

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ ТЕРМИЧЕСКИ РАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ ЕГО С ФТОРОПЛАСТОМ

TERMIŠKAI IŠPLĖSTO GRAFITO DALELIŲ DISPERSIŠKUMO ĮTAKA
GRAFITO IR FTOROPLASTO MIŠINIŲ ELEKTRINEI VARŽAI

С. Л. Рево, Т. Г. Авраменко, Е. А. Иваненко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Проспект академика Глушкова 2, Голосиивський район, Киев-03022, Украина
E-mail: s_revo@i.ua

Получено 2013-03-21, вручено в печать 2013-06-12

В работе представлены результаты исследований электрофизических характеристик порошковых смесей фторопласт-термически расширенный графит (ТРГ). Проанализировано влияние дисперсности и морфологии частиц ТРГ на величину удельного электросопротивления композиционных систем, его анизотропию и механизмы образования в этих системах бесконечных электропроводных кластеров.

Введение

Создание композиционных материалов на базе полимеров дает возможность удешевить полученный материал и придать ему заранее заданный комплекс физико-механических характеристик, который определяется рядом параметров. Важнейшими из них являются следующие: вид, морфология и концентрация компонентов в композиции. При использовании для создания композиций полимерных матриц и электропроводящих наполнителей, при условии, что концентрация наполнителя превышает порог перколяции, материал становится электропроводным. Такие полимерные композиционные материалы (ПКМ) являются перспективными для использования в различных отраслях техники. Им присущ широкий спектр свойств, полезных для изготовления чувствительных электродов [1], датчиков, фиксирующих наличие паров химических веществ [2], электрических нагревательных элементов [3], изделий для защиты от радиационного излучения и электронного смога, а также контроллеров давления, температуры, тензометрических датчиков [4] и т.п.

Проводимость ПКМ с содержанием дисперсного электропроводящего наполнителя зависит от многих факторов. Таких как размер и форма частиц

наполнителя, его пространственного распределения в полимерной матрице, характера взаимодействия между поверхностями наполнителя и матрицы, контактного сопротивления между соседними частицами и т.д.[5]. Так, для систем с проводящими частицами сферической формы порог перколяции (C_c) составляет ~34 об. % [6]. Для наполнителей с иглоподобными частицами он значительно меньше. Для углеродных нанотрубок $C_c = (3.9...4)$ об.% [7].

Следовательно, указанные факторы определяют условия формирования проводящего кластера в полимерной структуре, а уточнение роли указанных факторов позволяет выбирать подходящий метод обработки частиц для получения новых ПКМ с улучшенными электрическими характеристиками. Поэтому задачей работы было установление физических закономерностей образования проводящих кластеров в порошковых смесях из фторопласта (ФП) и термически расширенного графита (ТРГ) при их компактировании.

Методика эксперимента

Для изготовления композиционных смесей использовали порошки фторопласта марки ЗВ и термически расширенного графита разной дисперсности.

Средний размер поперечного сечения частиц фторопласта составлял несколько микрон, плотность ФП при расчетах брали равной $d = 2,23$ г/см³. Для графита $d = 2$ г/см³, а удельная поверхность ТРГ составляла ~ 50 м²/г [9]. Разную дисперсность графитового компонента смесей получали путем механического дробления частиц ТРГ с дальнейшим их сепарированием на фракции с размером частиц от 40 до 260 мкм с помощью сит разной зернистости. Значение насыпного веса (D) полученных порошков различной дисперсности, представленные на гистограмме (рис. 1). Размер поперечного сечения частиц ТРГ (s) равен 40, 80, 130, 180, 260 микрометров.

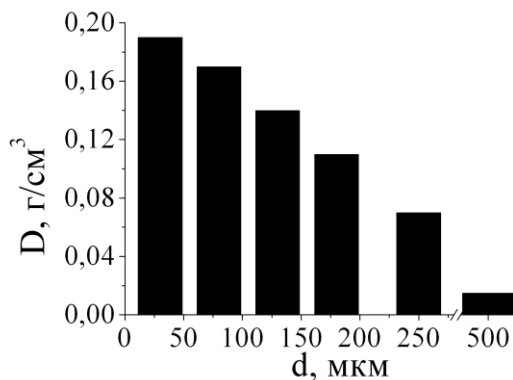


Рис. 1. Зависимость насыпного веса порошка ТРГ от дисперсности его частиц
2 pav. Termiškai išplėsto grafito (TIG) dalelių dispersijos įtaka supiltinei masei

Для получения композиционных смесей порошки ФП и ТРГ тщательно перемешивали в ротационном миксере. В полученных смесях концентрацию ТРГ варьировали в пределах от 5 до 20 об. %.

Удельное электросопротивление ячейки с выбранной смесью при прессовании измеряли с помощью устройства, функциональная схема которого изображена на рис. 2. Для измерений порцию смеси размещали в цилиндрической ячейке (прессформе) (8), медные пуансоны которой, исполняя роль электродов, обеспечивали хороший контакт между порошком и электродами. Изменяя давление в диапазоне от 0 до 45 МПа, фиксировали изменение электросопротивления.

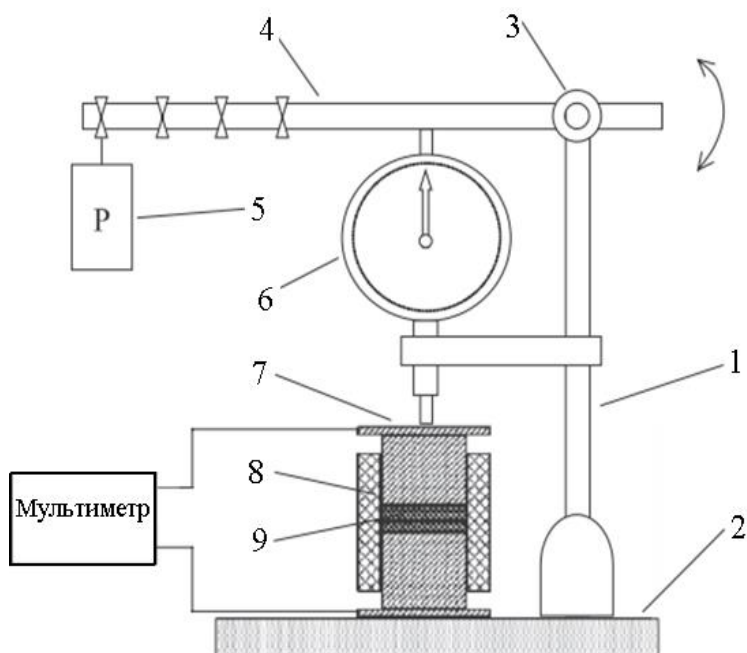


Рис. 2. Функциональная схема устройства для измерения электросопротивления порошковых смесей при их прессовании: 1 - штатив, 2 - массивная подставка, 3 - шарнир, 4 - штанга, 5 - система нагрузки, 6 - датчик сжатия, 7 - электроды, 8 - электрически изолированная цилиндрическая ячейка-прессформа, 9 - исследуемый образец

2 pav. Įrenginio miltelinių mišinių elektrinei varžai matuoti juos presuojant funkcinė schema: 1 – stovas, 2 – masyvus pagrindas, 3 – šarnyras, 4 – svirtis, 5 – apkrovos sistema, 6 – spaudimo jutiklis, 7 – elektrodai, 8 – elektriškai izoliuota presforma, 9 – bandinys

Для измерения прочности скомпактированных смесей использовали другое устройство, схематическое изображение которого представлено на рис. 3.

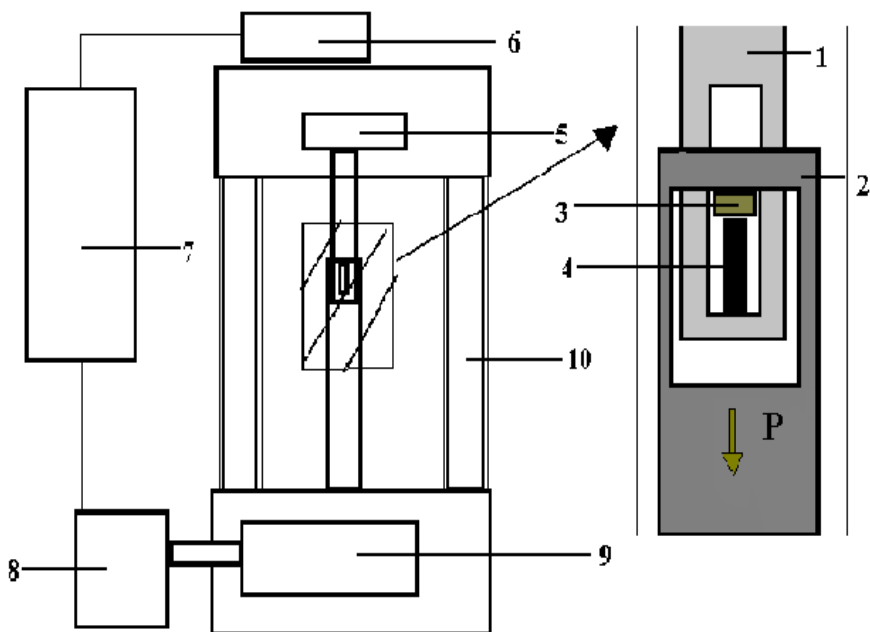


Рис. 3. Блок-схема экспериментального устройства для измерения прочности скомпактированных порошков: 1 - верхняя станина, 2 - нижняя станина, 3 - зажим для закрепления образца, 4 - исследуемый образец, 5 - тензодатчик, 6 - усилитель, 7 - компьютер, 8 - электродвигатель, 9 - редуктор, 10 – нагружающие консоли

3 pav. Supresuotų miltelių stiprumo matavimo eksperimentinio įrenginio blok-schema: 1 – viršutinis korpusas, 2 – apatinis korpusas, 3 – bandinio spraudiklis, 4 – bandinys, 5 – varžinis jutiklis, 6 – stiprintuvas, 7 – kompiuteris, 8 – elektrinis variklis, 9 – reduktorius, 10 – apkrovimo konsolės

Значение давления определяли с помощью тензодатчика 5, скорость сжатия задавали с помощью компьютера 7 и системы нагружения (8-10).

Экспериментальные результаты

Структуру порошковых смесей фторопласт - термически расширенный графит изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6490.

Частицы ТРГ (рис. 4а) имеют червякообразную форму. Их микроструктуру можно представить как параллельно ориентированные плоскости, расстояние между которыми составляет от 10 нм до 10 мкм, а размеры разделяемых наноструктурных фрагментов лежат в пределах от единиц до сотен нанометров. После диспергирования ТРГ, происходит фрагментация его червякообразных частиц и изменяется их морфология (рис. 4б). При этом, как было отмечено выше, насыпной вес порошка изменяется от $0,015 \text{ г/см}^3$ при размере частиц 500 мкм до $0,19 \text{ г/см}^3$ при размере частиц 40 мкм (рис. 1).

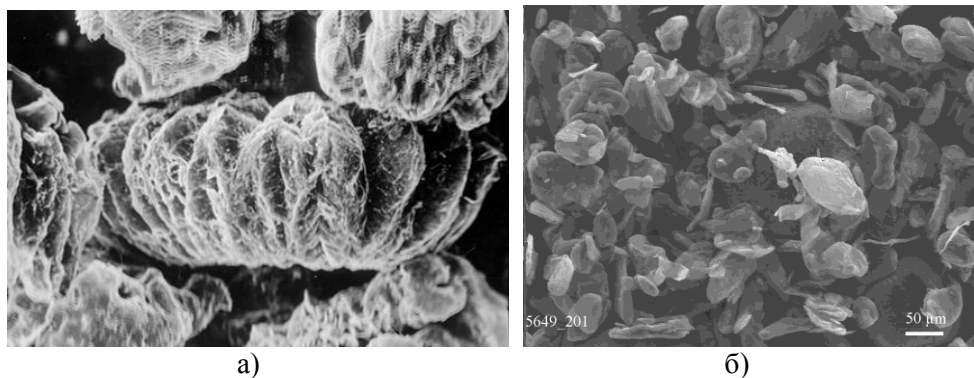


Рис. 4. Микроструктура ТРГ а) – исходного, б) - диспергированного до размера поперечного сечения частиц - $S = 40$ мкм

4 pav. Termiškai išplėsto grafito mikrostruktūra: a) pradinė struktūra, b) disperguoto iki $S = 40$ μm skersmens

При компактировании происходит сдвиговая деформация частиц ТРГ, которые распадаются на чешуйки, плоскости которых ориентируются поперек направления прессования, создавая анизотропию структуры.

Изображение скомпактированных смесей ФП и ТРГ вдоль и поперек направления сжатия приведены, соответственно, на рис. 5а. и 5б.

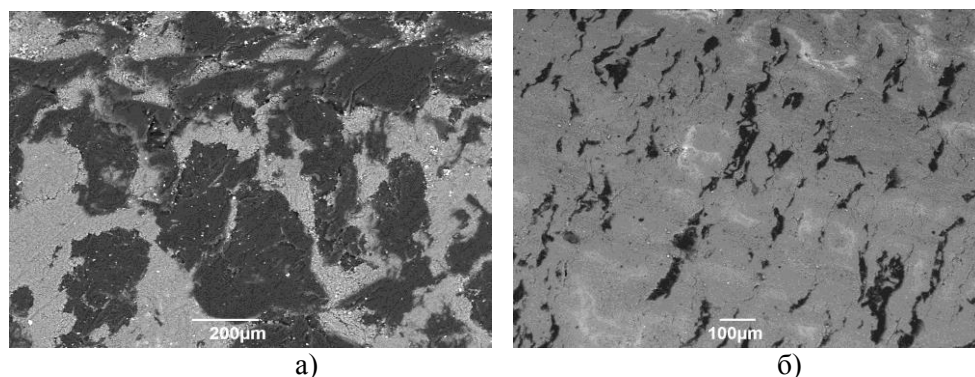


Рис. 5. Микроструктура образцов: смесь порошков ФП-ТРГ со средним размером частиц 260 мкм и концентрацией ТРГ 20 % тўгю, скомпактированных под давлением 45 МПа: а) в направлении прессования, б) перпендикулярно направлению прессования

4 pav. Miltelių mišinio mikrostruktūra. Grafito ir fluoroplasto miltelių vidutinis skersmuo 260 μm , grafito koncentracija 20 %, supresuota 45 МPa slėgiu: а) presavimo kryptimi, б) statmenai presavimo kryptiai

После смешивания порошков ФП и ТРГ и их прессования червякообразные частицы графита более-менее равномерно распределяются в матрице ФП. При этом за счет структурных особенностей термически расширенного графита, композиция приобретает определенную макрослоистость с распо-

ложением слоев перпендикулярно направлению прессования образцов. Кроме того, как видно из рис. 5б, в композиции образуются графитовые цепочки, расположенные в направлении поперечном к границам слоев. Как показали исследования, структура кластеров из графита в смесях ФП-ТРГ зависит как от концентрации ТРГ, так и от его дисперсности. Изменение электросопротивления указанных материалов при прессовании, а также их перколяционные характеристики при сжатии определяются морфологией, дисперсностью, концентрацией ТРГ в смесях и, безусловно, степенью сжатия.

На рис. 6 представлены зависимости изменения разницы электросопротивления ячейки с исходным и диспергированным ТРГ, спрессованным до плотности $1,8 \text{ г/см}^3$, измеренного в двух взаимно перпендикулярных к направлению сжатия направлениях от дисперсности частиц. Видно, что с увеличением дисперсности и приближением морфологии частиц к равноосной анизотропия сжатого ТРГ уменьшается на $\sim 30\%$. Характерно, что основные изменения анизотропии происходят в диапазоне увеличения плотности порошка при сжатии до величины $\sim (0,3 \dots 0,4) \text{ г/см}^3$, где удельное электросопротивление ячейки с порошком изменяется практически на порядок.

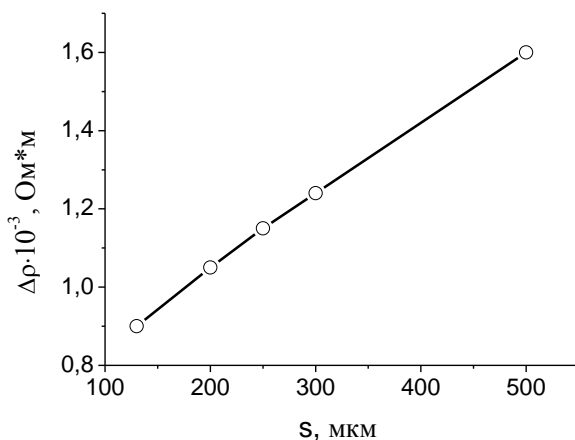


Рис. 6. Зависимость разницы удельного электросопротивления вдоль и поперек оси прессования образцов ТРГ от его дисперсности

6 pav. Terminiškai išplėsto grafito dispersiškumo įtaka lyginamosios elektrinės varžos skirtumui išilgai ir skersai bandinių presavimo ašies

Для порошковых смесей ФП-ТРГ с различными концентрацией (С) и дисперсностью ТРГ зависимости удельного электросопротивления ячейки (ρ), измеренного в направлении прессования, от приложенной к смеси нагрузки приведены на рис. 7. Из приведенных зависимостей видно, что с увеличением степени сжатия величина ρ уменьшается, а степень уменьшения зависит от концентрации ТРГ в смесях. Так, большие значения ρ фиксировали для меньшей объемной концентрации ТРГ в смесях. Если, например, для смесей ФП и ТРГ (с дисперсностью частиц ТРГ 260 мкм) удельное электросопротивление уменьшается почти на 5 порядков при сжатии до $P = 45 \text{ МПа}$,

то для смесей с $C = 20$ об. % ТРГ, это уменьшение не превышает двух порядков, а при $C = 5$ об. % составляет около $0,158 \text{ Ом*м}$. При увеличении C и P , материал уплотняется, средний размер электропроводящих кластеров при их объединении увеличивается, изолированные кластеры объединяются в так называемый «бесконечный» кластер, проходящий через всю композиционную смесь. Возникает канал проводимости. Дальнейшее увеличение как C так и P приводит к росту бесконечного кластера в объеме образца, удельное электросопротивление ячейки со смесью уменьшается. С уменьшением размеров частиц ТРГ, их способность создавать кластерные структуры уменьшается. Так, порошковые смеси ФП - ТРГ с дисперсностью ТРГ 80 мкм и концентрациями $C \leq 10$ об. % ведут себя как диэлектрики, в то время как для смесей с дисперсностью ТРГ $S = 260 \text{ мкм}$ электропроводность в системе возникает для $C = 5$ об.% при давлениях больших, чем 10 МПа и для $C = 10$ об.% при давлениях больших, чем 5 МПа . Что касается ячейки с исходным ТРГ, удельное электросопротивление которой при $P = 5 \text{ МПа}$ с уменьшением поперечного сечения частицы ТРГ до 80 мкм увеличивается на $\Delta\rho = 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ Ом*м}$, то при давлении $P = 30 \text{ МПа}$ такое изменение ρ составляет $6,94 \cdot 10^{-4} \text{ Ом*м}$. Учитывая, что значение электросопротивления исходного ТРГ состоит из электросопротивления отдельных частиц и контактного сопротивления между ними, можно утверждать, что увеличение дисперсности ТРГ при размоле, сопровождаемое изменением его морфологии, обуславливает увеличение интегральной площади контакта между частицами, что, в свою очередь, ведет к уменьшению электросопротивления. Расслаивание исходного порошка ТРГ на чешуйки и их ориентация в направлении перпендикулярном направлению прессования увеличивает анизотропию ρ . После диспергирования и приближения формы частиц к равноосной значения удельного электросопротивления порошка при сжатии уменьшаются и в интервале давлений $5 \dots 45 \text{ МПа}$ слабо зависят от степени сжатия, что видно из рис. 7.

Анализ полученных результатов дает возможность ввести понятие динамического коэффициента уменьшения электросопротивления графита в зависимости от его дисперсности и четче отследить скорость изменения электросопротивления порошковых смесей ФП - ТРГ при прессовании. Значения динамического коэффициента легко найти, сделав аппроксимацию кривых (рис. 7) в интервале давлений, при которых смеси становятся проводящими, используя следующие уравнения:

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + QP,$$

где $\rho(P)$ - удельное сопротивление в зависимости от степени сжатия,
 ρ_0 - сопротивление смеси до начала сжатия,
 P - давление прилагаемое к образцу,
 Q - константа (динамический коэффициент уменьшения электросопротивления при увеличении давления).

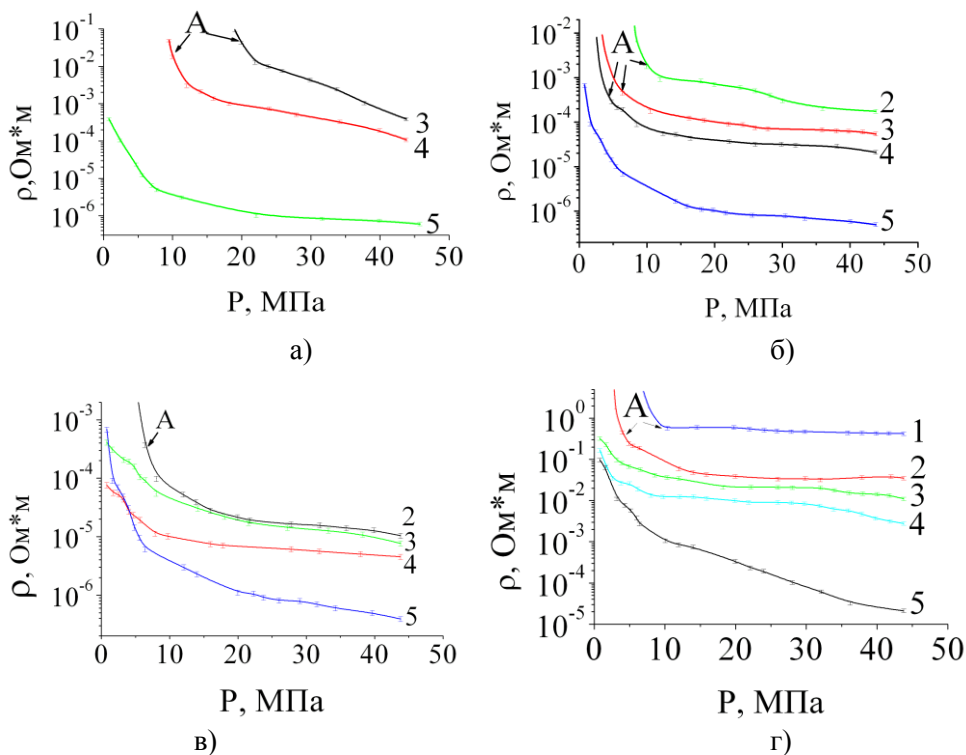


Рис. 7. Зависимости удельного электросопротивления ячейки с порошковыми смесями ФП-ТРГ и концентрацией частиц ТРГ C (об. %) = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4); 100 (5), и их средним размером s (мкм) = 80 (а), 130 (б), 180 (в), 260 (г) от приложенной к смесям нагрузки. А – соответствует давлению, при котором в образцах появляется заметная электропроводность

7 pav. Slėgio dydžio įtaka gardelės su F+TIG miltelių mišiniais lyginamajai elektrinei varžai, kai TIG dalelių koncentracija (% tūrio): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 100, o vidutiniai matmenys s (μm) а) – 80, б) – 130, в) – 180, г) – 260. А – slėgis, prie kurio bandiniuose atsiranda ženkliai elektrinė varža

Таким образом, динамический коэффициент (Q) это числовой параметр, который определяется соотношением изменения логарифмов удельного электросопротивления к давлению, на протяжении которого это изменение происходит. Характеризует он при этом динамику уменьшения ρ материала при его прессовании.

Зависимости динамического коэффициента уменьшения удельного электросопротивления порошковой смеси ФП - ТРГ от объемной концентрации ТРГ, представлены на рис. 8.

Из рисунка видно, что при увеличении объемного содержания ТРГ в смесях до 20 об. %, Q растет и при дальнейшем увеличении C мало зависит от концентрации ТРГ. Кроме того, с изменением дисперсности частиц ТРГ от 80 до 260 мкм динамический коэффициент уменьшения удельного электро-

сопротивления ячейки со смесями ($C > 20$ об. %) ТРГ увеличивается почти в 5 раз.

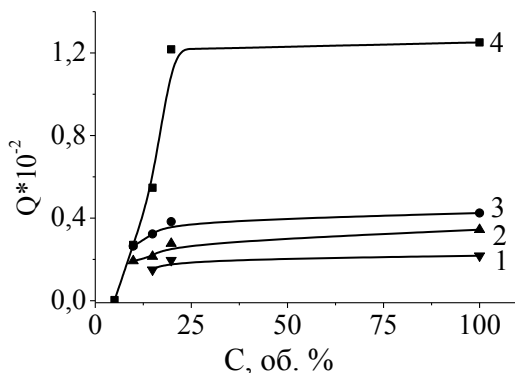


Рис. 8. Зависимости динамического коэффициента уменьшения удельного электросопротивления порошковых смесей ФП - ТРГ с дисперсностью частиц графита s (мкм) = 80 (1); 130 (2); 180 (3); 260 (4) от его объемной концентрации

8 pav. F-TIG miltelių mišinių tūrinės koncentracijos įtaka mišinio dinaminiam lyginamajam elektrinės varžos mažėjimo koeficientui. Grafito dalelių dispersiškumas (μm) = 80 (1); 130 (2); 180 (3); 260 (4)

На рис. 9 представлены зависимости удельного электросопротивления скомпактированных порошковых смесей ФП - ТРГ от дисперсности ТРГ.

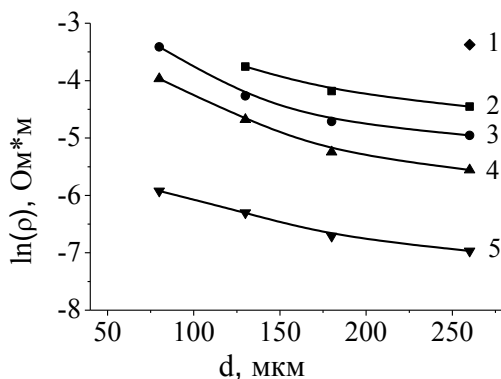


Рис. 9. Зависимости логарифма удельного электросопротивления порошковых смесей ФП - ТРГ, сжатых при давлении $P = 45$ МПа, с концентрацией ТРГ C (об. %) = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4); 100 (5) от дисперсности частиц терморасширенного графита

9 pav. Termiškai išplėsto grafito dalelių dispersiškumo įtaka F-TIG miltelių mišinių lyginamosios elektrinės varžos logaritmui. Milteliai presuoti $P = 45$ MPa slėgiu, TIG koncentracija (% tūrio) = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4); 100 (5)

Из анализа приведенных рисунков видно, что для композиционных смесей удельное электросопротивление оказывается тем меньшим, чем больше доля и размер частиц ТРГ в материале. При этом уменьшение концентрации графитового компонента приводит к увеличению влияния размера частиц ТРГ на электропроводимость системы. Так, для объемной концентрации частиц ТРГ в смеси $C = 20$ об. %, при уменьшении размера его частиц наблюдали увеличение электросопротивления на 2 порядка, в то время как для порошка чистого ТРГ удельное электросопротивление увеличивается только на порядок.

Более детально оценить влияние дисперсности ТРГ на электрофизические характеристики исследуемых порошковых смесей ФП – ТРГ можно проанализировав следующие зависимости (рис. 10).

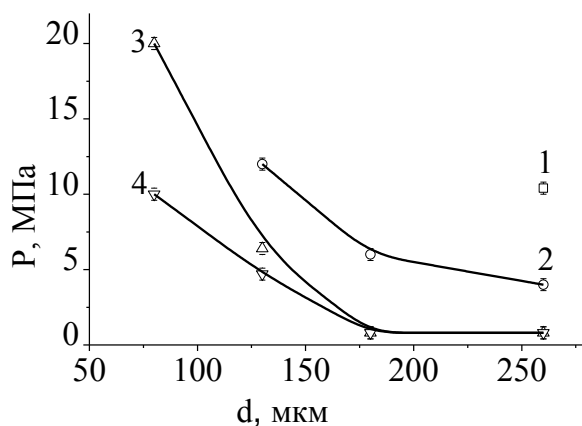


Рис. 10. Зависимости величины давления, при котором порошковая смесь ФП - ТРГ с концентрацией частиц ТРГ C (об. %) = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4); 100 (5) становится электропроводящей, от дисперсности ТРГ

10 pav. TIG dalelių dispersiškumo įtaka slėgiui, kuriam esant F-TIG miltelių mišinys tampa elektriškai laidus. TIG dalelių koncentracija (% tūrio) = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4); 100 (5)

Как видно из рис 10, при уменьшении размеров углеродного компонента от 260 мкм до 80 мкм кривые, с увеличением концентрации ТРГ в смеси от 5 до 20 об. %, смещаются в сторону больших давлений. Если для смеси ФП - ТРГ, с дисперсностью ТРГ ≈ 260 мкм и $C = 5$ об. % ТРГ при $P = 30$ МПа $\rho = 0,46$ Ом*м, то для смеси ФП - ТРГ, частицы ТРГ, которого имеют втрое меньший размер, аналогичные значения ρ фиксировали только при $C = 20$ об. %. Такое поведение композиционных смесей обусловлено уменьшением способности частиц ТРГ создавать непрерывные сетчатые структуры в материале при уменьшении их дисперсности. Таким образом, размер частиц ТРГ, их морфология и концентрация являются основными факторами, влияющими на

качество и количество контактов между структурными элементами графитового компонента и, собственно, проводимость системы в целом.

Выводы

Способность частиц термически расширенного графита (ТРГ) к образованию бесконечных электропроводящих кластеров в порошковых смесях фторопласт - ТРГ уменьшается с увеличением дисперсности его частиц и увеличивается при сжатии соответствующих смесей. Метод электросопротивления позволяет контролировать процессы перколяции для рассмотренных систем и, соответственно, корректировать их дисперсность и морфологические особенности для получения электропроводных полимерных композиций.

Так, в частности, электропроводность нанокomпозиционной смеси порошков фторопласта и ТРГ уменьшается с уменьшением поперечного сечения частиц графита и уменьшением их концентрации в смесях и увеличивается при увеличении степени их сжатия.

- Анизотропия электропроводности смесей определяется морфологией частиц ТРГ и при увеличении их дисперсности с 260 до 40 мкм уменьшается на ~30 %.

- Морфология диспергированных до $s = 40$ мкм частиц ТРГ приближается к равноосной, что определяет слабую зависимость электропроводности смесей с такими частицами от степени их сжатия уже при $P = (5 \dots 45)$ МПа (45 МПа предел величины P при испытаниях).

Литература

1. Ramirez-Garcia, S.; Alegret, S.; Cespedes, S.; Forster, R.J. Carbon composite microelectrodes: charge percolation and electroanalytical performance. *Anal Chem* 2004; 76:503–12.
2. Tillman, E.S.; Lewis, N.S. Mechanism of enhanced sensitivity of linear poly(ethylenimine)-carbon black composite detectors to carboxylic acid vapors. *Sens Actuators B-Chem* 2003; 96:329–42.
3. El-Tantawy, F.; Kamada, K.; Ohnabe, H. In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin-carbon black composites for electrical heater applications. *Mater Lett* 2003; 56:112–26.
4. Chelidze, T.; Gueguen, Y. Pressure-induced percolation transitions in composites. *J Phys D: Appl Phys* 1998; 31: 2877 – 2885.
5. Ye.P.; Mamunya, H.; Zois, L.; Apekis, E.V. Lebedev, Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites, *Powder Technology* 140 (2004) 49– 55.
6. Lisunova, M.O.; Ye.P.; Mamunya, N.I.; Lebovka, A.V. Melezhyk Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites, *European Polymer Journal* 43 (2007) 949–958.

7. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л. Химия, 1978. 232 с.
8. Рево С.Л., Лозовий В.Ф., Іваненко К.О., Авраменко Т.Г. Вплив умов формування композиційних сумішей полімер-вуглець на їх електроопір. *ФХТТ*. 2010. Т. 11, № 4. С. 1029-1033.

S. L. Revo, T. G. Avramenko, E. A. Ivanenko

TERMIŠKAI IŠPLĖSTO GRAFITO DALELIŲ DISPERSIŠKUMO ĮTAKA GRAFITO IR FTOROPLASTO MIŠINIŲ ELEKTRINEI VARŽAI

Santrauka

Darbe pateikti terminio ftoroplasto ir termiškai išplėsto grafito (TIG) miltelių mišinių elektrofizikinių savybių tyrimų rezultatai. Išanalizuota TIG dalelių dispersiškumo ir morfologiškumo įtaka kompozicinių sistemų lyginamosios elektrinės varžos dydžiui, anizotropijai bei begalinių elektrai laidžių klasterių susidarymo mechanizmui.

S. L. Revo, T. G. Avramenko, E. A. Ivanenko

IMPACT OF DISPERSIVITY OF THERMICALLY EXPANDED GRAPHITE PARTICLES ON ELECTRORESISTANCE OF IT COMPOUNDS WITH PTOROPLAST

Abstract

This work presents the results of our study of electrophysical characteristics of fluoroplastic-thermally exfoliated graphite (TEG) powder mixtures. Our work also analyzes the effect of dispersibility and morphology of TEG particles on a specific electrical resistance value of composite systems, its anisotropy and mechanisms of formation of endless electroconductive clusters.