

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Макарова Л.Е.<sup>1</sup>, Нестеров А.А.<sup>1</sup>, Москалев В.А.<sup>1</sup>, Сидорук М.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь, tmk-03@yandex.ru

В работе представлены результаты изучения влияния глицерина и температуры внешней среды на электрические свойства (электросопротивление) композиционных материалов на основе терморасширенного графита и полиэтилена. В качестве метода формования испытуемых композиционных материалов использовали плунжерную экструзию. Показано, что электросопротивление полимерно-графитовых образцов снижается при введении в композицию глицерина (до 0,018 Ом·м при концентрации ТРГ – 20% и глицерина - 9% по массе), за счет замещения части оксидных пленок на поверхностях частиц ТРГ глицерином и формирования между частицами и слоями ТРГ дополнительных токопроводящих контактов. Экспериментально обнаружено, что при добавлении глицерина концентрация токопроводящего наполнителя может быть уменьшена (с 20% до 15% по массе), при практически неизменном уровне электросопротивления (~0,135 Ом·м). Удельное электросопротивление  $\rho$  (Ом·м) исследуемых образцов, содержащих глицерин, на 1-2 порядка меньше удельного сопротивления образцов, изготовленных без добавления глицерина вне зависимости от температуры окружающей среды.

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

## FEATURES OF CONDUCT ELECTRICALLY CONDUCTING POLYMER BY THE EXTERNAL ENVIRONMENT

Makarova L.E.<sup>1</sup>, Nesterov A.A.<sup>1</sup>, Moskaev V.A.<sup>1</sup>, Sidoruk M. L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, tmk-03@yandex.ru

The work presents the results of studying of the effect of glycerol on the electrical properties (resistivity) of composite materials based on expanded graphite and polyethylene. As a method for forming composite materials test using ram extrusion. It is shown that the resistivity of the graphite-polymer samples is reduced when administered in a composition of glycerin (up to 0,018 Ohm·m and expanded graphite concentration - 20% of glycerol - 9% by weight), by substituting a part of the oxide films on the surfaces of the expanded graphite formation of glycerine and between the particles and conductive layers expanded graphite additional contacts. It was found experimentally that the glycerol concentration by adding a conductive filler may be reduced (from 20% to 15% by weight) at a substantially constant level of electric resistivity (~ 0,135 Ohm·m). Electrical resistivity of the test samples  $\rho$  (ohm·m), containing glycerol, 1-2 orders lower resistivity of samples prepared without of glycerol to the independence of the ambient temperature.

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

Сочетание специфических физико-механических, химических и электрических свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет широко использовать их в различных отраслях техники. В частности, при производстве электропроводящих материалов. Особый интерес представляют полимеры, использующие в качестве наполнителя терморасширенный графит (ТРГ), обладающий рядом уникальных свойств: широкий диапазон рабочих температур, высокая химическая стойкость, износостойкость и др. Введение ТРГ в полимер дает возможность получать композиционные материалы с широким спектром электрических и тепловых характеристик [1-3; 7]. Кроме того, усилить электропроводящие свойства композиции можно, внедрив в нее пластификатор, имеющий малое электросопротивление, - глицерин [3]. В качестве метода формования для таких ПКМ

часто используют плунжерную или шнековую экструзию, которые позволяют получать низкопористые, легкие и длинномерные изделия различной формы поперечного сечения [3-6].

Целями данной работы являются:

- изучение влияния глицерина на электропроводящие свойства и формирование структуры композиции ТРГ-полиэтилен;
- изучение влияния температуры внешней среды на электропроводящие свойства композиции ТРГ-полиэтилен.

### Материал и методы исследования

В качестве исходных материалов для формирования композиции были использованы:

- 1) порошок полиэтилена высокого давления с насыпной плотностью 0,54 г/см<sup>3</sup>, как полимерное связующее;
- 2) терморасширенный графит неизмельченный (насыпная плотность 0,004 г/см<sup>3</sup>) и измельченный (насыпная плотность 0,018 г/см<sup>3</sup>), как электропроводящий наполнитель;
- 3) глицерин ЧДА ГОСТ 6259-75, как пластификатор.

При выборе глицерина в качестве пластификатора авторы учитывали его влияние на усиление адгезии частиц ТРГ к полиэтилену, изменение электросопротивления композиции и устойчивость ее проводящих свойств при повышенных температурах (до 200 °С).

Получение композиционных материалов ТРГ-полиэтилен проводилось по технологиям, описанным в таблице 1 [3].

**Таблица 1**

Технологии получения композиционных материалов ТРГ-полиэтилен

№ этапа	Технология I	Технология II
0	-	Смачивание порошка ТРГ в глицерине (масс. доля 4,5-9%).
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. Продолжительность нагрева зависит от концентрации проводящей составляющей композиции (с увеличением концентрации ТРГ растет время выдержки в печи)	
3	Формование образцов цилиндрической формы с помощью технологической оснастки методом плунжерной экструзии*	

\*Методика процесса формования и конструкция технологической оснастки подробно рассмотрены в работах [5; 6].

Методом плунжерной экструзии по технологиям I и II были получены образцы цилиндрической формы диаметром 8 мм и высотой до 30 мм. Удельное электрическое сопротивление образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе.

Измерения проводили при двух противоположных направлениях тока через образец. Электросопротивление образцов определяли в направлении экструдирования (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 100-200 крат.

### Результаты исследования и их обсуждение

Исследование электро- и теплофизических свойств глицерина показало, что:

- 1) глицерин является проводящей средой с электросопротивлением в среднем ~13 МОм при нормальных условиях;
- 2) нагрев глицерина приводит к значительному снижению электросопротивления (до ~1 МОм при 225 °С);
- 3) влияние повторного нагрева глицерина на электропроводящие свойства незначительно.

Значения электросопротивления глицерина при температурах в интервале от 20 до 225 °С, в том числе при повторных нагревах, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Электро- и теплофизические свойства глицерина			
Температура, °С	Электросопротивление, МОм		
	1-й нагрев	2-й нагрев	3-й нагрев
20	13,7	13,2	12,5
50	10,9	11,6	11,3
75	10,1	9,5	9,75
100	8,9	8,5	6,3
125	4,4	4,5	4,25
150	3	3,5	3,3
175	1,55	2,2	2,15
200	0,6	1,75	0,37
225	0,42	1,4	0,35

Использование глицерина в качестве пластификатора для систем ТРГ-полиэтилен позволяет:

- 1) улучшить смачиваемость проводящего наполнителя и усилить адгезию его частиц к полимерному связующему посредством внедрения глицерина в поры частиц терморасширенного графита (рис. 1);
- 2) улучшить электропроводящие свойства композиции с помощью формирования дополнительных проводящих контактов между частицами и слоями ТРГ в направлении экструдирования (рис. 1);
- 3) уменьшить концентрацию проводящего наполнителя при сопоставимом значении удельного электрического сопротивления композиции, сохраняя тем самым

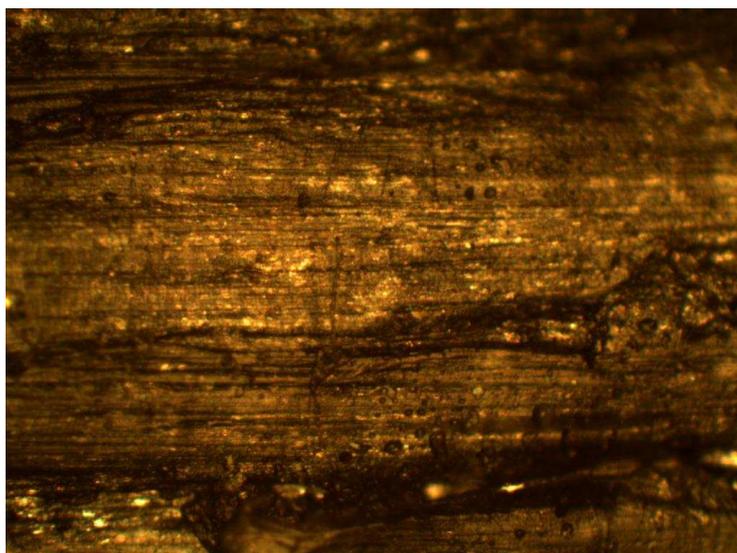
упругие характеристики материала на необходимом уровне.

Значения удельного электрического сопротивления композиций ТРГ-полиэтилен, изготовленных по технологиям I и II с учетом изменения концентраций проводящего наполнителя и пластификатора, представлены в таблице 3.

**Таблица 3**

Значения удельного сопротивления композиций ТРГ-полиэтилен

Концентрация ТРГ, масс. %	Концентрация глицерина, масс. %	Удельное сопротивление $\rho$ , Ом·м			
		ТРГ (0,004 г/см <sup>3</sup> )		ТРГ (0,018 г/см <sup>3</sup> )	
		Без пластификатора (технология I)	С пластификатором (технология II)	Без пластификатора (технология I)	С пластификатором (технология II)
10	9	32648,17	8427,61	315,6	0,0536
	4,5		10534,12		0,1351
15	9	564,79	13,292	12,54	0,0368
	4,5		59,163		0,0893
20	9	76,43	1,73	2,73	0,018
	4,5		5,324		0,064



*Рис. 1. Микроструктура композиционного образца ТРГ-полиэтилен (концентрация измельченного ТРГ - 10% и глицерина - 9% по массе), увеличение 100 крат*

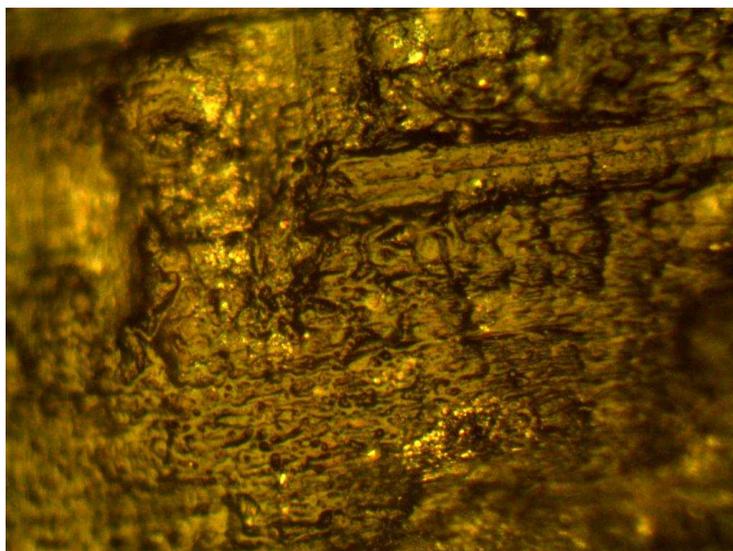


Рис. 2. Микроструктура композиционного образца ТРГ-полиэтилен (концентрация измельченного ТРГ - 10% по массе, без глицерина), увеличение 200 крат

ПКМ на основе измельченного терморасширенного графита без добавления глицерина имеют большее электросопротивление, чем композиции с пластификатором (табл. 3). Это связано с наличием изолирующих оксидных пленок на частицах графита и зазоров между ними, заполненными полиэтиленом, блокирующим частицы и слои графита друг относительно друга (рис. 2). При введении пластификатора часть оксидных пленок замещается глицерином, а между частицами и слоями ТРГ возникают дополнительные контакты (рис. 1). Формируется проводящая структура во всем объеме композита. Однако увеличение концентрации глицерина ( $\geq 12\%$  по массе), при изготовлении композиций по технологии II, приводит к снижению плотности экспериментальных материалов (формируется рыхлая структура) и резкому падению прочностных характеристик.

Значения удельного электрического сопротивления композиций ТРГ-полиэтилен, изготовленных по технологиям I и II (насыпная плотность ТРГ  $0,018 \text{ г/см}^3$ ) с учетом изменения концентраций проводящего наполнителя и пластификатора в зависимости от температуры внешней среды, представлены в таблицах 4 и 5.

**Таблица 4**

Значения удельного сопротивления композиций ТРГ-полиэтилен при нагреве

Удельное сопротивление $\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	Концентрация ТРГ, масс. %	Концентрация глицерина, масс. %	Н.У.	Температура нагрева Т, °С				
			20	50	100	150	200	
10	10	0	127,9	76,3	42,15	31,7	18,24	
		4,5	0,142	0,074	0,054	0,05	0,044	
15	15	0	10,01	6,08	4,17	2,73	1,2	

		4,5	0,079	0,043	0,026	0,017	0,011
	20	0	2,34	1,76	1	0,54	0,1
		4,5	0,063	0,042	0,024	0,015	0,009

**Таблица 5**

Значения удельного сопротивления композиций ТРГ-полиэтилен при охлаждении (Т=-20 °С)

Удельное сопротивление $\rho$ , Ом·м	Концентрация ТРГ, масс. %	Концентрация глицерина, масс. %	Время охлаждения t, мин.			
			До охлаждения	15	30	45
10	0		147,2	171,4	198	263,2
	4,5		0,1423	0,176	0,188	0,373
15	0		11,8	14,62	17,73	21,1
	4,5		0,093	0,128	0,157	0,194
20	0		2,34	2,44	2,54	2,65
	4,5		0,070	0,088	0,107	0,143

Из таблиц 4 и 5 видно, что для композиций ТРГ-полиэтилен, изготовленных как по технологии I, так и по технологии II, прослеживается закономерность роста удельного сопротивления при охлаждении образцов и снижения электросопротивления при их нагреве. Важно отметить, что электросопротивление испытуемых образцов из ПКМ, содержащих пластификатор, значительно меньше электросопротивления образцов, изготовленных без добавления глицерина, как при высоких, так и при низких температурах окружающей среды.

### **Выводы**

Проведенные исследования показали следующее.

1. Использование глицерина позволяет снизить электросопротивление композиций ТРГ-полиэтилен (до 0,018 Ом·м при концентрации ТРГ – 20% и глицерина - 9% по массе) и при необходимости уменьшить концентрацию токопроводящего наполнителя (с 20 до 15% по массе) при практически неизменном уровне электросопротивления (~0,135 Ом·м).
2. Удельное электросопротивление  $\rho$  (Ом·м) исследуемых образцов, содержащих глицерин, на 1-2 порядка меньше удельного сопротивления образцов, изготовленных без добавления глицерина вне зависимости от температуры окружающей среды.

## Список литературы

1. Белова М.Ю. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ // Арматуростроение. - 2008. - №1 (52). - С. 36-43.
2. 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.
3. Макарова Л.Е., Нестеров А.А., Москалев В.А., Вахрушева Ю.Н., Ведерникова К.А. Влияние глицерина на электросопротивление композиционных материалов на основе терморасширенного графита и полимерного связующего // Современные проблемы науки и образования. - 2014. - № 6; URL: [www.science-education.ru/120-16102](http://www.science-education.ru/120-16102).
4. Нестеров А.А. Формование двухкомпонентных полимерных композиционных материалов на основе терморасширенного графита методом плунжерной экструзии: сб. науч. трудов SWorld. – Вып. 3 (36). – Т. 4. – Одесса : КУПРИЕНКО СВ, 2014. - С. 52-56.
5. 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.
6. Устройство для мундштучного формования : Патент на изобретение № 2486056.
7. Полимерные нанокompозиты : пер. с англ. / под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. – М. : 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.