

УДК 541.64:537.3:546.26-162

ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ ЭПОКСИДНЫЙ ПОЛИМЕР-ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

© 2005 г. В. А. Белошенко, Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин, Ю. В. Возняк

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина
Национальной академии наук Украины
83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Поступила в редакцию 01.07.2004 г.
Принята в печать 28.02.2005 г.

Исследовано изменение электрического сопротивления деформированных сжатием образцов композиций эпоксидный полимер–терморасширенный графит и эпоксидный полимер–терморасширенный графит–каолин в температурном интервале восстановления формы. Процесс восстановления формы сопровождается скачкообразным увеличением электрического сопротивления. Введение каолина снижает абсолютное значение удельного электрического сопротивления деформированных полимерных композиций и увеличивает скачок электрического сопротивления. Полученные результаты обсуждаются с привлечением данных оптической микроскопии и ДСК в рамках модели переколяции.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов структурообразования и особенностей деформирования полимерных композиций с наполнителями углеродной природы позволило создать новый полимерный композиционный материал с эффектом памяти формы, сопровождающимся значительным увеличением объема [1]. Ранее выполненные исследования на этом материале, представляющем собой композит на основе эпоксидного полимера (ЭП) с высокой деформационной способностью и терморасширенного графита (ТРГ), касались главным образом выяснения механизма данного явления, кинематики формирования и проявления, определения границ области его существования [2, 3]. Вместе с тем известно, что наличие электропроводящего наполнителя дает возможность управлять электрическими свойствами композитов путем варьирования объемной доли наполнителя, расширяя сферу их применения [4]. Особый интерес представляют композиции с содержанием наполнителя, близким к пороговому, при котором осуществляется переход проводник–диэлектрик [5–7]. В частности, при нагревании таких электротехнических материалов реализуется эффект

саморегулирования температуры нагревания, заключающийся в резком увеличении электрического сопротивления в некоторой критической области температур, и обусловленный термическим расширением полимерной матрицы [6]. Однако для интервала пороговых концентраций наблюдается очень большой разброс значений электросопротивления, вызванный негомогенностью распределения частиц наполнителя по объему матрицы, что затрудняет достижение отмеченного результата [8].

Данную проблему можно решить в случае изделий, нагревание которых приводит к восстановлению формы с одновременным увеличением объема. Основанием для такого подхода является тот факт, что происходящее при этом увеличение расстояний между контактирующими частицами наполнителя, участвующими в проводимости, существенно больше, чем при термическом расширении полимерной матрицы. Отсюда – более широкий интервал концентраций наполнителя, для которого характерен скачкообразный рост электросопротивления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерного материала использовали эпоксидную композицию, включающую

E-mail: bel@hpress.dipt.donetsk.ua (Белошенко Виктор Александрович).

сложный диглицидиловый эфир (**СДГЭ**) гидрофталевой кислоты, блок-олигомер из алифатической эпоксидной смолы и кислого олигоэфира, эпоксидную диановую смолу (**ЭД**) с $M = 390\text{--}430$, изометилтетрагидрофталевый ангидрид (**ИМФА**) и *трис*-диметиламинометилфенол (**ТДАФ**) [9]. Соотношение СДГЭ : блок-олигомер : ЭД : ИМФА : ТДАФ = 77.5 : 20.0 : 2.5 : 68.0 : 0.7 мас. ч. Композицию готовили совмещением всех ингредиентов при 60–70°C. Наполнителями служили ТРГ и смесь ТРГ с каолином. Выбор бинарного наполнителя обусловливался тем, что введение каолина, который по своей природе является изолятором, сопровождается уменьшением объемного электрического сопротивления композиции [10]. ТРГ получали [11] путем последовательной обработки литейного графита водным раствором (50 мас. %) хромового ангидрида в количестве 0.2 кг на 1 кг графита, концентрированной серной кислотой в количестве 0.5 кг на 1 кг графита с дальнейшей отмывкой водой до значений pH промывных вод, равных 6.5–7.0, и сушки при 105°C до постоянной массы. Высушенный окисленный графит помещали на 3 мин в печь, нагретую до 1000°C. При удалении воды из межплоскостного пространства в результате теплового воздействия образовывался вспененный (терморасширенный) графит. Исходный (литейный) графит представлял собой порошок, содержащий 87.5 мас. % углерода, с преимущественным размером частиц 50–200 мкм. Получаемый из него ТРГ выглядел в виде рыхлой хлопьевидной массы и имел насыпную плотность 0.02 г/см³ при содержании углерода 95.2 мас. %. Каолин представлял собой порошок с размером частиц 1–100 мкм, большая часть которых соответствовала интервалу 50–100 мкм.

Образцы для исследования готовили смешиванием компонентов эпоксидной композиции с ТРГ и порошком каолина в необходимом соотношении с последующим отверждением этой смеси в цилиндрической форме при 120°C в течение 4 ч. Смешение осуществляли при 60–70°C с помощью механической мешалки. Для предотвращения процесса седиментации отверждение проводили при вращении формы с частотой 1 об/мин. Ось вращения перпендикулярна оси цилиндрической формы, находящейся в печи в вертикальном положении. Отверженные заготовки деформировали в высокоэластическом состоянии с последующим охлаждением под нагрузкой со скоростью

3 град/мин ниже температуры стеклования T_c для “замораживания” достигнутого неравновесного состояния.

Деформацию проводили на универсальной испытательной машине методом одноосного сжатия в цилиндрической пресс-форме со скоростью 20 мм/мин. В результате получали изделия в виде прутков диаметром 7.9 и длиной 8–12 мм. Степень деформации ϵ и степень восстановления формы S рассчитывали по формулам

$$\epsilon = \frac{l_n - l}{l_n} \times 100\% \quad \text{и} \quad S = \frac{l_T - l}{l_T} \times 100\%,$$

где l_n , l – соответственно начальная и конечная длина образца, l_T – длина деформированного образца после нагревания до заданной температуры.

Восстановление формы осуществляли путем нагревания образцов в свободном состоянии до 90°C с выдержкой при фиксированных температурах в течение 15 мин. Изменение размеров находили после охлаждения до комнатной температуры.

Объемное содержание ТРГ в исследуемых образцах определяли после их деформирования, используя метод гидростатического взвешивания. Исходя из установленной ранее экстремальной зависимости деформационной способности композиции ЭП–ТРГ от состава [3], измерения проводили на образцах с концентрацией ТРГ 3, 6 и 10 мас. %, что соответствовало 2, 4.5 и 7.5 об. % ТРГ (содержание ЭП принимали за 100%).

Электрическое сопротивление R образцов измеряли двухзондовым потенциометрическим методом при напряжении постоянного тока 10 В [12]. Проведенные эксперименты показали, что существенного нагревания материала, вызванного прохождением электрического тока, при этом не наблюдается. Для улучшения электрического контакта между электродами и поверхностью образцов применяли коллоидное серебро. В качестве регистрирующего прибора использовали терометр Е6-13А. Нагревание образцов при измерении R осуществляли с помощью специально изготовленной трубчатой печи. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Скорость изменения температуры составляла 1 град/мин. Удельное электрическое сопротивление ρ образцов определяли в исходном состоя-

Характеристики углеродсодержащих эпоксидных композиций

Композиция	$\epsilon, \%$	$\rho_n, \text{Ом м}$	$\rho_k \times 10^{-3}, \text{Ом м}$	ρ_k/ρ_n
ЭП + 3% ТРГ	20	64000	502	11
ЭП + 6% ТРГ	20	138	60	435
	25	109	60	550
	30	91	60	659
	40	69	60	870
ЭП + 10% ТРГ	25	38	10	263
ЭП + 6% ТРГ + 2% каолина	25	154	11	71
ЭП + 6% ТРГ + 3% каолина	25	5.6	4	714
ЭП + 6% ТРГ + 4% каолина	25	90	30	333

нии, а также после их нагревания до соответствующих температур и последующего охлаждения до комнатной температуры по формуле: $\rho = \frac{Rs}{l}$, где s , l – соответственно площадь поперечного сечения и длина образца.

Измерения методом ДСК осуществляли с использованием термоаналитического комплекса DuPont 9900. Скорость нагревания образцов 20 град/мин.

Микроструктуру и микрофотографирование изучали на оптическом микроскопе в отраженном свете на полированных торцах образцов в нетравленом состоянии. Для количественного анализа микроструктуры ее изображение фиксировали электронной цифровой камерой, а результаты обрабатывали с помощью прикладного пакета "Image-Tool" и "Excel".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены температурные зависимости электрического сопротивления R композиции ЭП–ТРГ при различном содержании наполнителя, полученные при нагревании образцов, деформированных с разными значениями ϵ . Процесс восстановления формы у таких образцов происходит путем увеличения длины при сохранении диаметра. Поскольку корректное графическое отражение всей динамики изменения удельного объемного электрического сопротивления представляет определенные трудности (из-за необходимости одновременного измерения R и l_T), наряду с зависимостями $R(T)$ в таблице приведены значения начального ρ_n и конечного ρ_k удельного электрического сопротивления, соответствую-

щие первому циклу деформирование – восстановление формы.

Для всех исследованных концентраций ТРГ зависимости $R(T)$ имеют сходный характер: в области температур восстановления формы наблюдается резкое увеличение электрического сопротивления. Величина этого скачка коррелирует со способностью материала к восстановлению [2], обнаруживая, как и S , аналогичное поведение в зависимости от концентрации ТРГ и величины ϵ . А именно, при нагревании композиции ЭП–3 мас. % ТРГ уже для $\epsilon = 10\%$ имеет место лишь частичное восстановление первоначальной длины, составляющее около 70%, которое уменьшается с ростом ϵ . Для композиции ЭП–6 мас. % ТРГ наблюдается полное восстановление размеров образцов при деформации вплоть до $\epsilon = 45\%$. Увеличение содержания ТРГ до 10 мас. % сокращает интервал деформаций, при котором возможно полное восстановление формы, до $\epsilon \approx 35\%$. В соответствии с этим наибольшие значения ρ_k/ρ_n имеют место при концентрации ТРГ, равной 6 мас. %, причем эта величина увеличивается с ростом ϵ .

Также наблюдаются определенные закономерности в расположении и величине температурного интервала, в котором R изменяется скачкообразно. Чем меньше ϵ , тем раньше начинается повышение R и тем уже соответствующий ему температурный интервал. С ростом содержания ТРГ в композите начало интервала смещается в область более высоких температур.

Многократное циклирование по схеме деформация в пресс-форме – нагревание до $T > T_c$ в свободном состоянии вызывает характерные изменения в значениях удельного электрического сопротивления.

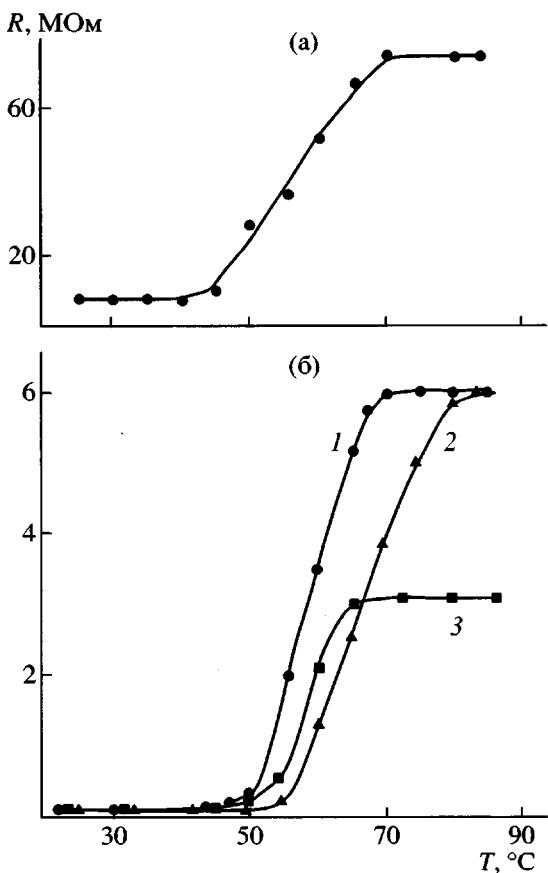


Рис. 1. Температурные зависимости электрического сопротивления образцов композиции ЭП–ТРГ. а: [ТРГ] = 3 мас. %, $\epsilon = 20\%$; б: [ТРГ] = 6 (1, 2) и 10 мас. % (3); $\epsilon = 20$ (1), 40 (2) и 25% (3).

противления образцов. На рис. 2 приведены зависимости ρ_n и ρ_k от числа таких циклов для композиции ЭП–6 мас. % ТРГ. С ростом числа циклов удельное электрическое сопротивление увеличивается как в деформированном, так и в восстановленном состояниях. Оно завершается достижением некоторых постоянных значений ρ_n и ρ_k . При этом степень восстановления формы сохраняется и составляет 100%. Увеличение ρ_n и ρ_k при таком циклизации имеет место и при других концентрациях ТРГ.

Введение бинарного наполнителя (ТРГ + каолин) существенно влияет на электрические свойства композита. При определенных концентрациях каолина может наблюдаться уменьшение его удельного объемного электрического сопротивления подобно тому, как это отмечалось в работе [10]. На рис. 3 показано влияние каолина на поведение $R(T)$ образцов композиции, содержащей 6 мас. % ТРГ. Указанная композиция взята нами

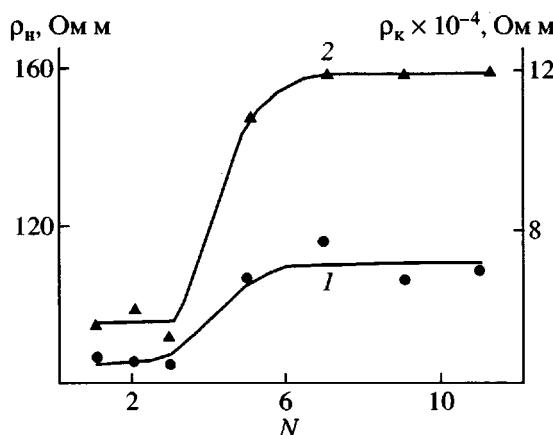


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления деформированного ρ_n (1) и восстановленного ρ_k (2) образцов композиции ЭП–6 мас. % ТРГ от числа циклов N . $\epsilon = 30\%$.

за базовую, так как именно при этой концентрации ТРГ изменения электрического сопротивления при реализации эффекта памяти формы максимальны. Минимальное значение ρ_n и одновременно максимальная величина ρ_k/ρ_n установлены для композиций ЭП : ТРГ : каолин состава 100 : 6 : 3 мас. %. С увеличением или уменьшением процентного содержания каолина возрастают абсолютные значения удельного объемного электрического сопротивления деформированных и восстановленных образцов таким образом, что величина соотношения ρ_k/ρ_n уменьшается (таблица). Присутствие каолина снижает способность композиции ЭП–ТРГ к деформированию и последующему восстановлению формы. Максимальная деформация композиций, содержащих от 2 до 4 мас. % каолина, при которой достигается полное восстановление формы, составляет $\sim 25\%$.

Приведенные на рис. 4 данные калориметрических исследований свидетельствуют о том, что введение в полимерную матрицу наполнителя оказывает влияние на форму кривой ДСК. В случае ЭП (кривая 1) в области температур стеклования наблюдается ступенька на кривой ДСК, определяющая скачок теплоемкости. У наполненных композитов имеет место эндотермический пик вблизи T_c (кривые 2–5). При повторном нагревании образцов, содержащих наполнители, этот пик исчезает (кривая 6). Присутствие наполнителя увеличивает T_c по сравнению с исходным материалом. При этом прослеживается тенден-

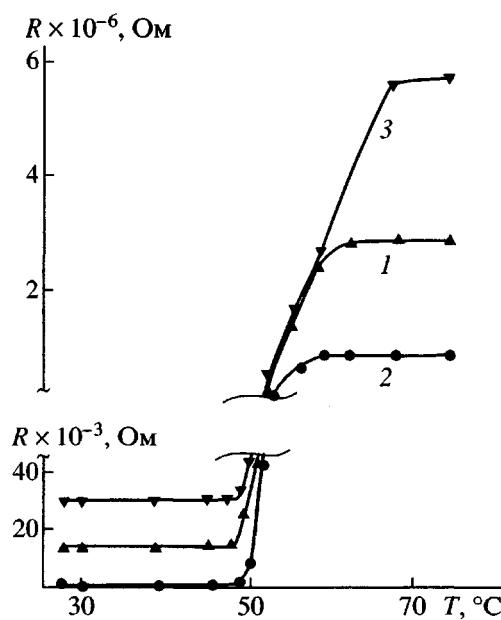


Рис. 3. Температурные зависимости электрического сопротивления образцов композиции ЭП-ТРГ-каолин: содержание каолина 2 (1), 3 (2) и 4 мас. % (3); содержание ТРГ 6 мас. %.

ция к росту T_c при повышении концентрации наполнителя.

Композит ЭП-6 мас. % ТРГ обладает двухфазной структурой с четким межфазным разделением. Светлая фаза соответствует ЭП, темная – порам, заполненным графитом (рис. 5а). Агломераты ТРГ имеют различную конфигурацию и размеры и отличаются рыхлым строением. Ряд пор обладает сферической формой, при этом наблюдается неполная степень их заполнения ТРГ.

Деформирование с последующим нагреванием в свободном состоянии (восстановление формы) вызывает перераспределение и дробление частиц ТРГ. После многократного циклирования полимерная матрица приобретает более темный цвет по сравнению с первоначальным состоянием (рис. 5б), что, вероятно, связано с внедрением в нее частиц графита, происшедшем при деформировании, размер которых меньше разрешающей способности микроскопа. Как и в исходном образце, видны поры сферической формы, однако они мельче и в меньшем количестве, чем в исходном образце. На рис. 5б можно выделить три характерных элемента структуры композита: полимерную матрицу, поры с находящимся в них рыхлым ТРГ (темные образования) и уплотненные агломераты ТРГ (светлые образования). Наблю-

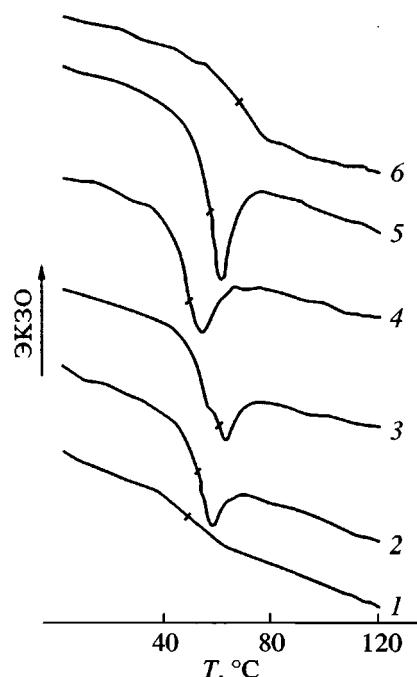


Рис. 4. Кривые ДСК образцов ЭП (1), ЭП-6 мас. % ТРГ (2), ЭП-10 мас. % ТРГ (3), ЭП-6 мас. % ТРГ-2 мас. % каолина (4), ЭП-6 мас. % ТРГ-3 мас. % каолина (5) и ЭП-3 мас. % ТРГ (второе нагревание) (6). Чертежками отмечены $T_c = 49$ (1), 53 (2), 61 (3), 50 (4), 58 (5) и 69°C (6).

даемые различия связаны с разной отражающей способностью ТРГ в рыхлом и уплотненном состояниях.

Введение бинарного наполнителя приводит к характерным изменениям в микроструктуре композита (рис. 5в). По сравнению с исходными образцами системы ЭП-6 мас. % ТРГ размер пор и их количество уменьшаются. В полимерной матрице появляется россыпь мелких включений с размером 10 мкм и менее, представляющих собой механическую смесь графита и каолина. Это наиболее отчетливо видно в темном поле (рис. 5г). В свою очередь агломераты каолина, присутствующие в матрице композита, оказываются насыщенными мелкими частицами ТРГ.

Очень наглядно различия в микроструктурах сравниваемых наполненных композитов демонстрируют гистограммы распределения частиц ТРГ по размерам (рис. 6). Введение в систему ЭП-ТРГ каолина приводит к уменьшению среднего размера d частиц ТРГ со 157 до 64 мкм. Распределение становится более узким и смещается в область $d < 50$ мкм, в то время как у композита, не

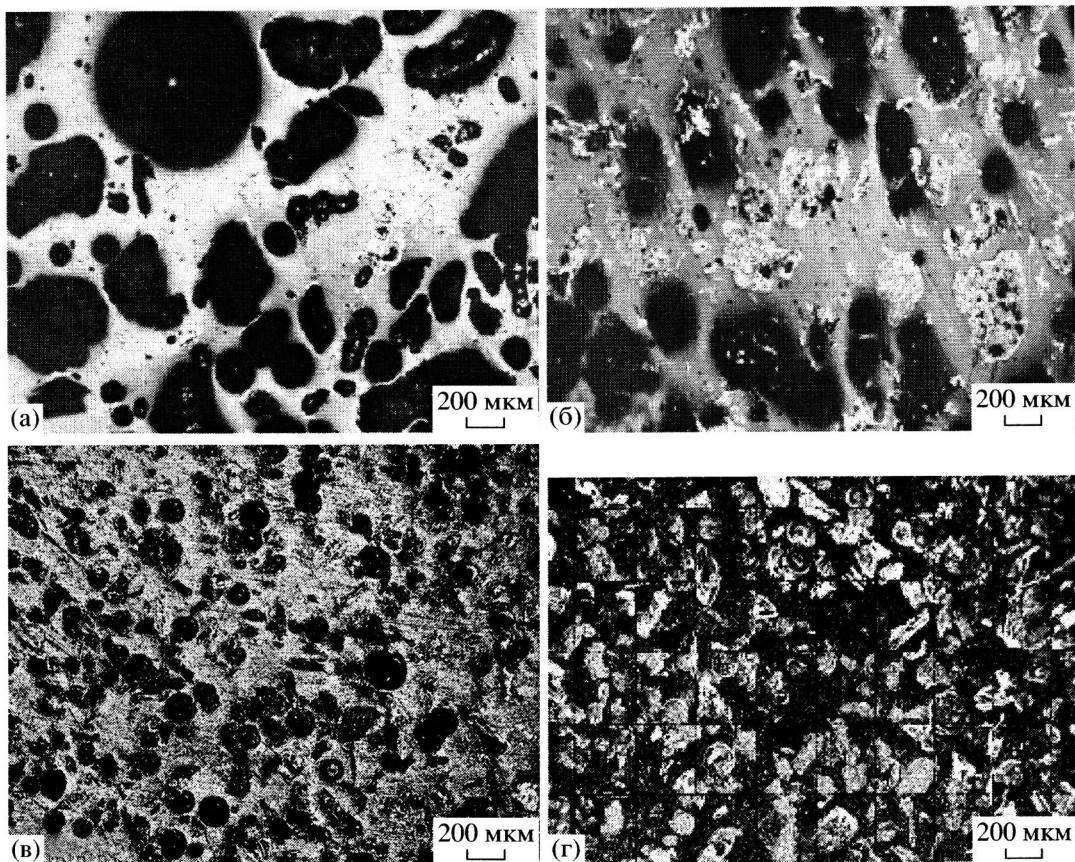


Рис. 5. Микроструктура композиций ЭП-6 мас. % ТРГ (а, б) и ЭП-6 мас. % ТРГ-3 мас. % каолина (в, г): а, в, г – исходное состояние; б – после 10 циклов 50%-ной деформации и восстановления формы; а–в – светлое поле, г – темное.

содержащего каолин, этот интервал соответствует 50–300 мкм.

Известно [13, 14], что восстановление размеров и формы деформированных полимерных стекол происходит в области температур стеклования. Отмеченные выше закономерности поведения $R(T)$ при изменении ϵ совпадают с таковыми для традиционных характеристик полимеров, описывающими этот процесс – величиной остаточной деформации, температурой начала и шириной температурного интервала релаксации деформации [13]. Тот факт, что повышение концентрации ТРГ увеличивает начальную температуру скачка электрического сопротивления, также хорошо согласуется с литературными данными по влиянию углеродных наполнителей на температуру стеклования эпоксидных полимеров [15], а также с результатами выполненных в настоящей работе ДСК исследований (рис. 4). Наблюдаемые различия в поведении ДСК кривых в области T_c , можно объяснить, согласно работам [16, 17], раз-

личиями в степени неравновесности структуры сравниваемых образцов.

Проанализируем кинематику деформации и ее последующей релаксации, что важно для понимания эффекта скачкообразного изменения электрического сопротивления. Низкая объемная плотность ТРГ и его хорошая прессуемость способствуют тому, что полости, заполненные ТРГ в исходной отверженной заготовке, при деформировании уменьшаются за счет уплотнения наполнителя и заполнения освобождающегося пространства полимером. Концентрация ТРГ в исследованных композитах во всех случаях обеспечивает их токопроводящее состояние, т.е. присутствие непрерывного бесконечного кластера из частиц наполнителя. Увеличение концентрации ТРГ или степени деформации материала приводит к увеличению площади контакта частиц ТРГ, в результате чего уменьшается величина ρ_h (таблица). При нагревании деформированных образцов до температуры, близкой к T_c , ког-

да размораживается подвижность межузловых фрагментов полимерной сетки, форма восстанавливается (увеличивается объем) путем удлинения образцов. При этом полимер “выходит” из пор, а ТРГ остается в уплотненном состоянии. Из-за происходящих разрывов между частицами токопроводящего кластера уменьшается площадь их контакта и, как следствие, возрастает электрическое сопротивление. Этот процесс завершается при превышении температуры стеклования, когда прекращается изменение длины образца, вызванное эффектом восстановления формы [14].

Введение в композицию ЭП–ТРГ каолина, как следует из данных структурных исследований, обеспечивает формирование более однородной пространственной сетки из частиц ТРГ. При этом размер проводящих частиц значительно уменьшается. Этим, по-видимому, объясняется отмеченный выше “парадоксальный” эффект: при введении в полимер непроводящего каолина проводимость композита увеличивается. Действительно, легко показать, что при заданной объемной доле проводящих частиц вероятность возникновения электрической проводимости тем выше, чем меньше средний размер таких частиц.

Пусть в единице объема композита объем проводящих включений равен ω , а радиус включений – r . Тогда число включений в единице объема составит $n = \frac{3\omega}{4\pi r^3}$. Расстояние между включениями при их равномерном распределении можно оценить как

$$l \approx \frac{1}{\sqrt[3]{n}} = r \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\omega}}$$

Согласно теории перколяции (задача связей) [18], проводимость возникает при некотором критическом значении расстояния между включениями l_c . Величина электрической проводимости тем выше, чем меньше отношение $l/l_c = \frac{r}{l_c} \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\omega}}$, что и объясняет полученный результат.

В заключение приведем несколько соображений относительно физического механизма проводимости композита. В этом плане интересным представляется тот факт, что композит является проводящим при объемных концентрациях ТРГ,

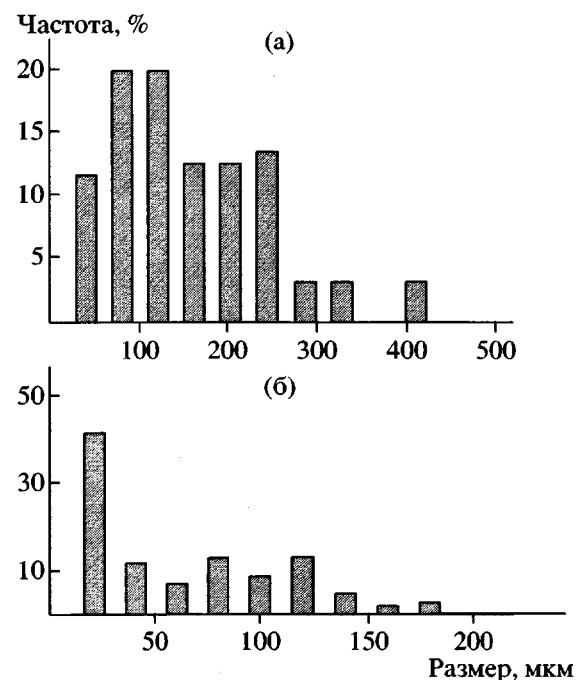


Рис. 6. Гистограммы распределения частиц ТРГ по размерам: а – композиция ЭП-6 мас. % ТРГ, б – композиция ЭП-6 мас. % ТРГ-3 мас. % каолина.

равных 2–7.5 об. %, что ниже порогового значения 16–17 об. %, даваемого теорией перколяции [18]. С нашей точки зрения это связано с тем, что при первоначальном сжатии (осадке) композита в пресс-форме графитовая фаза выстраивается в виде множества своеобразных “ежей” – включений с выходящими из них лучами. Последние представляют собой проводящие цепочки, образованные частицами графита, выдавленными в полимерную матрицу под действием приложенного давления. Благодаря наличию таких цепочек вероятность образования бесконечного кластера резко возрастает, что и обуславливает проводимость композита в сжатом состоянии при относительно малой объемной доле графита. При восстановлении размеров образца частицы в цепочках расходятся, что приводит к разрыву контакта между ними. Это объясняет увеличение электрического сопротивления при нагревании.

Восстановление проводимости цепочек при последующей осадке образца носит вероятностный характер, так как в микромасштабе структура композита не возвращается к той, что была после первой деформации. При этом осадка способствует образованию новых цепочек. В результате

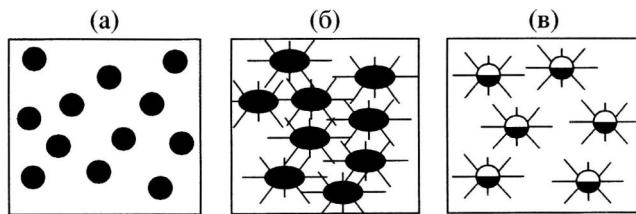


Рис. 7. Схема, поясняющая возникновение проводимости композита при объемной доле проводящей фазы меньшей порога переколяции: а – структура исходного композита (проводимость отсутствует); б – структура деформированного композита; в – структура композита после восстановления формы.

проводимость образца после вторичного деформирования несколько отличается от первоначальной. Циклирование композита по схеме деформация–восстановление формы приводит к установлению некоторого динамического равновесия между возникновением и разрушением проводящих цепочек, а удельное электрическое сопротивление образца выходит на стационарный уровень. При этом устанавливющееся значение электрического сопротивления в сжатом состоянии выше, чем после первого деформирования. Это обусловлено уплотнением графита в крупных порах полимера, снижающим вероятность его контакта с отходящими от пор цепочками и приводящим к уменьшению площади контакта частиц токопроводящего кластера. Схема, приведенная на рис. 7, поясняет сказанное. Здесь светлое поле – полимерная матрица, темные элементы – токопроводящий наполнитель.

Данное нами объяснение низкого порога переколяции в композиции ЭП–ТРГ в определенном смысле аналогично тому, что приведено в работе [19]. Ее авторы предложили модель “primary particle”, согласно которой полимерная композиция с низким значением порога переколяции может быть получена, когда частицы ТРГ состоят из радиально расположенных лепестков графита. Такая структура, в частности, формируется в композициях ПС–ТРГ и ПА–6–ТРГ, получаемых полимеризацией *in situ*. Композиция ЭП–ТРГ в исходном состоянии имеет структуру, схематически представленную на рис. 7а. По этой причине недеформированный композит имеет высокое электрическое сопротивление. Структура “ежей” (аналогичная “primary particle”) формируется лишь после деформации композита.

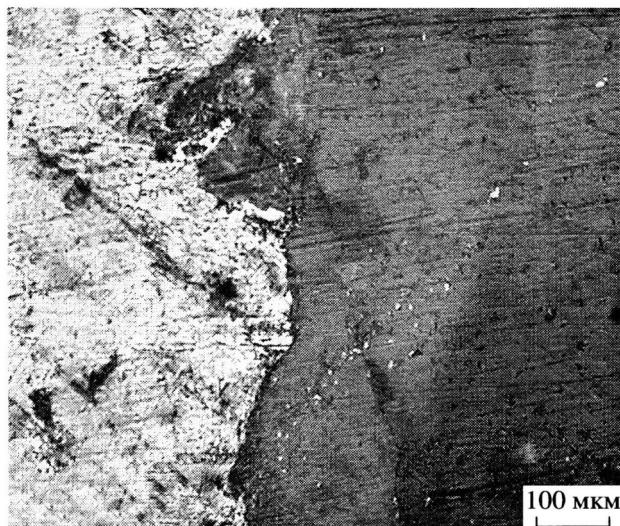


Рис. 8. Микрофотография граничного слоя ЭП–ТРГ.

Поскольку из-за сложной морфологии композита выявить наличие проводящих цепочек из ТРГ оказалось непростой задачей, для обоснования высказанной гипотезы был выполнен следующий модельный эксперимент. В цилиндрическую пресс-форму помещали два образца из ЭП, используемого в данной работе в качестве полимерной матрицы, с диаметром, близким к внутреннему диаметру пресс-формы. Между этими образцами размещали тонкую прослойку из ТРГ. Полученный сандвич, как и в случае композита ЭП–ТРГ, подвергали деформации сжатием при температуре, соответствующей высокоэластическому состоянию ЭП, и охлаждали под нагрузкой до $T < T_c$.

Исследования микроструктуры деформированных в таких условиях образцов ЭП показали наличие в них цепочек из частиц графита, которые хорошо видны на микрофотографии граничного слоя ЭП–ТРГ (рис. 8). Здесь светлые элементы – ТРГ, темное поле – ЭП. Такие цепочки направлены от поверхности контакта полимера с ТРГ в глубь образцов.

ВЫВОДЫ

Для системы эпоксидный полимер–терморасширенный графит может быть сформировано состояние, для которого характерно резкое (до трех порядков) увеличение удельного объемного электрического сопротивления в области стеклования.

Такое поведение композита достигается путем реализации эффекта восстановления формы. Дополнительное введение в полимерную композицию порошка каолина при определенной концентрации последнего существенно уменьшает абсолютное значение удельного объемного электрического сопротивления в деформированном состоянии благодаря формированию более плотной сетки из токопроводящих частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белошенко В.О., Борзенко О.П., Варюхин В.М., Шапранов В.В. Пат. 43593А Україна. 2000.
2. Beloshenko V.A., Beygelzimer Ya.E., Borzenko A.P., Varyukhin V.N. // Composites: Pt A. 2002. V. 33. P. 1001.
3. Белошенко В.А., Бейгельзимер Я.Е., Борзенко А.П., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 597.
4. Duggal A.R., Levinson I.M. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 5532.
5. Quivy A., Deltour R., Jansen A.G.M., Wyder P. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 1026.
6. Коваленко Н.А., Сыроватская И.К. // Пласт. масы. 2000. № 10. С. 7.
7. Allaoui A., Ba S., Cheng H.M., Ba J.B. // Comp. Sci. Technol. 2002. V. 62. P. 1993.
8. Коваленко Н.А., Сыроватская И.К. // Пласт. масы. 1999. № 8. С. 11.
9. Белошенко В.А., Строганов В.Ф., Шелудченко В.И., Амосова Е.В. Пат. 2141600 Россия. 1999.
10. Гуль В.Е., Соколова В.П., Клейн Г.А., Бондаренко С.З., Арипов Э.А., Берлянд А.М. // Пласт. масы. 1972. № 10. С. 47.
11. Ярошенко О.П., Шапранов В.В., Савоськін М.В., Попов А.Ф. Пат. 18065 Україна. 1997.
12. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
13. Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 5. С. 629.
14. Trznadel M., Kryszewski M. // J. Mat. Sci. C. 1992. V. 32. P. 259.
15. Крыжановский В.К., Аладышкин А.Н., Кононова О.В., Абрамова М.К., Рыжов А.Б. // Пласт. масы. 2001. № 11. С. 15.
16. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физической химии полимеров. Л.: Химия, 1990.
17. Kung T.-M., J. C. M. Li. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 10. P. 2433.
18. Grimmet G. Percolation. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
19. Zou J.-F., Yu Z.-Z., Pan Y.-X., Fang X.-P., Ou Y.-C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. № 10. P. 954.

Shape Memory and Electric Resistance of an Epoxy Polymer-Expanded Graphite Composition

V. A. Beloshenko, Ya. E. Beigel'zimer, V. N. Varyukhin, and Yu. V. Voznyak

*Donetsk Physics and Technology Institute, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. R. Lyuksemburg 72, Donetsk, 83114 Ukraine*

Abstract—The behavior of electric resistance R of compression-deformed samples of epoxy polymer-thermally expanded graphite (EP-TEG) and EP-TEG-kaolin compositions was investigated in the temperature range of shape recovery. It was shown that the shape recovery process was accompanied by an abrupt increase in the R value. The addition of kaolin decreased the absolute value of resistivity of deformed polymer compositions and increased the magnitude of the resistance jump. The results obtained were explained in terms of the percolation model, attracting light-microscopy and DCS data.