

С.Л. Рево, Ф.В. Лозовий, К.О. Іваненко, Т.Г. Авраменко

## Вплив умов формування композиційних сумішей полімер-вуглець на їх електроопір

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01601, МСП, Україна, revo@univ.kiev.ua*

Розглянуто зміни морфології частинок порошків термічно розширеного графіту та фторопласту 3 при їх змішуванні та пресуванні утворених з них композиційних сумішей. Проаналізовано вплив розглянутих змін на електроопір сумішей і його анізотропію в напрямках вздовж та впоперек напрямку пресування. Показано, що метод електроопору дає змогу аналізувати поведінку електропровідних кластерів в композиціях, подібних розглянутій, та оптимізувати процеси їх формування.

Ключові слова: термічно розширений графіт, фторопласт 3, електроопір, композиційні матеріали.

*Стаття поступила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 15.09.2010.*

### Вступ

Серед матеріалів електротехнічного призначення важливе місце займають полімерні композиційні матеріали (ПКМ) з достатньо високою електропровідністю. Такі матеріали можна застосовувати у багатьох галузях техніки, медицини, сільського господарства тощо. З них можна виготовляти елементи електронагрівальних пристроїв, екрани радіоелектронної апаратури, тензодатчики, електрофільтри та інші вироби. Переваги виробів з електропровідних ПКМ порівняно з виробами, виготовленими, наприклад, з металевих або керамічних електропровідних композицій полягають у високій корозійній стійкості, низькій питомій вазі, легкій оброблюваності, еластичності та стійкості до втоми. Ці матеріали мають невисоку собівартість і доступність, тому у ряді випадків можуть замінити кольорові метали. Крім того, нагрівачі з ПКМ забезпечують рівномірний поверхневий розподіл виділення тепла. Завдяки цьому в об'єктах, які нагріваються, не виникає небажаних перепадів температури, термонапружень і інших негативних явищ, які приводять до їхнього передчасного руйнування.

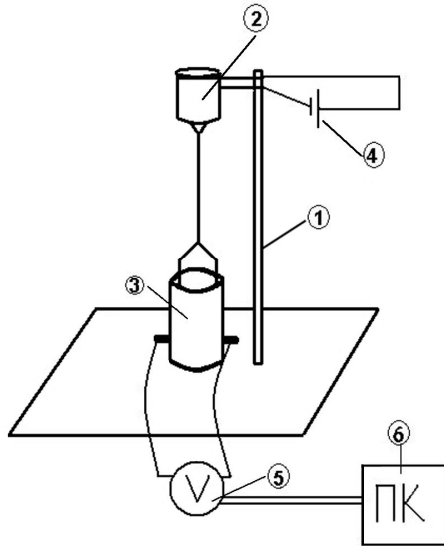
Як електропровідний наповнювач у ПКМ використовують природний графіт, сажу, порошки металів. Концентрацію наповнювача, який уводять до ПКМ, визначають у відповідності до мети його створення і виходячи з характеристик електропровідного компонента. При цьому, важливим тут є не тільки його питома електропровідність, а й здатність до утворення в матриці ПКМ неперервного кластеру. Це обумовлено

тим, що поріг перколяції ( $C_C$ ) для наповнювача, частинки якого мають мікронні розміри, достатньо високий –  $C_C \approx 37$  об.% [1], і тільки введення значної (вищої за поріг перколяції) його об'ємної частки в матрицю забезпечує електропровідність ПКМ. В той же час це погіршує, як правило, деякі його механічні характеристики. Поріг перколяції композиційного матеріалу з нанорозмірним наповнювачем не перевищує  $C_C = 6$  об.% [2]. Така його концентрація та нанорозмірність меншою мірою впливають на зміну механічних характеристик матеріалу, а можуть, навіть, їх підвищувати, наприклад, модуль ПКМ [3].

Як було встановлено раніше [1], величина порогу перколяції для ПКМ залежить від розміру частинок електропровідного компонента. Крім того, на величину  $C_C$  впливає морфологія компонент, спосіб їх підготовки до компактування та спікання тощо. У випадку виготовлення ПКМ з компонент у вигляді порошкових сумішей важливим є рівномірність їхнього змішування, тиск та температура компактування, швидкість охолодження. При цьому, нерівномірність розподілу електропровідних частинок в об'ємі матриці ПКМ, навіть при точному визначенні об'ємної частки компонент, може приводити до суттєвої розбіжності їх порогів перколяції. Тому метою даної роботи було встановлення закономірностей утворення умовно нескінчених електропровідних кластерів у композиційних сумішах з фторопласту (ФП) та термічно розширеного графіту (ТРГ) при їхньому змішуванні та компактуванні.

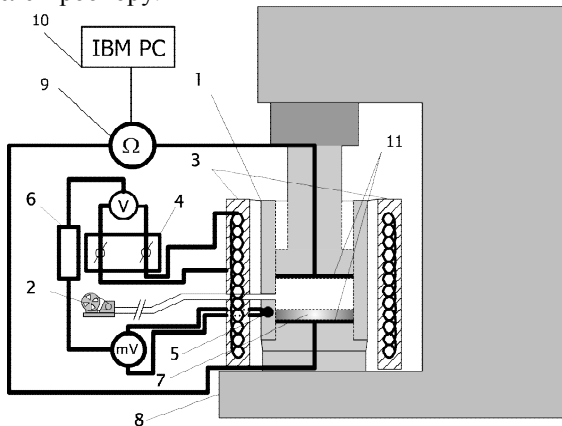
## I. Методика експерименту

Електроопір порошкових сумішей вимірювали на пристроях, функціональні схеми яких зображені на рис. 1 та рис. 2. На рис. 1 надана схема пристрою для



1 – штатив; 2 – міксер; 3 – комірка; 4 – блок живлення з регулюванням швидкості обертання ротора міксера; 5 – цифровий вольтметр; 6 – персональний комп'ютер.

**Рис. 1.** Функціональна схема пристрою для перемішування порошкових компонентів композиційних матеріалів і вимірювання їхнього електроопору.



1 – пресформа; 2 – форвакуумний насос; 3 – піч; 4 – джерело струму; 5 – термопара; 6 – зворотний зв'язок; 7 – зразок; 8 – гідравлічний прес; 9 – мультиметр; 10 – ПК для реєстрації даних.

**Рис. 2.** Функціональна схема пристрою для пресування порошкових сумішей і вимірювання їх електроопору.

вимірювання електроопору порошкових сумішей компонент електропровідних ПКМ під час перемішування, а на рис. 2 – схема пристрою для вимірювання електроопору вказаних сумішей при пресуванні.

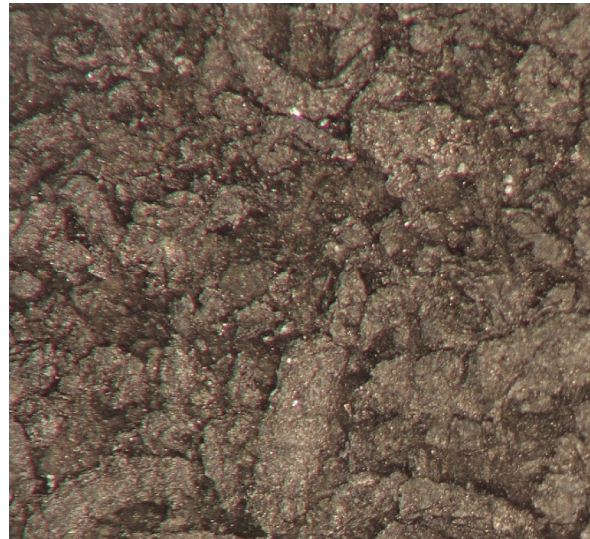
Структуру сумішей (розподіл частинок порошоків

компонентів) вивчали на оптичному мікроскопі «Neophot-2».

Для виготовлення композиційних сумішей використовували порошки ФП марки ВЗ та ТРГ з насипною вагою порядку  $15 \text{ кг/м}^3$  та питомою поверхнею  $\approx 5 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ . У структурі ТРГ, як показали попередні дослідження [3], існують нанорозмірні протяжні формування з ефективними діаметрами (1...100) нм, що визначає його високу здатність до утворення нескінчених кластерів у ПКМ.



а



б



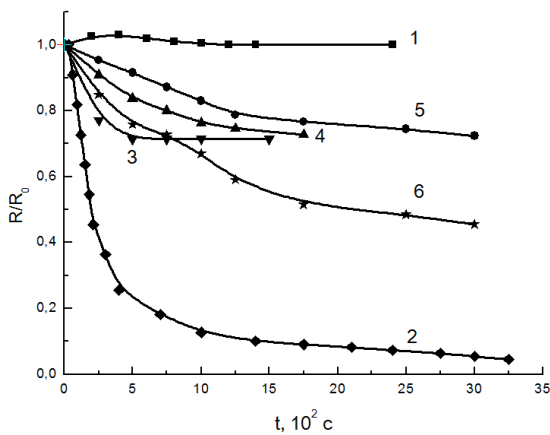
в

**Рис. 3.** Мікроструктура суміші порошоків ФП та ТРГ до (а) та після (б,в) пресування при тиску  $P \text{ (МПа)} = 15 \text{ (б)}, 40 \text{ (в)}$  і спікання при температурі  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$  (x500).

## II. Результати експериментів та їх обговорення

Частинки ТРГ (рис.3, а) мають черв'якоподібну форму. Їх мікроструктура являє собою паралельно орієнтовані площини, віддалі між якими становить від 10 нм до 10 мкм [4], а розміри наноструктурних фрагментів, які можна розділити, лежать в межах від одиниць до сотень нанометрів [5]. На поверхні частинок ТРГ можна бачити вкраплення біленьких частинок ФП (рис. 3 а, 3 б). Форма їх кулько-подібна, діаметр не перевищує декілька мікрон. Після пресування та спікання черв'якоподібні частинки ТРГ розшаровуються і більш-менш рівномірно розподіляються в матриці ФП. При цьому, за рахунок структурних особливостей ТРГ, ПКМ набуває деякої макрошаруватості з розташуванням шарів перпендикулярно напрямку пресування зразків (рис.3 в). Крім того, помітно утворення графітових ланцюжків, розташованих у поперечному до границь шарів напрямку. В цілому, як показали дослідження, будова кластерів з графіту в ПКМ ФП-ТРГ залежить як від концентрації ТРГ, так і від умов одержання композицій.

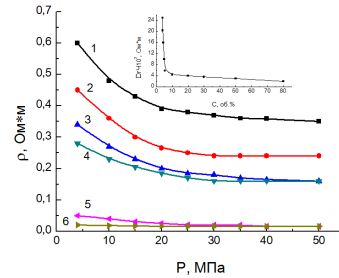
Результати дослідження змін нормованого електроопору ( $R/R_0$ ) комірки з сумішами порошоків ФП з ТРГ та окремо взятих порошоків ФП та ТРГ під час змішування надані на рис. 4.



**Рис. 4.** Залежності змін нормованого електроопору ( $R/R_0$ ) комірки з порошком ФП (1), ТРГ (2) та сумішами порошоків ФП з ТРГ для концентрацій ТРГ у сумішах  $C(\text{об.}\%) = 30$  (3), 40 (4), 70 (5), 90 (6) від часу перемішування.

Як видно з наведених на цьому рисунку залежностей, можливі зміни морфології частинок ФП при перемішуванні практично не впливають на величину електроопору, заповненої ними комірки (кр.1 рис.4). В той же час, перемішування порошку ТРГ (кр.2 рис.4) та композиційних сумішей ФП і ТРГ кр. 3-6 рис.4, з різною концентрацією графіту, вже на протязі перших хвилин, призводить до суттєвого зменшення величини  $R$ . Оскільки під час такого перемішування в перші ж хвилини обробки змінюється морфологія частинок ТРГ і, відповідно,

суттєво збільшується його насипна вага – з 15 до 50  $\text{кг}/\text{м}^3$ , то, безумовно, це і служить причиною зменшення величини  $R$ . Крім того, на основі порівняння залежностей, зображених на рис.4 (кр.3-6) можна констатувати, що зі збільшенням концентрації електропровідного компонента в

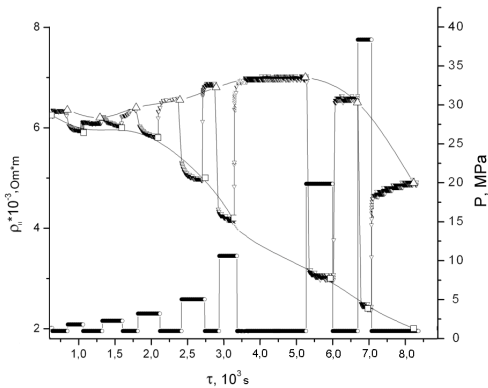


**Рис. 5.** Залежності питомого електроопору комірки з сумішшю порошоків ФП та ТРГ від ступеню стиснення для різних концентрацій ТРГ  $C(\text{об.}\%) = 3,9$  (1); 4,0 (2); 4,5 (3); 5,0 (4); 10,0 (5); 20 (6). Вставка. Залежність зміни питомого електроопору комірки з сумішшю порошоків ФП та ТРГ при стисненні до 50 МПа від об'ємної концентрації графіту в суміші.

сумішах, час стабілізації їхнього електроопору збільшується, що треба враховувати при розробці технології виготовлення ПКМ, аналогічних розглядуваним.

Результати дослідження впливу стиснення порошкових композиційних сумішей на їхній питомий електроопір у напрямку пресування ( $\rho_{||}$ ) надані на рис. 5. З наведених на цьому рисунку залежностей можна бачити, що  $\rho_{||}$  сумішей зі збільшенням ступеню стиснення зменшується. Динаміка такого зменшення залежить від концентрації ТРГ у сумішах і найбільш суттєво проявляється для  $C$ , близьких до порогу перколяції (вставка на рис. 5). Крім того, електроопір стиснутих композиційних сумішей виявляється закономірно тим меншим, чим більша концентрація ТРГ у сумішах. Раніше було встановлено [6], що для спресованих у діапазоні густин  $d = (0,4 \dots 0,7) \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$  зразків ТРГ питомий електроопір у напрямку пресування був тим більшим, чим більша була їх густина. Для зразків, густина яких наближалась до максимально можливої  $d = (2 \dots 2,2) \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$  питомий електроопір знов дещо зменшувався і мав величину, яка відповідала зразкам з  $d = 0,7 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Зважаючи на це цікаво було проаналізувати процеси структурної релаксації та відповідних змін електроопору комірки зі стиснутим ТРГ після зняття заданого навантаження. Результати такого експерименту наведені на рис. 6. Характерною особливістю наведених на цьому рисунку залежностей є те, що як і при рівномірному стисненні порошоків (рис.5) циклічне їх стиснення приводить до зменшення електричного опору стиснених зразків і до певного його збільшення при структурній

релаксації, що в кожному випадку відповідає своєму ступеню стискання. В напрямку, перпендикулярному до напрямку стискання залежність величини питомого електроопору ( $\rho_{\perp}$ ) для ТРГ від густини зразків при тиску  $P = 0,8$  МПа має особливість (рис.7) у вигляді максимуму. Для сумішей ТРГ+ФП подібний максимум також був виявлений. На аналогічних залежностях  $\rho = f(P, d)$  вздовж напрямку



**Рис. 6.** Зміни питомого електроопору в напрямку стискання композиційних сумішей порошоків ФП та ТРГ при їх циклічному східчастому навантаженні. Концентрація ТРГ  $C = 5,5$  об. %.

стискання таких особливостей не спостерігали.

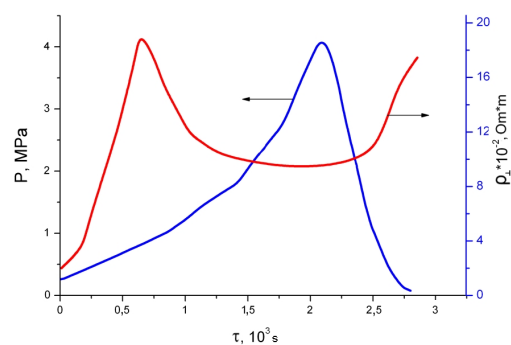
Результати дослідження мікроструктури ТРГ вказують на те, що він складається з мікрочастин, структура яких аналогічна структурі природного графіту. Кожний мікрочастин складається з декількох графітових шарів. Електроопір вздовж шарів малий (до  $10^{-6}$  Ом-м), а перпендикулярно шарам — великий. Відношення цих електроопорів для природного графіту складає  $\sim 10^4$ , для штучного піролітичного  $\sim 10^3$ . При густині ТРГ  $(0,2 \dots 0,3) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, тобто при його пресуванні до  $P \leq 1$  МПа анізотропії електроопору практично не спостерігали. Тобто, електроопір такого матеріалу як перпендикулярно, так і вздовж напрямку пресування має однакові значення  $\sim (4 \dots 6) \cdot 10^{-3}$  Ом-м. При збільшенні густини зразків, тобто при збільшенні тиску пресування, значення електроопору  $\rho_{\parallel}$  і  $\rho_{\perp}$  починають розрізнятися.

В цілому, опір сформованих із порошку ТРГ зразків складається з опору матеріалу (графіту) з урахуванням хаотичного чи впорядкованого розташування його черв'якоподібних частинок та їх складових і опору різноманітних границь поділу. При незначних ( $P < 0,5$  МПа) тисках - це, в основному, границі між поверхнями черв'якоподібних частинок та пори; при  $P > 0,5$  МПа це вже границі між площинами розшарованих частинок (лінзоподібних лусочок) і при тисках, що приводять до руйнування лусочок ( $P > 40 \dots 50$  МПа) це ще й границі утвореної мікросферикулової структури.

Таким чином, наведені результати досліджень характеризують безумовно структурні зміни, що відбуваються в електропровідному кластері ПКМ і

зміни морфології та дефектності структури його частинок при пресуванні зразків. При цьому, на основі аналізу наведених на рис.5-7 залежностей можна стверджувати, що за допомогою методу електроопору з'являється можливість контролювати кінетику процесу пресування композиційних сумішей, характер і величину пружної післядії вуглецевого компонента в розглядуваних ПКМ.

Відмітимо, що зразки з ТРГ, які мають різну густину (стиснені до різних  $P$ ) чинять різний опір до стиснення і по різному після стиснення релаксують. На початкових стадіях стиснення (до  $P = 0,5$  МПа) відбувається ущільнення каркасу структури і зменшення його поруватості. Більшість черв'якоподібних частинок ТРГ, при цьому ще не зруйновано. Завдяки цьому, в формуванні електроопору (в розсіянні носіїв струму) беруть участь як границі поділу між цими частинками, так і несприятливо орієнтовані до напрямку вимірювання кристалографічні площини графіту. Після збільшення напруження при стисненні ТРГ  $P > 0,5$  МПа черв'якоподібні частинки починають розшаровуватись на лусочки. Лусочки шикуються перпендикулярно напрямку стиснення, матеріал ущільнюється, що в цілому, сприяє зменшенню його електроопору. При досягненні густини матеріалу  $d = 1,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> стиснення зразків супроводжується пружно-пластичною деформацією елементів його структури. При цьому, енергія деформування, яка розсіюється, складає значну частину від енергії, яка витрачається на деформацію матеріалу. Збільшуються внутрішні напруження, густина дефектів структури. При досягненні критичного рівня внутрішніх напружень елементи структури вже не працюють як пружно-пластичні - тут починаються процеси локального та загального



**Рис. 7.** Зміни питомого електроопору перпендикулярно до напрямку стискання при навантаженні та розвантаженні композиційних сумішей порошоків ФП та ТРГ. Концентрація ТРГ  $C = 5,5$  об. %.

руйнування частинок. Деформування набуває переважно пластичного характеру. Тому, для виготовлення виробів із сумішей ТРГ + ФП треба враховувати виявлені особливості їх структурних змін при змішуванні та пресуванні й обирати оптимальні режими.

**Рево С.Л.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач науково-дослідної лабораторії;  
**Лозовий Ф.В.** – аспірант;  
**Іваненко К.О.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Авраменко Т.Г.** – студентка.

- [1] С.Л. Рево, Д.Ю. Караман, І.П.Шевченко, К.О.Іваненко, Ю.І. Семенцов. Електроопір та термо-ЕРС композиційного матеріалу фторопласт-терморозширений графіт // *Наукові записки НПУ ім.М.П. Драгоманова. Серія фіз.-мат. науки*, (3), сс.169-174 (2002).
- [2] С.Л. Рево, К.О. Іваненко, М.М. Дашевський, І.П. Шевченко. Перколяційні явища в композиційному матеріалі фторопласт-графіт // *Вісник Київського університету. Серія фіз.-мат.наук*, (3), сс.427-429 (2002).
- [3] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, М. 672 с. (2000).
- [4] G.H. Chen, D.I. Wu, W.G. Weng, W.H. Yan. Dispersion of graphite nanosheets in a polymermatrix and the conducting property of the nanocomposites // *Polimer engineering and science*, **41**(12), pp.2148-2154 (2001).
- [5] Г.И. Довбешко, В.С. Копань, С.Л. Рево, М.М. Нищенко, Г.П. Приходько, М.Л. Пятковский, Ю.И. Семенцов, М. Вестермаер. Наноструктура терморасширенного графита // *Металлофизика и новейшие технологии*, **27**(3), сс.1001-1010 (2005).
- [6] Л.Ю. Мацуй, І.В. Овсієнко, С.Л. Рево, К.О. Іваненко, Г.П. Гриневич. Дослідження електроопору терморозширеного графіту, модифікованого Ni, NiFe, Co і Fe // *Наукові записки НПУ ім.Драгоманова. Фізика*, (2), сс. 89-94 (2001).

S.L. Revo, F.V. Lozovy, K.O. Ivanenko, T.G. Avramenko

## **Influence of the Formation Conditions on the Resistivity of Polymer-Carbon Composite Mixtures**

*Taras Shevchenko national university,  
Volodymyrska str., 64, Kyiv, 01601, Ukraine, [revo@univ.kiev.ua](mailto:revo@univ.kiev.ua)*

The variation of particles' morphology of thermally exfoliated graphite and fluoroplastic-3 powders upon mixing and compacting of the derived composite mixtures was considered. The influence of these variations on mixtures' resistivity longitudinally and transversally to pressure direction was analyzed. The resistometry was shown to be effective method allows analyzing the behavior of conductive clusters in similar composites and optimizing their fabrication.

**Key words:** Thermally exfoliated graphite, trifluorochloroethylene, resistivity, composites.