

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

Нестеров А.А.¹, Макарова Л.Е.¹, Москалев В.А.¹

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

В работе представлены результаты изучения электрических свойств (электросопротивления ρ_v) и физико-механических характеристик композиционных материалов на основе терморасширенного графита и полимерного связующего (поливинилхлорида) в зависимости от вида измельчения (совместное или раздельное измельчение) исходных компонентов смеси. В качестве метода формования испытуемых композиционных материалов использовали шнековую экструзию. Показано, что полимерно-графитовые образцы являются проводниками электрического тока с массовой концентрацией наполнителя $\geq 10\%$. Экспериментально доказано, что совместное измельчение (технология II) гранул ПВХ-пластиката и частиц ТРГ позволяет получить однородную структуру композиции, за счет более равномерного распределения частиц ТРГ по полимеру, по сравнению с раздельным измельчением (технология I). Электросопротивление образцов ρ_v , изготовленных по технологии II на $\sim 65\%$ меньше, чем электросопротивление образцов ρ_v изготовленных по технологии I. Прочность и относительное удлинение при разрыве не зависят от вида измельчения исходных компонентов смеси (совместное или раздельное).

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

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS CONTAINING EXPANDED GRAPHITE

Nesterov A.A.¹, Makarova L.E.¹, Moskaev V.A.¹

¹Perm 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 ρ_v) and strength characteristics of composite materials based on expanded graphite and polymer binder (polyvinylchloride), depending on the type of grinding (joint or separate grinding) starting components of the mixture. As a method for forming composite materials test using auger extrusion. It showed that the polymer-graphite samples are conductors of electric current to the mass of filler concentrations $\geq 10\%$. Experimentally proved that the joint grinding (technology II) polyvinylchloride granules and particles expanded graphite allows to obtain a uniform structure of the composition due to a more uniform distribution of particles expanded graphite on the polymer, compared with separate grinding (technology I). Electrical resistivity of samples ρ_v , fabricated with technology II in $\sim 65\%$ less than the electrical resistance of samples produced ρ_v , technology I. Strength and elongation at break of not depend on the type of grinding of the starting components of the mixture (joint or separate).

Keywords: expanded graphite, extrusion, composite, conductivity.

Разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) в настоящее время является одним из актуальных направлений развития науки и техники, решая ряд задач по обеспечению высокотехнологичными современными материалами, обладающими комплексом заданных свойств (физико-механических, электрических и др.), различные отрасли машиностроения. Особенно большие трудности возникают в тех случаях, когда необходимо сочетать преимущества, присущие полимерам, с электропроводностью, характерной для металлов и сплавов [1-3, 5-7].

Использование терморасширенного графита (ТРГ) в качестве электропроводящего наполнителя для полимерных материалов и применение для их формования

высокопроизводительной шнековой экструзии является наиболее перспективным направлением получения легких, износостойких, устойчивых к воздействию агрессивных сред электропроводящих полимерных композиций. Устойчивый интерес к полимерно-графитовым композитам обусловлен их широкими возможностями для использования в производстве электротехнического оборудования, с целью повышения его надежности, технологичности и экономичности [4, 6-8].

Целями данной работы являются:

- экспериментальный подбор технологии переработки (измельчения) исходных материалов необходимой для получения оптимальной структуры формуемого композита;
- изучение влияния наполнителя (ТРГ) на электрические свойства и физико-механические характеристики композиции.

Материал и методы исследования

Исходные материалы:

- гранулы ПВХ-пластиката размером 4-5 ммв качестве полимерного связующего;
- терморасширенный графит неизмельченный (насыпная плотность 0,004 г/см³) в качестве электропроводящего наполнителя.

Для повышения термостабильности и улучшения перерабатываемости (т.е. для снижения интенсивности деструкции и повышения пластичности при экструдировании) в ПВХ был введен пластификатор.

Получение композиционных материалов ТРГ-полимер проводилось по технологиям, описанным в таблице 1.

Таблица 1

Технологии получения композиционных материалов ТРГ-полимер

№ этапа	Технология I	Технология II
1	Измельчение гранул ПВХ-пластиката.	Совместное измельчение гранул ПВХ-пластиката и частиц ТРГ в измельчителе.
2	Измельчение частиц ТРГ до насыпной плотности 0,018 г/см ³ .	-
3	Перемешивание порошков полимерного связующего и электропроводящего наполнителя до получения однородной смеси по объему.	-
4	Формование образцов (в виде ленты) из смеси компонентов на одношнековом экструдере. * Изменение температуры по зонам экструдера: - зона загрузки – 120 °С;	

<ul style="list-style-type: none"> - зона плавления – 140 °С; - зона смешения – 150 °С; - зона – формования (экструзионная головка) – 150 °С. <p>Давление в экструзионной головке ~ 8 МПа.</p>

**Количество прогонок композиции на экструдере варьируется от 5 до 8 и зависит от уровня гомогенизации формуемого материала (для совместного измельчения (технология I) меньшее количество прогонок, для отдельного измельчения компонентов (технология II) – большее).*

Измельчение проводили посредством объемно-деформационного разрушения гранул термопластичного материала и частиц терморасширенного графита в измельчителе, содержащем рабочие элементы раздавливающе-крутящего и истирающего воздействия, оригинальной конструкции (подана заявка на изобретение).

Испытуемые образцы-ленты получали переработкой смеси компонентов ТРГ-ПВХ-пластикат на одношнековом экструдере фирмы «Брабендер» (таблица 2). С помощью штанцевого ножа из лент были вырезаны образцы для определения физико-механических характеристик при растяжении при комнатной температуре на испытательной машине МИ-40КУ в соответствии с ГОСТ 11262-80 (скорость раздвижения зажимов испытательной машины – 50 мм/мин.).

Таблица 2

Характеристики экструдированных образцов

№ образца	Полимерная основа	Содержание ТРГ, %	Способ измельчения
I	ПВХ-пластикат	5	Раздельное (Технология I)
II		5	Совместное (Технология II)
III		10	Раздельное(Технология I)
IV		10	Совместное(Технология II)
V		15	Раздельное(Технология I)
VI		15	Совместное(Технология II)

Удельное объемное электрическое сопротивление экструдированных образцов-лент измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. Сопротивление образцов определяли в направлении экструзии. Измерение электропроводности проводилось минимум на 3 образцах для одной концентрации наполнителя в 4 точках. Для изучения структуры использовали металлографический микроскоп «Альтами МЕТ 5» при увеличениях до 600 крат.

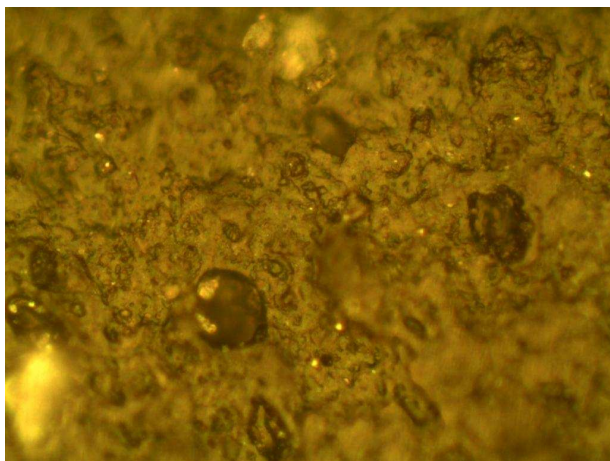
Результаты исследования и их обсуждение

При совместном измельчении (технология II) происходит одновременное деформирование и измельчение гранул ПВХ-пластиката(с образованием высокоразвитой поверхности, см. рис. 1, 2, а и б) и измельчение частиц терморасширенного графита, с

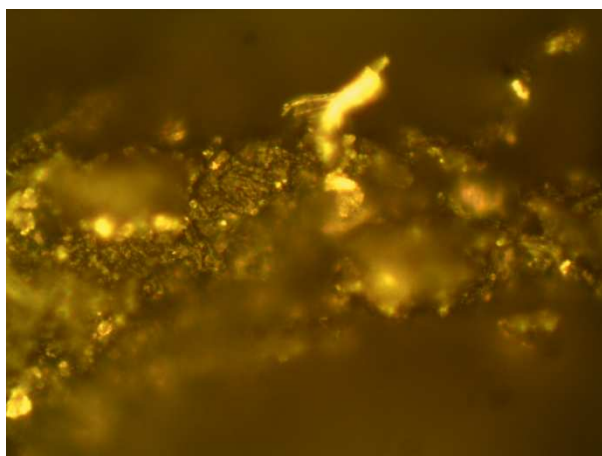
последующим внедрением последних в образовавшиеся поры полимера, сопровождающееся повышением адгезионных связей (механических) между компонентами смеси. Кроме того, совместное измельчение снижает вероятность выведения пластификатора из полимера в поры электропроводящего наполнителя при последующей экструзии, так как поры частиц ТРГ уже «заняты» измельченным ПВХ-пластиком [8].



Рис. 1. Деформированные и измельченные гранулы ПВХ-пластиката



а)



б)

Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя гранулы ПВХ-пластиката

а) до измельчения (x600); б) после измельчения (x600).

В результате шнековой экструзии были получены образцы-ленты длиной ~ 2-2,2 м, толщиной ~ 0,12 см, шириной ~ 2,37 см. Значения физико-механических характеристик ПВХ, ПВХ-пластиката и испытуемых образцов представлены в таблице 3 [7].

Таблица 3

Физико-механические характеристики при растяжении при комнатной температуре

Образец	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПВХ	45-70	10-60
ПВХ-пластикат	14	250
I	12,5	122
II	12,6	120
III	12	60
IV	12	62
V	9,8	45
VI	10	46

Из представленных в таблице 3 результатов следует, что наилучшими физико-механическими свойствами обладают образцы I и II с меньшей концентрацией ТРГ (5%); худшие физико-механические свойства у образцов V и VI (ТРГ – 15%). При этом значения прочности и относительного удлинения при разрыве не зависят от способа измельчения исходных компонентов (совместного или отдельного). Данный результат можно объяснить большим количеством прогонок композиции на экструдере, а, следовательно, высокой гомогенизацией формуемого материала. Увеличение содержания электропроводящего наполнителя, как и ожидалось, приводит к увеличению жесткости полимерного композиционного материала [7, 8].

В таблице 4 представлены значения удельного объемного электрического сопротивления в 4 точках образцов-лент I-VI. Для определения влияния полимерной пленки на электрические характеристики образцов поверхностный слой был удален.

Таблица 4

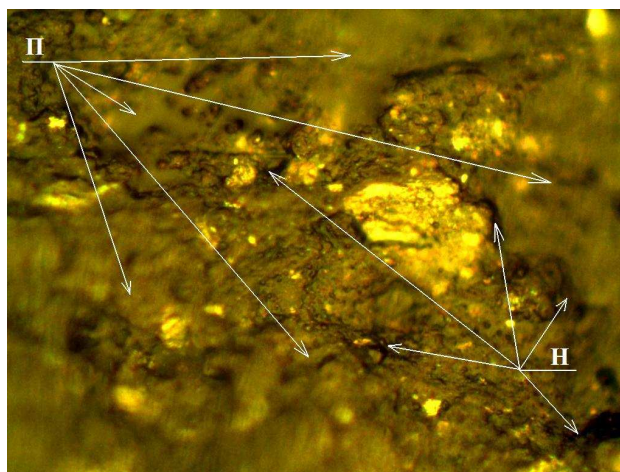
Электрические характеристики экструдированных образцов

№	Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v , $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$							
	Поверхностный слой НЕ удален				Поверхностный слой удален			
	1	2	3	4	1	2	3	4
I	>15000							
II	>15000							
III	>15000				4,7	5,2	4,4	5,8

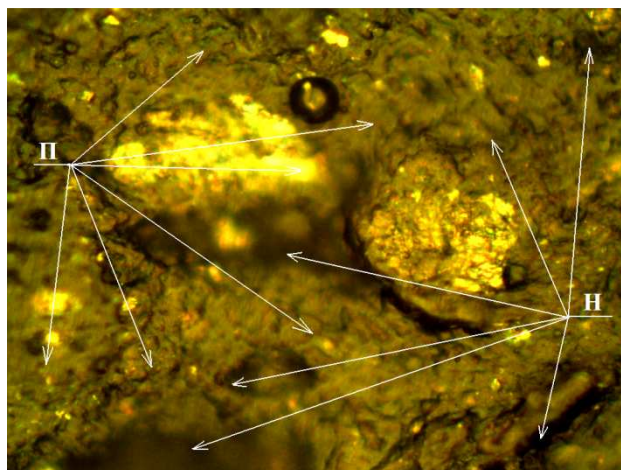
IV	>15000				3	3	2,2	5,2
V	18,5	11,4	9,3	8,6	0,86	0,79	0,72	0,43
VI	9,2	3,6	12,2	3,6	0,85	0,13	0,2	0,34

Поверхность экструдированных образцов покрыта полимерной пленкой, препятствующей равномерному распределению электропроводящей составляющей (частиц ТРГ).

Образцы I и II (ТРГ – 5%) не являются проводниками, так как имеют большое удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_v > 1,5 \cdot 10^8$ Ом·см; удаление полимерной пленки с поверхности образцов не дает видимых улучшений. Образцы III и IV (ТРГ – 10%) имеют сопротивление $\rho_v = 2 \dots 6 \cdot 10^4$ Ом·см; образец IV, изготовленный по технологии II (совместное измельчение) после удаления полимерной пленки имеет сопротивление ρ_v на ~ 50% меньше, чем образец III изготовленный по технологии I (раздельное измельчение). Образцы V и VI (ТРГ – 15%) имеют сопротивление $\rho_v = 0,1 \dots 18,5 \cdot 10^4$ Ом·см; образец VI, изготовленный по технологии II (совместное измельчение) имеет сопротивление ρ_v на ~ 65% меньше, а после удаления полимерной пленки – ρ_v на ~ 70% меньше, чем образец V изготовленный по технологии I (раздельное измельчение). Таким образом, совместное измельчение обеспечивает более равномерное распределение частиц ТРГ в полимере и на поверхности полимерной пленки, см. рис. 3, а и б.



а)



б)

Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя образца-ленты (ТРГ - 15%);

П – полимерная пленка, Н – частицы ТРГ;

а) образец V – раздельное измельчение (x600);

б) образец VI – совместное измельчение (x600)

Выводы

Проведенные исследования показали, что:

1. Применение метода шнековой экструзии позволяет получать электропроводящие композиции ПВХ-пластикат-ТРГ с массовой концентрацией наполнителя $\geq 10\%$. Для стабилизации электропроводящих свойств полимерной композиции необходимо увеличить содержание наполнителя до 20%. Возникновение полимерной пленки на испытуемых образцах-лентах обусловлено относительно малым содержанием ТРГ и деформационными процессами, проходящими при экструзии композиции.
2. Совместное измельчение (технология II) гранул ПВХ-пластиката и частиц ТРГ позволяет получить однородную структуру композиции, за счет более равномерного распределения частиц ТРГ по полимеру, по сравнению с технологией I (раздельное измельчение исходных компонентов). Электросопротивление образцов ρ_v , изготовленных по технологии II на $\sim 65\%$ меньше, чем электросопротивление образцов ρ_v изготовленных по технологии I.
3. Прочность и относительное удлинение при разрыве не зависят от вида измельчения исходных компонентов смеси (совместное или раздельное). При повышении концентрации электропроводящего наполнителя растет жесткость полимерной композиции.

Список литературы

1. Афанасов И.М., Морозов В.А., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. Электропроводящие композиты на основе терморасширенного графита. Неорганические материалы. 2008. Т44.

№6. С. 1-5.

2. Вовченко Л.Л., Мацуй Л.Ю., Журавков А.В., Стельмах О.И. Механические свойства композиционных материалов на основе терморасширенного графита. Перспективные материалы. 2002. №6. С. 67-70.
3. 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.
4. Нестеров А.А., Макарова Л.Е., Москалев В.А., Вахрушева Ю.Н., Ведерникова К.А. Электрические свойства композиционных материалов на основе натурального графита и полиэтилена. Современные проблемы науки и образования. 2014. №6.
5. Полимерные нанокompозиты: пер. с англ. / Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. - Москва: Техносфера, 2011. 687 с.
6. Электрические свойства полимеров: пер. с англ. / Э.Р. Блайт, Д. Блур. – М.: Физматлит, 2008. – 373 с.
7. Электропроводящие полимерные материалы. / В.Е. Гуль, Л.Н. Царский и др. – М.: Химия, 1968. – 248 с.
8. Энциклопедия полимеров. / Под. ред. Кабанова В.А. и др. Т.2. - Москва: «Советская энциклопедия». 1974. 1032 с.

Рецензенты:

Сиротенко Л.Д., д.т.н., проф. каф. МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь;

Матыгулина Е.В., д.т.н., проф. каф. МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь.