УДК 678.027.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО ГРАФИТА И ПОЛИЭТИЛЕНА

Нестеров А.А.[1], Макарова Л.Е.[1], Москалев В.А.[1], Вахрушева Ю.Н.[1], Ведерникова К.А.[1]

[1]*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, 614990, tmk-03@yandex.ru*

В работе представлены результаты изучения электрических свойств (электросопротивления) композиционных материалов на основе натурального графита и полимерного связующего (полиэтилена) в зависимости от типа и концентрации проводящего наполнителя. В качестве метода формования испытуемых композиционных материалов использовали плунжерную экструзию. Показано, что полимерно-графитовые образцы являются проводниками электрического тока с массовой концентрацией наполнителя ≥ 5%. Экспериментально обнаружено, что композиция графит-полиэтилен имеет наименьшее удельное электросопротивление при использовании в качестве наполнителя терморасширенного графита. Измельчение частиц ТРГ положительно сказывается на электропроводящих свойствах композиции, за счет увеличения контактной поверхности частиц и формирования дополнительных связей между слоями графита в направлении экструдирования.

Ключевые слова: терморасширенный графит, экструзия, композит, полиэтилен, удельная электропроводность.

ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON NATURAL GRAPHITE AND POLYETHYLENE

Nesterov A.A.[1], Makarova L.E.[1], Moskalev V.A.[1], Vakhrusheva J.N.[1], Vedernikova C.A.[1]

[1]*Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, Komsomolsky prospect 29, Building 1, Office 034, Postcode 614990, tmk-03@yandex.ru*

The work presents the results of studying of the electrical properties (resistivity) of composite materials based on natural graphite and polymer binder (polyethylene), depending on the type and concentration of the conductive filler. As a method for forming composite materials test using ram extrusion. Showed that the polymer-graphite samples are conductors of electrical current from the mass of filler concentration ≥5%. Experimentally found that the composition of the graphite-polyethylene has the lowest resistivity when used as a filler expanded graphite. Comminution of the particles positively affects the expanded graphite electroconductive properties of the composition, by increasing the contact surface of the particles and the formation of additional bonds between the graphite layers in the direction of extrusion.

Keywords: expanded graphite, extrusion, composite, polyethylene, specific conductivity.

Разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) является актуальным направлением исследований для различных отраслей машиностроения. В частности, при производстве электропроводящих материалов. Полимерные материалы обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Однако включение в полимерную матрицу частиц, проводящего наполнителя приводит к увеличению электропроводности получаемых композитов [2, 6]. Применение натурального графита в качестве электропроводящего наполнителя для полимерных материалов и использование для их формования высокопроизводительной экструзии (шнековой или плунжерной) позволяет получать легкие и экономичные композиционные материалы, обладающие заданным уровнем электропроводности и необходимыми прочностными характеристиками [3, 4]. Повышенный интерес к таким проводящим полимерно-графитовым композитам обусловлен их широкими

возможностями для использования в производстве электротехнического оборудования, с целью повышения его надежности, экономичности и экологичности.

Целями данной работы являются:

- экспериментальный подбор наполнителя из натурального графита для полиэтилена низкой плотности, необходимого для получения оптимальной структуры формуемого композита;

- изучение влияния наполнителя на электропроводящие свойства композита.

Материал и методы исследования

Исходные материалы:

- порошок полиэтилена высокого давления с дисперсностью частиц до 1 мм (насыпная плотность 0,54 $г/см^3$) в качестве полимерного связующего;

- порошок измельченного природного крупночешуйчатого графита (насыпная плотность 0,65 $г/см^3$), интеркалированный (окисленный) серной кислотой графит (насыпная плотность 0,65 $г/см^3$), терморасширенный графит неизмельченный (насыпная плотность 0,004 $г/см^3$) и измельченный (насыпная плотность 0,018 $г/см^3$) в качестве электропроводящего наполнителя.

Получение композиционных материалов натуральный графит-полимер проводилось по технологии, описанной в таблице 1.

Таблица 1

Технология получения композиционных материалов натуральный графит-полимер

№ этапа	Выполняемые действия
1	Перемешивание порошков полимерного связующего и электропроводящего наполнителя до получения однородной смеси по объему.
2	Предварительный нагрев смеси в муфельной печи вместе с технологической оснасткой до температуры 175-200 °С в течение 10-30 мин.* до перехода смеси в пластичное состояние.
3	Формование образцов цилиндрической формы с помощью технологической оснастки методом плунжерной экструзии.**

*В зависимости от вида и концентрации проводящей составляющей композита. С увеличением концентрации натурального графита растет время выдержки в печи.

**Методика процесса формования с помощью экструзии и конструкция технологической оснастки подробно рассмотрены в работах [1, 4, 5].

Удельное электрическое сопротивление полученных образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. Измерения проводили при двух

противоположных направлениях тока через образец. Сопротивление образцов определяли в направлении экструзии (вдоль оси образцов). Измерение электропроводности проводилось минимум на 3 образцах для одной концентрации наполнителя. Для изучения структуры использовали металлографический микроскоп «Альтами МЕТ 5» при увеличениях 50-400 крат.

Результаты исследования и их обсуждение

При изучении проводящих свойств порошков измельченного исходного графита, интеркалированного графита (ИГ) и терморасширенного графита (ТРГ) было установлено, что их удельное электрическое сопротивление отличается незначительно (в пределах 5-15%), составляя в среднем $\sim 4{,}5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

В результате плунжерной экструзии были получены образцы цилиндрической формы диаметром 8 мм и высотой до 30 мм. Значения удельного сопротивления ρ от концентрации проводящего наполнителя представлены в таблице 2.

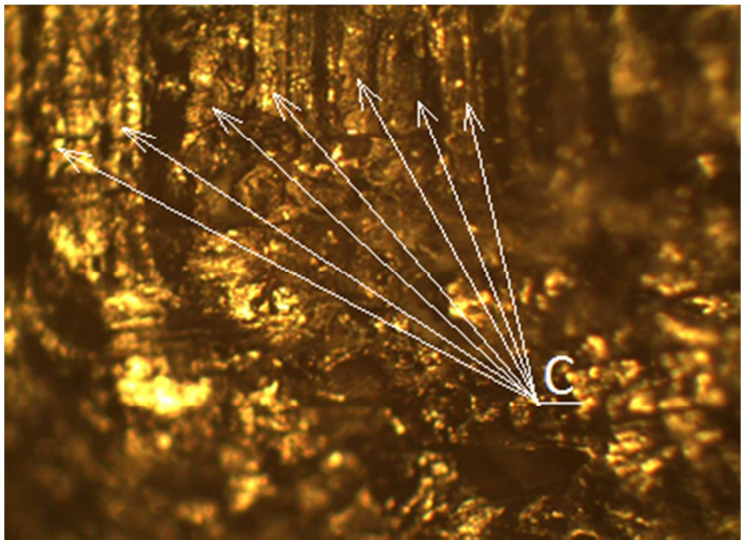
Таблица 2

Значения удельного сопротивления ПКМ с графитовыми наполнителями различного состояния

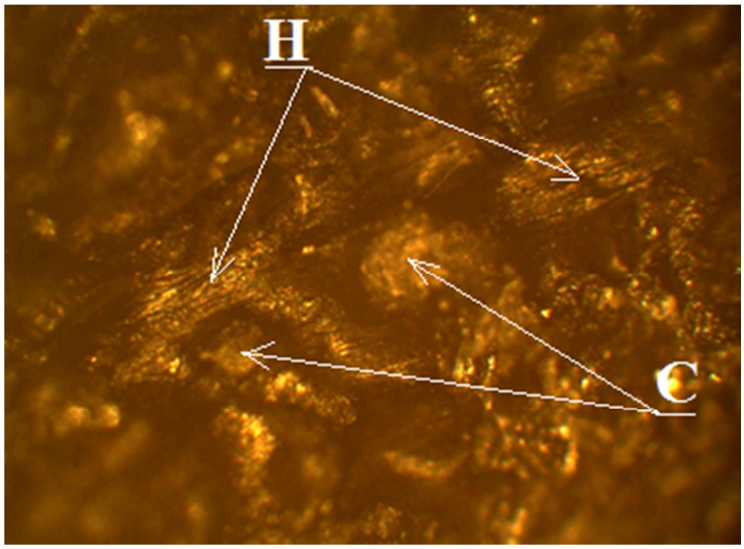
Наполнитель	Концентрация, масс. %	Удельное сопротивление ρ, Ом·м
Природный графит	50*	0,8375
ИГ	50*	1,34
ТРГ (пух)	10	11557,5
	15	22,5125
	20	2,5125
ТРГ (измельченный)	5	282,25
	7	0,512
	10	0,17
	15	0,155
	20	0,082

Из представленных в таблице 2 результатов следует, что наилучшими электропроводящими свойствами обладают композиции ТРГ-полиэтилен, которые уже при небольших концентрациях ТРГ (5-10%) имеют относительно малое электрическое сопротивление. Данный результат можно объяснить тем, что в процессе экструзии частицы

ТРГ ориентируются одинаково, образуя слоистую структуру параллельно направлению экструдирования, что, в конечном итоге, приводит к уменьшению электросопротивления вдоль оси испытуемых образцов, см. рис. 1, а. Кроме того, частицы ТРГ имеют развитую рельефную поверхность, что обуславливает крепкие адгезионные связи между электропроводящей составляющей и полимерной основой, см. рис. 1, б. Особенно это относится к композициям, содержащим измельченные частицы терморасширенного графита.



а)



б)

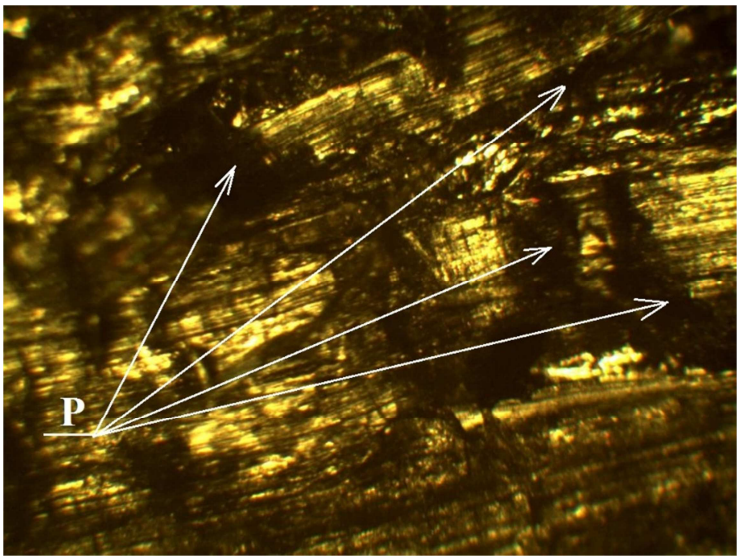
Рис. 1. Микроструктура композиционного образца

ТРГ-полиэтилен (массовая доля ТРГ 10%):

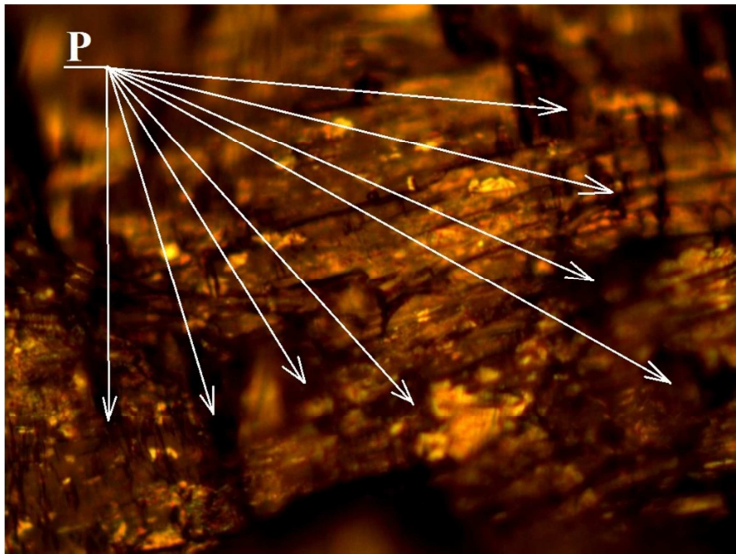
а) расположение слоев ТРГ - С в направлении экструзии (х100);

б) адгезия связующего - С к наполнителю - Н (х50).

ПКМ, полученные на основе измельченного природного крупночешуйчатого графита и интеркалированного графита, имеют достаточно большое электросопротивление. Причем определить значение удельного сопротивления авторам удалось лишь при концентрации наполнителей не менее 50% по массе. Существенное повышение электросопротивления при использовании таких наполнителей можно объяснить наличием изолирующих пленок на частицах графита и зазоров между ними, заполненными полимером, блокирующим частицы графита. Кроме того, частицы ИГ при нагреве смеси терморасширяются (степень расширения зависит от температуры и скорости нагрева), что приводит к разрывам слоев графита в композите и, следовательно, повышению электросопротивления, см. рис. 2.



а)



б)

Рис. 2. Разрывы (Р) между графитовыми слоями композиции ТРГ-полиэтилен: а) увеличение 50 крат; б) увеличение 400 крат.

Выводы

Проведенные исследования показали, что:

1. Применение метода плунжерной экструзии позволяет получать электропроводящие композиции графит-полиэтилен с массовой концентрацией наполнителя $\geq 5\%$.
2. Композиция графит-полиэтилен имеет наименьшее удельное электросопротивление при использовании в качестве наполнителя терморасширенного графита.
3. Увеличение насыпной плотности ТРГ положительно сказывается на электропроводящих свойствах композиции, за счет увеличения контактной поверхности частиц и формирования дополнительных связей между слоями графита в направлении экструдирования.

Список литературы

1. Вовченко Л.Л., Мацуй Л.Ю., Мельник Л.И., Стельмах О.И., Свидерский В.А. Электросопротивление композиционных материалов на основе терморасширенного графита и кремнийорганического связующего. Перспективные материалы. 2002. №2. С. 63-68.
2. Белова М.Ю. От “черного мела” к уплотнениям из ТРГ. Арматуростроение. 2008. №1 (52). С. 36-43.
3. Нестеров А.А. Формование двухкомпонентных полимерных композиционных материалов на основе терморасширенного графита методом плунжерной экструзии. Сборник научных трудов SWorld. – Выпуск 3(36). Том 4. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2014. С. 52-56.
4. Нестеров А.А., Москалев В.А., Макарова Л.Е. Получение полимерных композиционных материалов с ТРГ-наполнителем методом экструзии. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2012. Т. 14. № 2. С. 37-40.
5. Патент на изобретение № 2486056 Устройство для мундштучного формования.
6. Полимерные нанокомпозиты: пер. с англ. / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. - Москва: Техносфера, 2011. 687 с.

Рецензенты:

Сиротенко Л.Д., д.т.н., профессор кафедры МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь;

Матыгуллина Е.В., д.т.н., профессор кафедры МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь.