

Мельник Л.І.Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

АСПЕКТИ ВИГОТОВЛЕННЯ СТРУМОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Дана стаття розглядає питання створення термостійких силоксанграфітових електропровідних композиційних матеріалів з регульованими електричними властивостями. Що можуть використовуватися в якості обігрівачів в приміщеннях різного призначення, обігріву взуття, протибурулькочий засіб на дахах будівель. В статті представлені результати створення та дослідження термостійких електропровідних систем поліорганосилоксан-графіт, та поліорганосилоксан – терморозширений графіт (ПОС – ТРГ). Запропоновані технологічні схеми виготовлення композиційних матеріалів на основі даних систем у вигляді як покриттів так і об'ємних композитів в широких межах варіювання струмопровідного наповнювача. Що включає поєднання наступних операцій: механоактивацію композицій, доведення до певної концентрації, нанесення та формування покриття при нормальних умовах та їх послідовна термообробка. При виготовленні об'ємних зразків необхідно виконати наступні кроки: просочення ТРГ розчином ПОС, визрівання та термообробка композиції, формування заготовки методом пресування та послідовна термообробка композитів. Встановлені перколяційні пороги для даних систем, так для систем поліорганосилоксан-графіт не залежно від виду кремнійорганічного зв'язуючого він знаходиться в межах приблизно 30-35 мас.% графіту. Для об'ємних композитів на основі системи ПОС – ТРГ при концентраціях ТРГ від 5 до 15 мас.% електроопір різко зменшується. Слід відзначити, що при концентраціях ТРГ до 15 мас.% анізотропія електричних властивостей є незначною. Визначено температурний коефіцієнт опору для покриттів та можливості його регулювання за рахунок марки графіту, концентрації наповнювача та введення спеціальних добавок. Для об'ємних композитів досліджено коефіцієнт теплопровідності та його залежність від вмісту зв'язуючого. Визначена теплова потужність з одиниці поверхні покриттів, що складає від 0,16 до 1,026 Вт/см² при температурі поверхні 50-250°C.

Ключові слова: струмопровідність, графіт, ТРГ, перколяційний ефект, перколяційний поріг, тепловиділення, поліорганосилоксан.

Постановка проблеми. Постійно розширюються асортимент та області застосування полімерних композиційних матеріалів, в тому числі струмопровідних, змінюється їх функціональне призначення і технології виготовлення. При цьому виникає можливість керувати процесами формування структури та отримувати вироби з наперед заданими властивостями з їх регулюванням в потрібному температурному інтервалі [1].

Побут, техніка, медицина, текстильна промисловість – найбільш затребувані галузі застосування полімерних струмопровідних композитів. З них виготовляють не лише нагрівальні елементи, еластичні електроди і датчики, але і саморозігрівальний одяг, п'єзорезистивні зонди та екрани від електромагнітних перешкод [2-8].

Отже вдосконалення технології та розробка нових електропровідних композиційних матеріалів з підвищеною термостійкістю є актуальною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останній час багато досліджень проводяться

в рамках розробки полімерних струмопровідних матеріалів шляхом їх синтезу [9]. Інший більш простіший і ефективніший спосіб це поєднання струмопровідного наповнювача з полімерною матрицею [10-12]. Останній спосіб дає можливість широкого варіювання властивостей композиційних матеріалів за рахунок підбору полімерної матриці та провідного наповнювача. [13-16].

Теоретичні та експериментальні дослідження підтвердили природу провідності полімерних композитів, що виникає за рахунок ланцюга зі струмопровідного наповнювача [17, 18].

Формування цілей дослідження. Метою даної роботи було створення струмопровідних композиційних матеріалів з підвищеною термостійкістю та регульованими електричними властивостями. Однією з задач було дослідження можливості регулювання властивостей композитів за рахунок зміни форми та дисперсності наповнювача.

В якості основних компонентів для дослідження було обрано: як полімерну матрицю –

поліорганосилоксани (КО-921 та КО-85ф) з ряду причин:

- в такій якості їх ще не досліджували;
- не зважаючи на їх високий об’ємний опір, проте вони характеризуються високою термостійкістю і довговічністю;
- вони легко поєднуються з модифікаторами і наповнювачами, а також можна дослідити вплив природи радикалу на властивості композиції.

В якості струмопровідного наповнювача обрано графіт (марок ГЛС-1, ГАК-2, С-1) через його відмінні електричні показники, низьку вартість та доступність. Фізико-хімічні властивості поверхні та структуру різних видів графітів розглянуто в роботах [19].

Виклад основного матеріалу. Розробка нових видів композиційних матеріалів на основі системи поліорганосилоксан – графіт передбачає ефективне використання цінних в технічному відношенні властивостей кожного з інгредієнтів згаданої системи. Забезпечення такого використання можливе на базі раціонального поєднання графітів різних марок з поліорганосилоксаном, а в разі необхідності і з спеціальними функціональними добавками. В свою чергу вибір методу поєднання потребує спеціальної інформації по фізико-хімічним властивостям інгре-

дієнтів і зокрема природних та терморозширених графітів. Відомо [20], що основні процеси взаємодії при отриманні композиційних матеріалів різноманітного призначення в першу чергу пов’язані з участю функціональних груп поверхні їх компонентів. Важливу роль при цьому відіграють хімічний склад та структура останніх.

Спираючись на попередні дослідження [19] по визначенню структурних особливостей та фізико-хімічних властивостей поверхні різних видів графітів та процесів взаємодії в системі поліорганосилоксан – графіт [20] було запропоновано різні варіанти композиційних матеріалів: у вигляді покриттів та об’ємних елементів.

Зважаючи на значну різницю в дисперсності вихідних наповнювачів (питома поверхня для ГЛС-1 склала 0,8, а для С-1 – 4,1 м²/г виміряна за повітрепроникністю на приладі Т-3) та вмісту сухого залишку полімеру в лакові (КО-921 – вміст сухого залишку складає 50 мас.%, для КО-85 фм – цей показник лише 20 мас.%) було запропоновано різні способи виготовлення зразків. Технологічна схема виготовлення композиційних матеріалів у вигляді покриттів наведена на рис. 1.

Проведені дослідження електрофізичних властивостей (виміри питомого об’ємного електро-



Рис. 1. Технологічна схема виготовлення композиційних матеріалів у вигляді покриттів

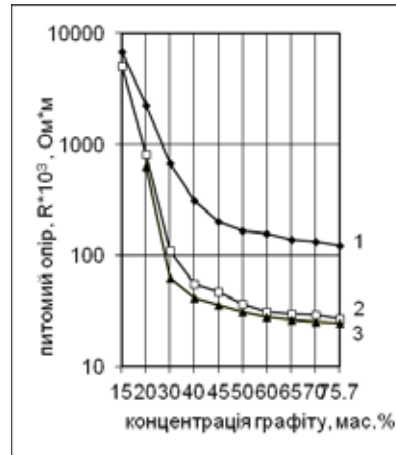
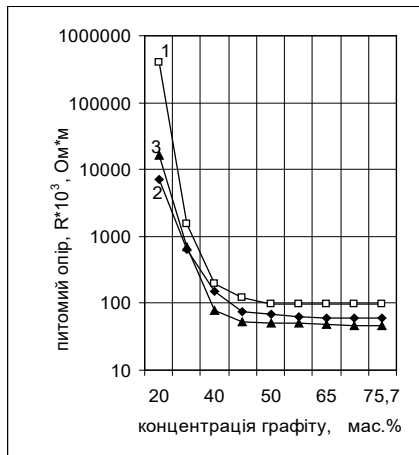


Рис. 2. Залежність питомого електричного об'ємного опору від концентрації графіту в системі: ПМФС+ГЛС-1 (а); ПФС+ГЛС-1 (б): 1 – вихідний матеріал; 2 – після термообробки 1 годину при 250°C; 3 – після старіння на повітрі 3000 годин

опору на постійному струмі двоелектродним та чотирьохзондовим компенсаційним методами) підтвердили теоретичні відомості стосовно перколяційного ефекту в межах більше 30 мас.% наповнювача (рис. 2). При наповненні системи до концентрації 32 мас.% наповнювача спостерігається різке зменшення електричного опору на 3-5 десяткових порядки у вузькому інтервалі концентрацій, що зумовлено утворенням струмопровідних вуглецевих ланцюжків в структурі композиції. Подальше збільшення концентрації наповнювача практично не змінює електричний опір покриттів.

Як видно електричний опір покриттів зменшується з $(250-100) \cdot 10^{-3}$ Ом·м до $(105-80) \cdot 10^{-3}$ Ом·м, та до $(90-70) \cdot 10^{-3}$ Ом·м в інтервалі концентрацій наповнювача 40-75,7 мас.% відповідно після термообробки 1 годину при 250°C, та після старіння на повітрі 3000 годин.

Заміна графіту марки ГЛС-1 на С-1 в системі ПМФС – графіт дозволяє зменшити питомий електричний об'ємний опір покриття ще на один порядок причому його анізотропія несуттєва, і змінюється в межах від 2,0 до 0,9 в інтервалі концентрацій 20-50 мас.%.

Системи ПОС+ГЛС-1 мають від'ємний температурний коефіцієнт опору (ТКО) (рис. 3), але з ростом концентрації наповнювача він збільшується і при вмісті графіту 76,5 мас.% практично досягає нульового значення.

Заміна наповнювача ГЛС-1 на ГЛС-2 дозволяє отримати позитивний ТКО. Додаткове введення ТРГ (1мас.%) зменшує ТКО практично до 0.

Дослідження температурної залежності ТКО в інтервалі до 170 °С (рис. 4), виявило аналогічні

закономірності. Додаткове введення в систему ПМФС – ГЛС-2 1 мас.% ТРГ дозволяє стабілізувати значення ТКО в широкому температурному інтервалі 20-170°C при концентрації графіту 25-35 мас.%.

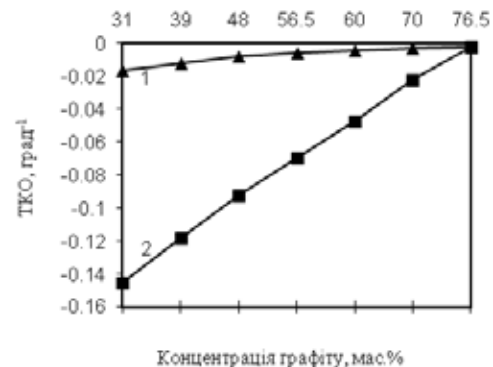


Рис. 3. Залежність температурного коефіцієнта опору від концентрації графіту для систем: 1 – ПМФС+ГЛС-1; 2 – ПФС+ГЛС-1

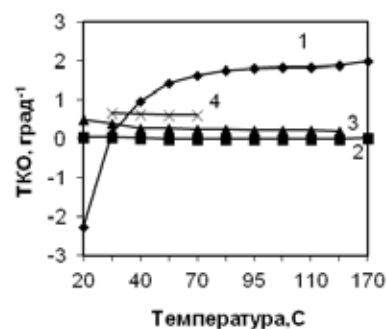


Рис. 4. Залежність ТКО від температури для систем ПМФС+ГЛС-2 з вмістом останнього мас. %: 1 – 30%; 2 – 35%+1%ТРГ; 3 – 30%+1%ТРГ; 4 – 25%+1%ТРГ

Дані системи пройшли випробування в якості тепловиділяючих елементів (виміри максимального тепловиділення з одиниці поверхні по розробленій методиці на спеціально зібраній установці) і встановлено, що теплова потужність з одиниці поверхні складає від 0,16 до 1,026 Вт/см² при температурі поверхні 50-250°C.

Що стосується об'ємних композиційних матеріалів на основі кремнійорганічних зв'язуючих та терморозширеного графіту (ТРГ) рис. 5.

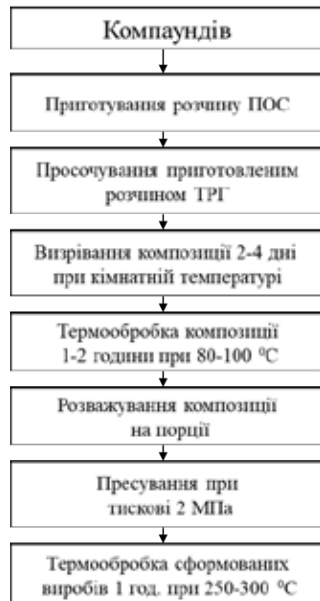


Рис. 5. Технологічна схема виготовлення об'ємних композиційних матеріалів

Електрофізичні характеристики КМ оцінювались по зміні електроопору при кімнатній температурі вздовж (ρ_c) і перпендикулярно (ρ_a) вісі пресування (рис. 6) та визначено параметр анізотропії ρ_c/ρ_a , а також досліджено температурні залежності електроопору перпендикулярно вісі пресування ρ_a .

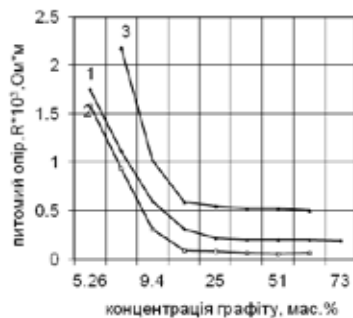


Рис. 6. Залежність питомого електроопору від концентрації ТРГ в системах ПОС-ТРГ: 1 – ПФС-ТРГ, (R_c); 2 – ПМФС-ТРГ, (R_a); 3 – ПМФС-ТРГ, (R_c)

Залежності R_a та R_c від концентрації ТРГ в КМ мають однаковий вигляд. При концентраціях ТРГ від 5 до 15 мас.% електроопір різко зменшується R_a від $\sim 10^{-2}$ Ом·м до $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ Ом·м, R_c від $\sim 1,8 \cdot 10^{-3}$ Ом·м до $\sim 1,7 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Подальше збільшення концентрації ТРГ в КМ супроводжується продовженням зменшення електроопору, який і складає для матеріалу з концентрацією 25 мас.% ТРГ $R_a = 5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, $R_c = 5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Чистий ТРГ відповідної густини має $R_a = 1 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, $R_c = 5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Параметр анізотропії є малим $\sim 2-5$ при концентраціях ТРГ до 15 мас.%, а збільшення вмісту ТРГ в КМ до 50 мас.% супроводжується його зростанням до 15.

Аналіз залежностей електроопору вздовж і перпендикулярно вісі пресування та параметру анізотропії дозволяє виявити основні механізми електропровідності в КМ системи ПОС-ТРГ.

З точки зору теорії перколяції система ПОС-ТРГ подібна до моделі трьохмірної сітки з електропровідними вузлами з частинок ТРГ та блокованими ПОС вузлами. Поблизу порогу протікання, тобто при концентраціях ТРГ, при яких спостерігається різке зменшення електроопору, окремі кластери графіту з'єднуються між собою і утворюється безперервний кластер, що і приводить до різкого зменшення електроопору. При подальшому зростанні концентрації ТРГ зменшується число "тупикових шляхів" в безкінечному кластері, що призводить до незначного зменшення електроопору. Треба відмітити, що дійсний поріг протікання (~ 5) мас.% часток, який виявлено для даної системи ПОС-ТРГ, є значно нижчим, ніж передбачає теорія перколяції $\sim 16\%$.

Визначення теплофізичних властивостей композитів, проводили по оцінці температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) та коефіцієнту теплопровідності.

Оцінка ТКЛР композитів проводилась у напрямку перпендикулярному до орієнтації базисних площин (вздовж вісі c), показала (табл. 1), що збільшення концентрації ПОС призводить до зростання його значення в порівнянні з чистим ТРГ в 10-17 разів

Таблиця 1
ТКЛР композитів ПМФС-ТРГ

Матеріал	Густина, г/см ³	ТКЛР, К ⁻¹
Чистий ТРГ	1,00	$2,3 \cdot 10^{-5}$
ПОС-ТРГ ($C_{тр} = 67,6$ мас.%)	1,1	$2,6 \cdot 10^{-4}$
ПОС-ТРГ ($C_{тр} = 51,0$ мас.%)	1,03	$3,56 \cdot 10^{-4}$
ПОС-ТРГ ($C_{тр} = 25,0$ мас.%)	1,05	$3,9 \cdot 10^{-4}$

На теплопровідність КМ системи ПОС-ТРГ, отриманого методом одноосного пресування сильно впливає анізотропія матеріалу. Тому виміри теплопровідності здійснювались у напрямку перпендикулярному до орієнтації базисних площин (вздовж вісі c). Як показали дослідження вміст ПОС в КМ значно впливає на коефіцієнт теплопровідності. При концентрації ПОС приблизно 40-50 мас.% коефіцієнт теплопровідності значно вищий (майже вдвічі), ніж у чистого ТРГ, аналогічної густини. Композити з вмістом ПОС 75 мас.% характеризуються значенням коефіцієнту теплопровідності близьким до значення в чистому ТРГ. Матеріали, що містять 92-95 мас.% ПОС мають досить низьку теплопровідність – (1-2) Вт/м·К, що втричі нижча за коефіцієнт теплопровідності в чистому ТРГ.

Висновки.

Встановлено, що системи ПОС-графіт мають різке зменшення електроопору на 3-5 десяткових порядки у вузькому інтервалі концентрацій 30-32 мас.%. Подальше збільшення концентрації наповнювача не суттєво змінює його значення. Що стосується систем ПОС-ТРГ то виявлено пер-

коляційний ефект при концентрації наповнювача (~5 мас.%), що значно нижче ніж передбачає теорія перколяції.

В залежності від виду графіту та його концентрації можна змінювати температурний коефіцієнт опору дослідних систем. Так системи ПОС+ГЛС-1 мають від'ємний ТКО, який з ростом концентрації ГЛС-1 в системі зменшується. Заміна графіту марки ГЛС-1 на ГЛС-2 дає змогу одержати позитивні значення цього показника.

Теплова потужність з одиниці поверхні композитів у вигляді покриттів складає від 0,16 до 1,026 Вт/см² при температурі поверхні 50-250°C.

Щодо об'ємних композитів, то відмічено, що при концентрації ПОС приблизно 40-50 мас.% коефіцієнт теплопровідності значно вищий (майже вдвічі), ніж у чистого ТРГ, аналогічної густини. Композити з вмістом ПОС 75 мас.% характеризуються значенням коефіцієнта теплопровідності близьким до значення в чистому ТРГ. Матеріали, що містять 92-95 мас.% ПОС мають досить низьку теплопровідність – (1-2) Вт/м·К, що втричі нижча за коефіцієнт теплопровідності в чистому ТРГ.

Список літератури:

1. Закономірності формування і застосування термостійких струмопровідних силоксанграфітових матеріалів ЛІ Мельник - Автореферат дисертації. Київ, 2009. 22 с.
2. Shen B., Zhai W., Tao M., Ling J., Zheng W. Lightweight, multifunctional polyetherimide/-graphene@Fe₃O₄ composite foams for shielding of electromagnetic pollution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. № 5. P. 11383-11391. Doi: 10.1021/am4036527.
3. Wang M., Zhang K., Dai X.X., Li Y., Guo J., Liu H., Li G.H., Tan Y.J., Zeng J.B., Guo Z. Enhanced electrical conductivity and piezoresistive sensing in multi-wall carbon nanotubes/polydimethylsiloxane nanocomposites via the construction of a self-segregated structure. *Nanoscale*. 2017. №9. P. 11017-11026. Doi: 10.1039/C7NR02322G.
4. Cao M.-S., Wang X.-X., Cao W.-Q., Yuan J. Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites. *J. Mater. Chem. C*. 2015. №3. P. 10017-10022. Doi: 10.1039/C5TC02185E.
5. Geetha S., Kumar K.S., Rao C.R., Vijayan M., Trivedi D.C. EMI Shielding: Methods and Materials—A Review. *J. Appl. Polym. Sci*. 2009. №112. P.2073-2086. Doi: 10.1002/app.29812.
6. Abbas N., Kim H.T. Multi-walled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposites for enhanced electrical conductivity, dielectric properties and efficient electromagnetic interference shielding at low thickness. *Macromol. Res*. 2016. № 24. P.1084-1090. Doi: 10.1007/s13233-016-4152-z.
7. Shen B., Li Y., Zhai W., Zheng W. Compressible Graphene-Coated Polymer Foams with Ultralow Density for Adjustable Electromagnetic Interference (EMI) Shielding. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. №8. P. 8050-8057. Doi: 10.1021/acsami.5b11715.
8. Boyle, A.; Geniès, E.M.; Lapkowski, M. Application of the electronic conducting polymers as sensors: Polyaniline in the solid state for detection of solvent vapours and polypyrrole for detection of biological ions in solutions. *Synth. Met*. 1989. № 28. P. 769-774.
9. Inzelt, G. *Conducting Polymers*; Scholz, F., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008. P. 309.
10. Wu D., Gao X., Sun J., Wu D., Liu Y., Kormakov S., Zheng X., Wu L., Huang Y., Guo Z. Spatial confining forced network assembly for preparation of high-performance conductive polymeric composites. *Compos. Part A*. 2017. №102. P.88-95. Doi: 10.1016/j.compositesa.2017.07.027.
11. Deng H., Lin L., Ji M.A., Zhang S., Yang M., Fu Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Prog. Polym. Sci*. 2014. №39. P.627-655. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.007.
12. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol*. 2009. №69. P.1486-1498. Doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.

13. L. Vovchenko, L. Matzui, O. Yakovenko, V. Oliynyk, T. Len, A. Naumenko, L. Kulikov. Microwave absorption in epoxy composites filled with MoS₂ and carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.* 2022. № 131(3).
14. Дослідження електричних властивостей епоксидного композиту з вуглецевими наповнювачами/ Мельник Л.І.// Технологический аудит и резервы производства, 2017. № 3/1(35). С. 28-33.
15. Мельник Л.І. Полімерні композити на основі поліпропілену та вуглецевих нанотрубок / Л.І. Мельник // Системи розроблення та постановлення продукції на виробництво. Індустрія.. Сучасний напрямок автоматизації та обміну даними у виробничих технологіях: матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції (м. Суми 22-26 травня 2017 р.) Суми: СумДУ, 2017. С. 138-139.
16. O. V. Lozitsky, L. L. Vovchenko, L. Y. Matzui, Y. S. Milovanov, V. V. Garashchenko. Electrical properties of epoxy composites with carbon nanotubes, mixed with TiO₂ or Fe particles. *Applied Nanoscience* 2021. № 11. P.1827-1837. Doi:10.1007/s13204-021-01838-z2
17. Xie P., Sun K., Wang Z., Liu Y., Fan R., Zhang Z., Schumacher G. Negative permittivity adjusted by SiO₂-coated metallic particles in percolative composites. *J. Alloys Compd.* 2017. № 725. P. 1259-1263. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.248.
18. Cheng C., Fan R., Ren Y., Ding T., Qian L., Guo J., Li X., An L., Lei Y., Yin Y., et al. Radio frequency negative permittivity in random carbon nanotubes/alumina nanocomposites. *Nanoscale.* 2017. № 9. P.5779-5787. Doi: 10.1039/C7NR01516J.
19. Структура і фізико-хімічні властивості природних та терморозширених графітів / Л.І. Мельник, Р.П. Волинець, Д.О. Будя // Наукові вісті національного технічного університету України "КПІ". 2010. № 6. С. 141-146.
20. Особливості процесів взаємодії в системі поліорганосилоксан–графіт / ВА Свідерський, ЛІ Мельник, АД Петухов // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. 2007. № 4(36). С. 36-41.

Melnyk L.I. ASPECTS OF MANUFACTURING OF CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES

This article considers the issue of creating heat-resistant siloxane-graphite electrically conductive composite materials with adjustable electrical properties. Such materials can be used as heaters in rooms for various purposes, for heating shoes, as a means against the formation of icicles on the roofs of buildings. the results of the creation and research of heat-resistant conductive systems polyorganosiloxane-graphite, and polyorganosiloxane – thermally expanded graphite (POS – TRG). The technological schemes for the production of composite materials based on these systems in the form of coatings and volumetric composites within a wide range of variations of the conductive filler are proposed. The scheme includes a combination of the following operations: mechanical activation of compositions, bringing them to a certain concentration, applying and forming a coating under normal conditions, and their subsequent heat treatment. In the production of bulk samples, the following steps must be performed: impregnation of TRH with a POS solution, aging and heat treatment of the composition, forming the workpiece by pressing and subsequent heat treatment of the composites. Percolation thresholds are set for these systems. It is within the range of approximately 30-35 wt.% of graphite for polyorganosiloxane-graphite systems, regardless of the type of organosilicon binder. The electrical resistance sharply decreases in the case of volumetric composites based on the POS-TRH system at concentrations of TRH from 5 to 15 wt.%. It should be noted that at TRH concentrations up to 15 wt.%, the anisotropy of the electrical properties is insignificant. The temperature coefficient of resistance for coatings and the possibility of its adjustment due to the grade of graphite, the concentration of the filler and the introduction of special additives have been determined. The coefficient of thermal conductivity has been established for bulk composites and staleness in place of the caustic. The thermal attenuation of a single surface coating was determined, which became 0.16 to 1.026 W/sm² at a surface temperature of 50-250°C.

Key words: *strum conductivity, graphite, TRG, percolation effect, percolation threshold, thermal imaging, polyorganosiloxane.*