9. Zaikov G.E., Klodzinska E., Stoyanov O.V. Progress in polymer, composite and monomer chemistry and physics. Effect of rolling on properties of isotropic and oriented polystyrene film, pp. 123 – 130, Institute for engineering of polymer materials and dyes, Torun Division, Poland, 2014, 244 p.
10. Горшенев В.Н., Демин В.Л. Электропроводящие композиционные материалы на основе пластифицированного ПВХ. *Наукоёмкие технологии*, 2007, т. 8, № 12, с. 80 – 85.
11. Горшенев В.Н., Щеголихин А.Н. Теплофизические исследования расширения модифицированных графитов в термопластичных полимерных композициях. *Химическая физика*, 2008, т. 27, № 1, с. 55 – 60.

References

1. Savvinova M.Ye. Elektroprovodyashchiye polimernyye kompozitsionnyye materialy elektrotekhnicheskogo naznacheniya [Electroconductive polymeric composite materials of electrotechnical appointment]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskiye Nauki — University News. North-Caucasian Region. Technical Sciences Series*, 2015, no. 4, pp. 44 – 49.
2. Liaw D., Huang Y., Chang C., Romyantsev B.M., Lozinova T.A., Zubov V.P., Olkhov A.A., Bagratashvili V.N., Zaikov G.E., Ischenko A.A. Photoelectron properties and paramagnetism of polyimides based on n,n',n'-substituted p-phenylenediamine and dianhydrides. *Chemistry & Chemical Technology*, 2015, vol. 9, no. 4, pp. 445 – 452.
3. Pomogailo A.D. Polymer-immobilised nanoscale and cluster metal particles. *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66 (8), pp. 679 – 716, doi: <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n08ABEH000283>.
4. Shevchenko V.G., Ponomarenko A.T. Transport processes in electrically conducting dispersely filled polymeric composites. *Uspekhi khimii*, 1983, vol. 52, iss. 8, pp. 1336 – 1349.
5. Chernysh I.G., Karpov I.I., Prihod'ko G.P., Shay V.M. *Fiziko-khimicheskiye svoystva grafita i yego soyedineniy* [Physicochemical properties of graphite and its compounds]. Kiyev, Naukova Dumka, 1990, pp. 140 – 152.

6. Gorshenev V.N., Ovchinnikov A.A., Novikov Yu.N. Magnetically active graphites for sorption of petroleum hydrocarbons. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii — Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2001, vol. 75, iss. 6, pp. 1058 – 1062.
7. Gorshenev V.N., Bibikov S.B., Novikov Yu.N. Conducting materials based on thermally expanded graphite. *Zhurnal Prikladnoj Khimii — Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, iss. 4, pp. 624-628.
8. Levit R.M. *Elektroprovodyashchiye volokna* [Electrically conductive fibers]. Moscow, Khimiya Publ., 1986, s. 15 – 20.
9. Zaikov G.E., Klodzinska E., Stoyanov O.V. Progress in polymer, composite and monomer chemistry and physics. Effect of rolling on properties of isotropic and oriented polystyrene film, pp. 123 – 130, Institute for engineering of polymer materials and dyes, Torun Division, Poland, 2014, 244 p.
10. Gorshenev V.N., Demin V.L. Elektroprovodyashchiye kompozitsionnyye materialy na osnove plastifitsirovannogo PVKH [Electrically conductive composite materials based on plasticized PVC]. *Naukoemkie tekhnologii — Science Intensive Technologies*, 2007, vol. 8, no. 12, pp. 80 – 85.
11. Gorshenev V.N., Shchegolikhin A.N. Teplofizicheskiye issledovaniya rasshireniya modifitsirovannykh grafitov v termoplastichnykh polimernykh kompozitsiyakh [Thermophysical studies of the expansion of modified graphites in thermoplastic polymer compositions] *Khimicheskaya fizika — Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2008, vol. 27, no. 1, pp. 55 – 60.

*Статья поступила в редакцию — 25.01.2021 г.
после доработки — 16.02.2021 г.
принята к публикации — 17.02.2021 г.*

Горшенев Владимир Николаевич — Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской академии (119334, Москва, ул. Косыгина. 4), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник наук, специалист в области физики полимеров и полимерных композитов, биополимерных композитов медицинского назначения. E-mail: gor@sky.chph.ras.ru.

Influence of technological conditions in the formation of electric conducting thermoplastic polymer-graphite composites

V. N. Gorshenev

The article discusses the synthesis and properties of electrically conductive polymer composite materials based on low-ash graphite grade GSM-1, modified with acids using bisulfate technology. Investigations of the influence of such technological methods as pressing and rolling on rollers with a variable gap on the conductivity of composite materials based on thermally expanded graphite and thermally expanded polymer-graphite compositions containing acid-modified graphite have been carried out. It is shown that, by applying to polymer composites the technological methods of thermal expansion, pressing, and rolling on rollers, it is possible, firstly, to combine fillers of different nature, shapes and sizes, and, secondly, to obtain composites with the required conductivity of an electrically conductive polymer composite. The paper shows the advantage of using thermally expanded graphite in comparison with other forms of graphite to obtain highly conductive polymer compositions.

Keywords: graphite, polymer electrically conductive composites, thermally expanded graphite, electrical conductivity

Gorshenev Vladimir — Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emmanuel of the Russian Academy of Sciences (Kosygina str., 4, 119334, Moscow, Russia), PhD (Phys-Math), senior researcher, specialist in the field of physics of polymers and polymer composites, biopolymer composites for medical purposes. E-mail: gor@sky.chph.ras.ru.