

УДК 541.64:546.26-162

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН-ГРАФИТ

© 1993 г. Н. М. Галашина, П. М. Недорезова, В. Г. Шевченко, В. И. Цветкова,
А. Н. Клямкина, И. А. Чмутин, А. Т. Пономаренко, Ф. С. Дьячковский

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4*

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

Проведено сравнение электрофизических и физико-механических свойств полимеризационно наполненных композитов на основе природного и искусственного графита и композитов, полученных механическим смешением. Показано, что в результате более равномерного распределения частиц графита в полимеризационно наполненных композитах изменение сопротивления по длине образца линейно в отличие от образцов, полученных механическим смешением. Измерены температурные коэффициенты сопротивления композитов в области 4.2 - 423 К. Образцы полимеризационно наполненных композитов в отличие от образцов, полученных механическим смешением, выдерживают многократное изменение температуры от 4.2 К до комнатной. Значительная разница в физико-механических характеристиках для полимеризационно наполненных композитов и механического смешения объясняется различием в адгезии полимера к поверхности графита. Образцы полимеризационно наполненных композитов обладают более высокой электро- и теплопроводностью по сравнению с образцами, полученными механическим смешением того же состава.

Электропроводящие полимерные композиционные материалы сочетают в себе такие ценные свойства, как коррозионная стойкость, малая плотность, легкость перерабатываемости в изделия сложной формы, со свойством, характерным для металлов и полупроводников, – высокой электропроводностью. Традиционный метод получения таких материалов заключается во введении тем или иным способом дисперсных или волокнистых электропроводящих наполнителей (металлы, сажа, графит, углеродные и другие волокна) в полимерные диэлектрики [1, 2]. Основными факторами, ограничивающими прикладные возможности "смесевых" композиций, является их сравнительно невысокая электропроводность (ρ_v не менее 10^3 - 10 Ом/см) и неравномерность распределения наполнителя в полимерной матрице, приводящая к сильным локальным разогревам материала при прохождении тока. Таким образом, для получения материалов, обладающих $\rho_v \leq 10$ Ом/см, необходим поиск новых способов повышения электропроводности, обеспечивающих равномерное распределение частиц наполнителя, причем при таких концентрациях проводящей добавки, когда другие свойства системы еще близки к свойствам матрицы.

В настоящей работе рассматривается новый подход к созданию электропроводящих композиционных материалов – полимеризационное наполнение. Метод заключается в том, что проводящий полимер-наполнитель получают в результате

полимеризации мономера на поверхности наполнителя, т.е. непосредственно в ходе синтеза. Процесс полимеризации в этом случае инициируется закрепленными на поверхности катализаторами [3, 4]. В результате полимеризации наполнитель покрывается слоем полимера заданной толщины, что дает возможность получать композиции любой степени наполнения на основе высокомолекулярного связующего.

В настоящей работе исследованы свойства как полимеризационно наполненных композитов (ПНК), так и композитов, полученных путем механического смешения (МС) ПП и природного и искусственного графитов (ПГ и ИГ) с размером частиц менее 40 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали природный графит марки ЭУЗ-М и искусственный графит марки ГМЗ с удельной поверхностью 5 и 8 м²/г соответственно. Зольность образцов графита не превышала 0.5 мас. %. Образцы полимеризационно наполненных композиций получали полимеризацией пропилена в среде жидкого мономера или *n*-гептана с использованием катализаторов Циглера-Натта в присутствии графита по методу [5].

Образцы композитов для испытаний электрофизических и физико-механических свойств получали прессованием порошкообразного материала при температуре 190 - 210°C и давлении

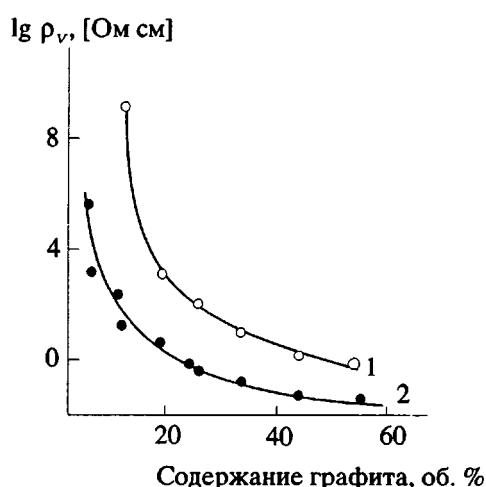


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления от объемной концентрации графита. Образцы получены прессованием. 1 – МС, 2 – ПНК.

15 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью охлаждения 2 - 7 град/мин.

Измерение удельного электрического сопротивления ρ_v композитов проводили четырехзондовым методом, теплопроводности – методом стационарного теплового потока.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения зависимости удельного электрического сопротивления прессованных пластин ПНК и МС от концентрации ПГ (рис. 1) видно, что эти зависимости существенно различаются

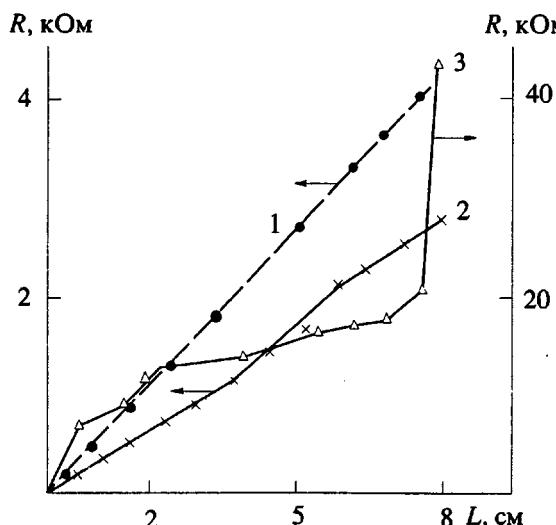


Рис. 2. Изменение сопротивления прессованных композиций по длине образца. 1 – ПНК, 2, 3 – МС; содержание графита 9 (1), 33 (2) и 18 об. % (3).

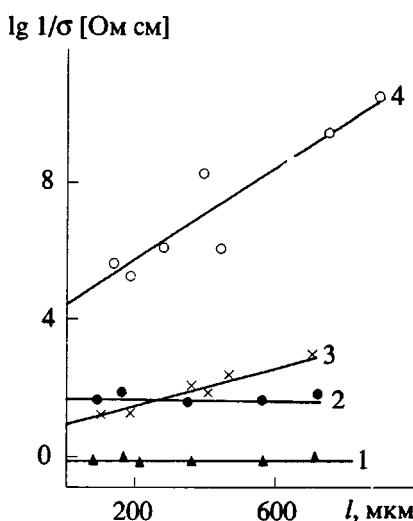


Рис. 3. Зависимость удельного электрического сопротивления от толщины образца. 1, 2 – ПНК, 3, 4 – МС; содержание графита 25 (1, 3) и 10.5 об. % (2, 4).

по величине порога протекания C_n . Так, для ПНК величина C_n составляет 3 об. %, тогда как для МС C_n близка к 20%. В результате при одинаковой степени наполнения ρ_v ПНК намного ниже, чем для МС. При содержании графита 20% разница в ρ_v составляет 8 порядков, по мере увеличения концентрации кривые сближаются, однако и при высоком содержании графита разница составляет один-два порядка. Из литературных данных известно, что в случае использования метода механического смешения такой высокой проводимости (0.1 - 0.01 Ом/см) не удается достигнуть и при введении других электропроводящих углеродных наполнителей как в кристаллизующиеся, так и в аморфные полимеры.

Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров порошков и прессованных пластин ПНК и МС указывает на практически полное покрытие поверхности частиц графита полимером в ПНК, поскольку спектр соответствует углероду ПП даже при высоком содержании графита (30%), в то время как для МС выход графита на поверхность пластин наблюдается уже при содержании 8 об. %. Изучение микрофотографий, полученных с помощью электронного сканирующего микроскопа, поверхности прессованных образцов композитов двух типов показало, что ПНК (при одинаковых размерах частиц исходного графита) содержит частицы графита меньших размеров и значительно равномернее распределенные в ПП, чем в случае МС. О значительно большей равномерности распределения наполнителя в полимере в случае ПНК свидетельствуют также данные, приведенные на рис. 2 и 3. Измерение сопротивления по длине образца показало, что для ПНК эта зависимость линейна, тогда как для МС она

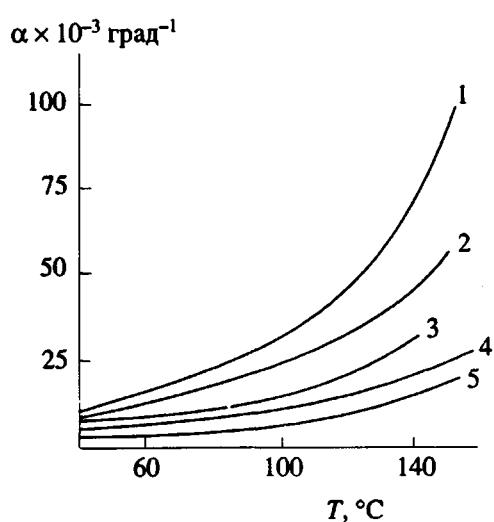


Рис. 4. Зависимость ТКС от температуры для ПНК с содержанием графита 11.5 (1); 17.5 (2); 21.5 (3), 28 (4) и 55 мас. % (5).

существенно нелинейна, хотя степень нелинейности уменьшается с ростом концентрации графита. При этом на краях образца сопротивление выше, чем в середине. Сравнение двух типов композитов позволяет предположить, что при прессовании МС полимер растекается к краям пресс-формы, тогда как частицы графита концентрируются в середине образца. В ПНК полимер прочно связан с поверхностью графита, в результате чего устанавливается однородное распределение наполнителя в объеме образца. Об этом же свидетельствуют и результаты измерения удельного сопротивления пластин различной толщины (рис. 3). Как видно, для МС ρ_v существенно возрастает с увеличением толщины образца; для ПНК ρ_v от толщины не зависит.

Для практического использования электропроводящего материала необходимо знать его поведение в разных температурных режимах. Электрические характеристики ПНК и МС исследовались в широком интервале температур от 4.2 до 423 К. На рис. 4 приведены величины температурного коэффициента сопротивления (ТКС) выше 323 К, а также температурная зави-

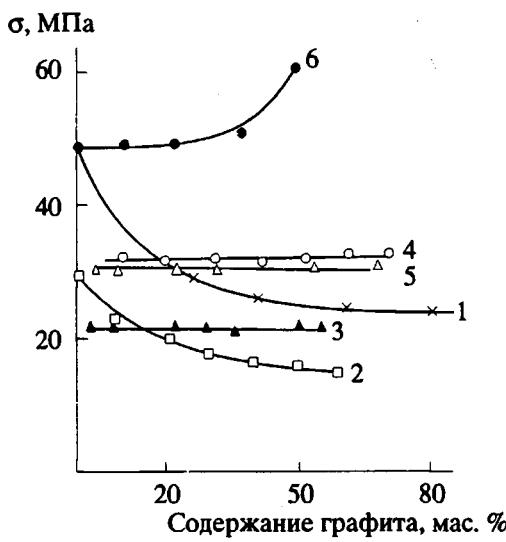


Рис. 5. Зависимость прочности от содержания ПГ (1-4) и ИГ (5, 6) в композитах при растяжении (2, 3, 5) и сжатии (1, 4, 6). 1, 2 - МС; 3-6 - ПНК.

симость ТКС для ПНК с различной степенью наполнения. С ростом температуры значение ТКС увеличивается и тем сильнее, чем меньше концентрация графита в полимере. В области 300 - 400 К ТКС равен $10^{-3} - 10^{-2}$ К⁻¹. Величина энергии активации проводимости составляет 0.08 эВ и уменьшается с увеличением степени наполнения. В области низких температур ρ_v слабо зависит от температуры. Величина ТКС в этой области температур составляет 10^{-4} К⁻¹, что на порядок меньше, чем для МС такого же состава и для большинства полимерных композитов. Следует отметить, что образцы ПНК выдерживают многократное нагревание от 4.2 К до комнатной температуры в отличие от образцов МС, которые после нескольких циклов рассыпаются. В работе также была исследована тензочувствительность полимерных композитов. Зависимость коэффициента тензочувствительности K ПНК от содержания графита ($K = \Delta R/R\epsilon$, где ϵ – относительная деформация, R – сопротивление до деформации) при изменении ϵ от 0 до 4×10^{-2} имеет экстремальный характер. При $C < C_n$ (3 об. %) $K = 2$, что характерно для полимера в отсутствие наполни-

Таблица 1. Свойства композитов на основе полипропилена и графита, полученных методом полимеризационного наполнения

Графит	Содержание графита, мас. %	Удельное сопротивление, Ом см	Теплопроводность, Вт/м К	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Удлинение, %	Модуль упругости, МПа	Предел текучести при сжатии, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Природный	11 - 70	$10^5 - 10^{-2}$	0.6 - 2.5	20	17 - 1.5	1700 - 5000	31 - 32	10 - 2.0
Искусственный	26 - 75	$10^7 - 10^{-2}$	1.1 - 3.0	30	44 - 2.3	1700 - 4000	44 - 64	12 - 2.5

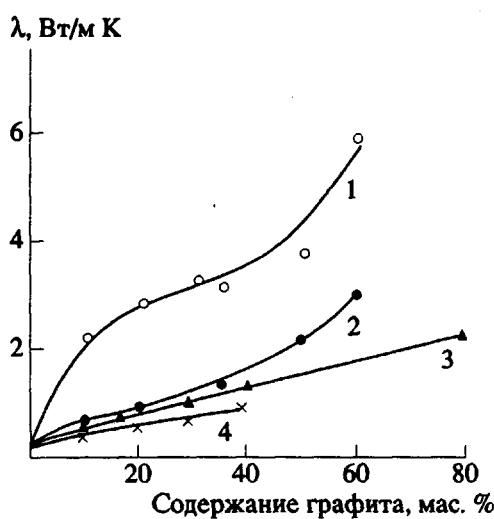


Рис. 6. Зависимость теплопроводности λ , параллельной (1) и перпендикулярной плоскости прессования (2 - 4), от содержания ИГ (1, 2) и ПГ (3, 4) в композитах. 1 - 3 - ПНК, 4 - МС.

теля. При $C = C_n$ K достигает максимального значения 100 - 150, а при $C > C_n$ уменьшается, при $C = 50\%$ $K = 0$. Для МС величина K значительно меньше и составляет 50 при $C = C_n$ (11 об. %). Измеренные значения K для ПНК при $C = C_n$ более чем на порядок превышают тензочувствительность широко используемых в настоящее время тензорезисторов.

Значительное различие наблюдается в физико-механических свойствах ПНК и МС. По причине адгезии полимера к графиту, препятствующей отслоению матрицы при деформации материала, величина разрушающего напряжения и предел текучести ПНК не зависят от содержания графита (рис. 5). Прочность МС монотонно уменьшается с ростом концентрации графита. Модуль упругости ПНК в 1.6 раза больше, чем МС.

При использовании ИГ в качестве наполнителя характер зависимости прочности от содержания наполнителя не меняется, однако прочность материала выше (рис. 5, кривые 5, 6) и близка к прочности ненаполненного ПП. Ударная вязкость при одинаковых степенях наполнения композитов на основе ИГ также превосходит ударную вязкость композитов на основе ПГ. Наблюдаемая разница в физико-механических свойствах полученных материалов может быть связана с различной формой частиц ПГ и ИГ. Форма частиц ПГ чешуйчатая, ИГ - близка к сферической. Различие в форме частиц приводит к тому, что материалы на основе ИГ более изотропны. Так, если в случае ИГ отношение электропроводности в плоскости прессования и в перпендикулярном направлении составляет 4, то для композитов на основе ПГ эта величина достигает 18 [6, 7].

Табл. 1 демонстрирует свойства ПНК на основе ПГ и ИГ.

Метод полимеризационного наполнения обеспечивает возможность получения материалов с высокой теплопроводностью, в 1.5 раза превышающей теплопроводность МС аналогичного состава. Для более изотропных композитов на основе ИГ анизотропия теплопроводности изменяется от 4 до 2 при степени наполнения 60 мас. %. При этом максимальный коэффициент теплопроводности достигает вдоль плоскости прессования 6 Вт/мК. На рис. 6 представлены зависимости коэффициента теплопроводности от содержания графита для ПНК на основе ПГ и ИГ и композитов, полученных методом МС.

Различие в свойствах ПНК и МС, вероятней всего, определяется наличием тонкой полимерной прослойки, прочно связанной с частицей графита в случае ПНК. Экспериментальные результаты, полученные в работах [8 - 13], указывают на то, что электропроводность в композитах может возникать без непосредственного контакта между частицами наполнителя, поскольку ток может при определенных условиях протекать через тонкую полимерную прослойку даже в тех случаях, когда расстояние между частицами исключает возможность туннелирования (0.1 мкм), а напряжение недостаточно для пробоя прослойки.

Полученные данные указывают на перспективность использования метода полимеризационного наполнения для получения электро- и теплопроводящих материалов. Преимущество этого метода при получении магнитопластов, фото- и пьезочувствительных материалов было доказано ранее [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуль В.Е., Шенфель А.Э. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- Василенок Ю.В. Предупреждение статической электризации полимеров. М.: Химия, 1981.
- Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
- Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 273. № 3. С. 622.
- Ениколопов Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Филиппов П.Т., Цветкова В.И., Пономаренко А.Т., Бендерский В.А., Дьячковский Ф.С., Гринев В.Г., Григоров Л.Н. А.с. 1240761 СССР // Б.И. 1986. № 24.
- Недорезова П.М., Гринев В.Г., Галашина Н.М., Цветкова В.И., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Левентович И.Я., Котосонов А.С., Дьячковский Ф.С. // Докл. II Всесоюз. науч.-тех. конф. по высоконаполненным композиционным материалам, развитию их производства и применению в народном хоз-ве. М., 1985. С. 26.
- Котосонов А.С., Кувшинников С.В., Чмутин И.А., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Ениколопов Н.С. // Докл. II Всесоюз. науч.-тех. конф. по высоконаполненным композиционным материалам, развитию их производства и применению в народном хоз-ве. М., 1985. С. 26.
- Котосонов А.С., Кувшинников С.В., Чмутин И.А., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Ениколопов Н.С. // Докл. II Всесоюз. науч.-тех. конф. по высоконаполненным композиционным материалам, развитию их производства и применению в народном хоз-ве. М., 1985. С. 26.

- пян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1746.
8. Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 840.
 9. Дорофеева Т.В., Шклярова Е.И., Галашина Н.М., Григоров Л.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 6. С. 1155.
 10. Григоров Л.Н., Шклярова Е.И., Дорофеева Т.В., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 911.
 11. Ениколопян Н.С., Груздева С.Р., Галашина Н.М., Шклярова Е.И., Григоров Л.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 283. № 5. С. 1404.
 12. Смирнова С.Р., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
 13. Филиппов П.Г., Пономаренко А.Т., Галашина Н.М., Недорезова П.М., Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. М., 1984. С. 99.
 14. Ениколопян Н.С., Федотов И.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Галашина Н.М., Товмасян Ю.М., Бодров С.Г., Иванова И.Н., Ткаленко Э.Н. // Комплексные металлогорганические катализаторы. Черноголовка, 1986. № 10. С. 186.

Polymerizationally Filled Electricity and Heat Conducting Polypropylene–Graphite Composites: Some Specific Features of Their Properties

N. M. Galashina, P. M. Nedorezova, V. G. Shevchenko, V. I. Tsvetkova,
A. N. Klyamkina, I. A. Chmutin, A. T. Ponomarenko, and F. S. D'yachkovskii

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4,
Moscow, 117977 Russia

Abstract – Electrophysical and physicomechanical properties of polymerizationally filled composites containing natural or synthetic graphite were compared with those of composites prepared by blending. A more uniform distribution of graphite particles in polymerizationally filled composites resulted in a linear dependence of resistance on sample length; this was not the case with the blended composites. Temperature coefficients of resistance of composites were measured at 4.2 - 423 K. Contrary to blended composites, polymerizationally filled composites sustained multiple temperature jumps from 4.2 K to ambient temperature. Significant difference in mechanical properties of polymerizationally filled and blended composites was explained by different polymer-to-graphite adhesion. Polymerizationally filled composites displayed higher electric and heat conductivities than the blended composites of the same composition.