

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФЕНОМ

Лебедев О.В.^{1,2}, член-корреспондент РАН Озерин А.Н.²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

РАН

В данной работе впервые описана возможность получения упроченных ориентированных электропроводящих нанокомпозитов методом однородного. После использования этого метода прочностные показатели возрастают на порядки по сравнению с неориентированным состоянием.

Известно, что ориентационная вытяжка является эффективным способом улучшения механических свойств полимерных материалов [1]. Однако ориентационная вытяжка полимерных композиционных материалов, наполненных различного рода дисперсными наполнителями, часто сопровождается их хрупким разрушением уже на начальных стадиях деформации [1].

Исследовали образцы полимерного композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обладающего нодулярной морфологической структурой (молекулярная масса $5 \cdot 10^6$, значение насыпной плотности реакторного порошка - 0.058 г/см^3), наполненного порошком нанографена (НГ) фирмы Graphene Laboratories (<https://graphene-supermarket.com>). Именно для этого типа наполнителя, в силу очень высокой анизотричности частиц, можно реализовать достижение порога перколяции, необходимого для появления проводимости у композиционного материала, при минимальных степенях наполнения композита. Это, в свою очередь, должно способствовать проведению процесса ориентации наполненного композита, с возможностью

достижения повышенных упруго-прочностных характеристик материала. Смешение компонент - полимера и НГ в виде порошка, проводили механическим способом ввиду недопустимости нагрева порошка СВМПЭ до температур. Образцы композиционных материалов (ПЭНГ) в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили холодным прессованием материала при 200 атм. В качестве образцов сравнения исследовали исходные неориентированные образцы ПЭНГ.

Предварительную обработку исследуемых образцов выполняли в специальном приспособлении, обеспечивающем сочетание деформации сжатия и однородного сдвига образца, помещенного между обкладками из пластичного сплава Pb/Sn, при продавливании его через коническую фильеру определенного диаметра, задающую величину предварительной деформации [2].

Значения модуля упругости E , разрывной прочности σ и разрывного удлинения ε приготовленных образцов ПЭНГ измеряли при одноосном растяжении образцов с длиной рабочей части 10 мм на универсальных испытательных машинах Tinius Olsen HIKS и Shimadzu AGS-10. Испытания образцов проводили на воздухе при комнатной температуре и скорости перемещения подвижного зажима 2 мм/мин. Термическую обработку проводили в высокотемпературной печи, входящей в комплектацию Shimadzu AGS-10.

Измерения электропроводности сформированных пластин композита и ориентированных образцов выполняли с помощью мультиметра 34401A фирмы Agilent.

Дифрактограммы в больших углах рассеяния регистрировали на дифрактометре D8 фирмы "Bruker" с фокусирующим германиевым кристаллом-монохроматором на первичном пучке ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) методом съемки "на просвет" в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10^\circ - 50^\circ$.

Электронно-микроскопические исследования образцов при разных увеличениях выполняли на сканирующем микроскопе JEOL JSM-35. Напыление металла не проводили, что позволяло выявить ("контрастировать") проводящие и непроводящие участки структуры композита. Для препарирования образцов использовали метод низкотемпературного скола при температуре жидкого азота.

Зависимость значения удельной проводимости от объемной концентрации наполнителя представлена на рис. 1 в логарифмической системе координат,

который можно аппроксимировать сигмной. Таким образом, появление проводимости у наполненного композита в зависимости от концентрации наполнителя носит пороговый характер.

Исходя из построенной зависимости, значение порога перколяции находится на уровне 2% объемного содержания НГ.

Испытания неориентированных образцов ПЭНГ на способность к одноосной ориентационной вытяжке при комнатной температуре показали, что значение разрывных напряжений в этом случае слишком низки (не превосходят 20 МПа), как и значения разрывного удлинения (10% и менее).

Было установлено [2], что если такой "хрупкий" исходный композиционный материал подвергнуть предварительной однородной сдвиговой деформации, то его прочностные характеристики значительно возрастают.

В начальных экспериментах исследовали образцы с концентрацией НГ в композите 4.3 об.% (10 мас.%), что обеспечивали высокий начальный уровень проводимости. Для этой концентрации был изготовлен набор осажженных образцов, которые в дальнейшем подверглись различным степеням деформации (ориентационной вытяжки) в условиях однородного сдвига, после чего образцы испытывали на разрыв при растяжении.

Как ожидалось, с ростом кратности вытяжки в условиях однородного сдвига происходит рост значений механических характеристик, в частности разрывного напряжения (рис. 1).

В дополнение к этому, на примере серии образцов, имеющих одинаковые значения кратности ориентационной вытяжки, но разное содержание НГ в композите, исследовали влияние концентрации наполнителя на механические характеристики образцов, прошедших деформирование в условиях однородного сдвига. Соответствуя ожиданиям, последующее увеличение концентрации наполнителя (вплоть до 20 об.%), приводило к «охрупчиванию» композита в целом. Однако, даже при столь значительных значениях объемной концентрации величина разрывного напряжения в несколько раз превосходила величины для описанных в литературе композитов на основе неориентированных полимерных матриц и проводящего наполнителя [3], а так же полученных нами.

При исследовании зависимости проводимости для различных концентраций при постоянной кратности ориентационной вытяжки в условиях однородного сдвига было обнаружено смещение значения порога перколяции в сторону большей величины (рис. 1). Отсюда следует вывод о том, что повышение прочностных характеристик исследуемых наполненных композитов посредством деформации в условиях однородного сдвига ведет к ухудшению их проводящих свойств. Очевидно, что в таком случае разумным компромиссом в достижении комплекса высоких эксплуатационных свойств наших материалов был бы поиск оптимального значения концентрации и степени вытяжки, при которых все свойства материала были бы лучше свойств аналогов.

Измеряя проводимость при варьировании степени вытяжки и постоянной концентрации (рис. 2), приходим к выводу, что исчезновение проводимости имеет также пороговый характер, который аппроксимируется сигмоидой. Очевидно, что оптимальным для сочетания высокого уровня проводимости и высокой прочности ориентированного образца будет являться именно предпороговое значение кратности ориентационной вытяжки. В случае концентрации 4,3 % (ПЭНГ-4.3) пороговая кратность предварительной вытяжки в условиях однородного сдвига находится около значения 7.

Помимо изучения влияния больших деформаций при ориентационной вытяжке на проводимость композитов ПЭНГ, в данной работе исследовали изменение проводимости таких материалов при малых (упругих) деформациях предварительно ориентированных образцов.

Деформационные кривые $\sigma - \epsilon$ при упругом нагружении сопоставляли с изменением проводимости образцов в этом процессе.

Для исследований был выбран образец ПЭНГ-4.3 с высоким уровнем проводимости. Сравнивали между собой поведение исходного образца, полученного деформированием в условиях однородного сдвига до кратности вытяжки ~ 4.5 , и того же образца, прошедшего стадию отжига с фиксированными концами (без усадки) при температуре 130 °С. Отжиг образца приводил к заметному изменению значения начального модуля упругости образца (с 1.1. до 2.5 ГПА), что моделировало одну из возможностей изменения структуры

ориентированного матричного полимера для проверки влияния структуры матрица на комплекс электрофизических характеристик композита.

Зависимости сопротивления образцов от относительного удлинения при малых деформациях в области упругости исследуемых образцов, которые соответствуют кривым деформации при нагружении (рис. 3), приближенно можно считать линейными и близкими к обратимым, принимая во внимание уровень обратимости соответствующих деформационных кривых.

При анализе участков кривых до значения относительного удлинения порядка 3%, можно аппроксимировать их линейными функциями и сравнить соответствующие коэффициенты пропорциональности между приращением сопротивления и изменения относительного удлинения что будет характеризовать их так называемый "тензоэффект".

Коэффициенты пропорциональности остаются примерно равными (0.3 – 0.4 кОм/ % упругой деформации), независимо от предварительного отжига или того, был ли образец подвергнут упругой деформации в первом или втором цикле.

В случае же дальнейшего увеличения кратности вытяжки в условиях однородного сдвига, значения коэффициентов пропорциональности у линейных участков могут отличаться на порядки, а так же проявляется резкий нелинейный рост зависимости сопротивления от относительного удлинения при увеличении значения относительного удлинения свыше 3%.

Для изучения характера распределения частиц в полимерной матрице, а так же для исследования текстуры самого полимера после осадки в пресс-форме, был использован метод рентгеновский дифракции в больших углах. Дифрактограммы образцов для двух вариантов ориентации образца относительно направления падающего первичного пучка: съемка "в лоб" – первичный пучок перпендикулярен плоскости образца (вдоль направления осадки в пресс-форме) и съемка "в бок" – первичный пучок параллелен плоскости образца.

Рефлексы, соответствующие НГ, имеют заметно различающуюся интенсивность при съемке "в лоб" и "в бок". Это означает, что плоскости графита частиц НГ ориентируются при осадке композита вдоль плоскостей, перпендикулярных направлению осадки, то есть формируют плоскостную текстуру.

Такое же утверждение справедливо и для кристаллитов матричного полимера – ПЭ. Действительно, как это следует из кристаллической структуры, симметрии и размеров элементарной ячейки, интенсивность рефлексов 110 и 200 ромбической фазы ПЭ должны соотноситься как 4:1 в случае изотропной ориентации кристаллитов ПЭ. Нами найдено, что отношение интенсивности данных рефлексов составляет $\sim 3:1$ для съемки "в бок" и $\sim 5:1$ для съемки "в лоб".

Плоскостная текстура структурных элементов композита (ПЭ и НГ) была обнаружена также и на микрофотографиях поверхностных сколов образцов ПЭНГ, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2).

Результаты, представленные на рис. 2, позволяют объяснить описанное выше явление потери проводимости композита при превышении некоторой пороговой величины деформации материала в условиях однородного сдвига. В процессе препарирования поверхности образцов для исследования методом ЭМ напыление металла сознательно не проводили. Это позволило выявить ("контрастировать") проводящие и непроводящие участки структуры композита. Можно полагать, что непроводящими участками материала являются области чисто полимерной непроводящей матрицы ПЭ, а проводящие области содержат достаточно большое количество частиц НГ.

На микрофотографиях рис.2 видно, что проводящие участки (черные области на микрофотографиях) удаляются друг от друга при увеличении кратности вытяжки при однородном сдвиге, и, в конце концов, изолируются непроводящими областями (белые области на микрофотографиях) при высоких значениях кратности ориентационной вытяжки.

Полагаем, что подобная трансформация структуры композита в процессе ориентационной вытяжки может объяснить резкое исчезновение проводимости по мере достижения некоторого среднего расстояния между частицами, при котором перенос электронов от одного проводящего участка к другому становится невозможным. Можно сделать вывод, что подобное поведение наполнителя, связанное с практическим отсутствием взаимодействия его с полимерной основой, можно будет не ожидать для случая полимера и наполнителя, взаимодействующих в разной степени сильнее, что открывает новые возможности для исследований.

Таким образом, используя описанный ранее твердофазный безрастворный способ получения упрочненного ориентированного электропроводящего полимерного композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наночастиц графита в качестве наполнителя, может быть получен электропроводящий материал, оптимизированный по комплексу упруго-прочностных и электропроводящих свойств, который имеет начальный модуль упругости 1.1-1.3 ГПа, разрывную прочность – 45-65 МПа, разрывное удлинение при испытании на растяжение – 10-20 %, удельное сопротивление – $10 \cdot 10^3$ Ом*м и обладающий так называемым "тензоэффектом" – обратимым изменением электросопротивления образца при его малых упругих деформациях в направлении оси ориентационной вытяжки. Величина эффекта характеризуется значениями порядка 0.3 – 0.4 кОм/ % упругой деформации для оптимизированного по комплексу упруго-прочностных и электропроводящих свойств композита. Это показывает, что предварительная обработка электропроводящих полимерных композиционных материалов посредством сочетания деформации сжатия и деформации однородного сдвига определенной величины способствует достижению высоких значений упруго-прочностных характеристик при сохранении проводящих свойств композита.

Возможность использовать эту уникальную методику на композитах на основе различных полимерных материалов, а так же типов наноразмерных наполнителей, позволяет найти более перспективный подход к получению сравнительно прочных электропроводящих композитных материалов.

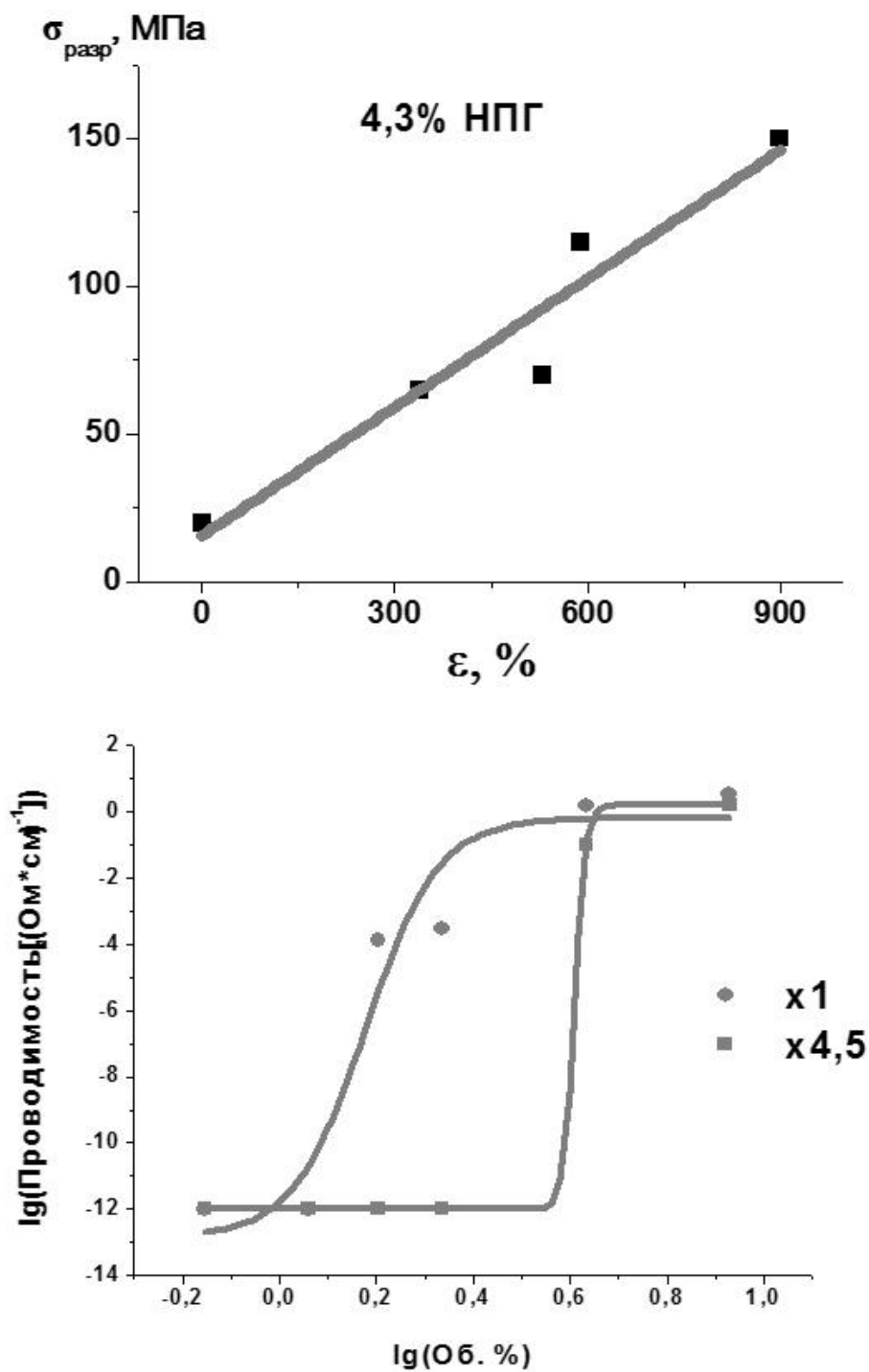
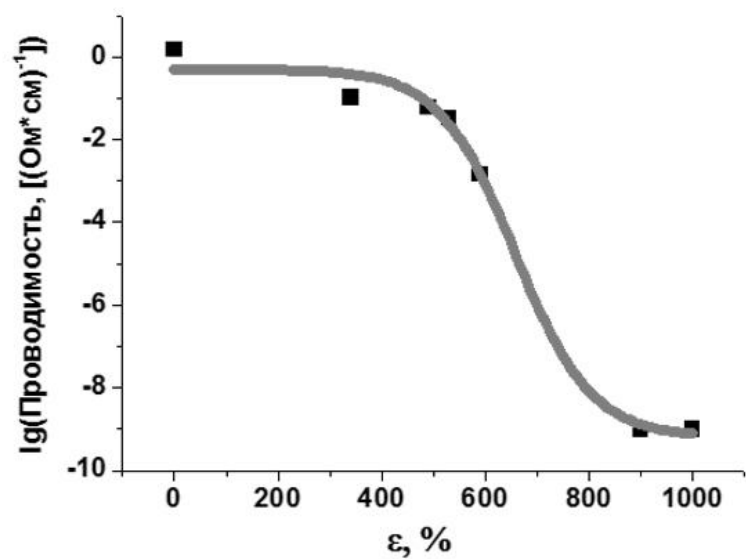


Рис.1. Зависимости разрывного напряжения от степени вытяжки для ПЭНГ-4.3 и удельной проводимости от об. сод. НГ для недеформированного и деформированного с кратностью вытяжки 4.5 ПЭНГ композитов



x4,5

x5,9

x10

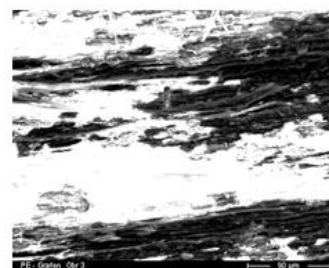
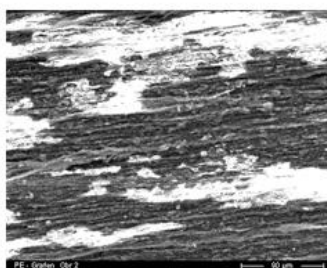
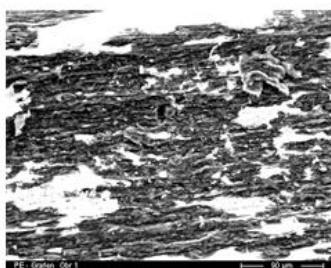


Рис. 2. Зависимость проводимости от степени ориентационной вытяжки в условиях однородного сдвига для ПЭНГ-4.3 и электронно-микроскопические снимки поверхности образца ПЭНГ-4.3 с разной кратностью вытяжки

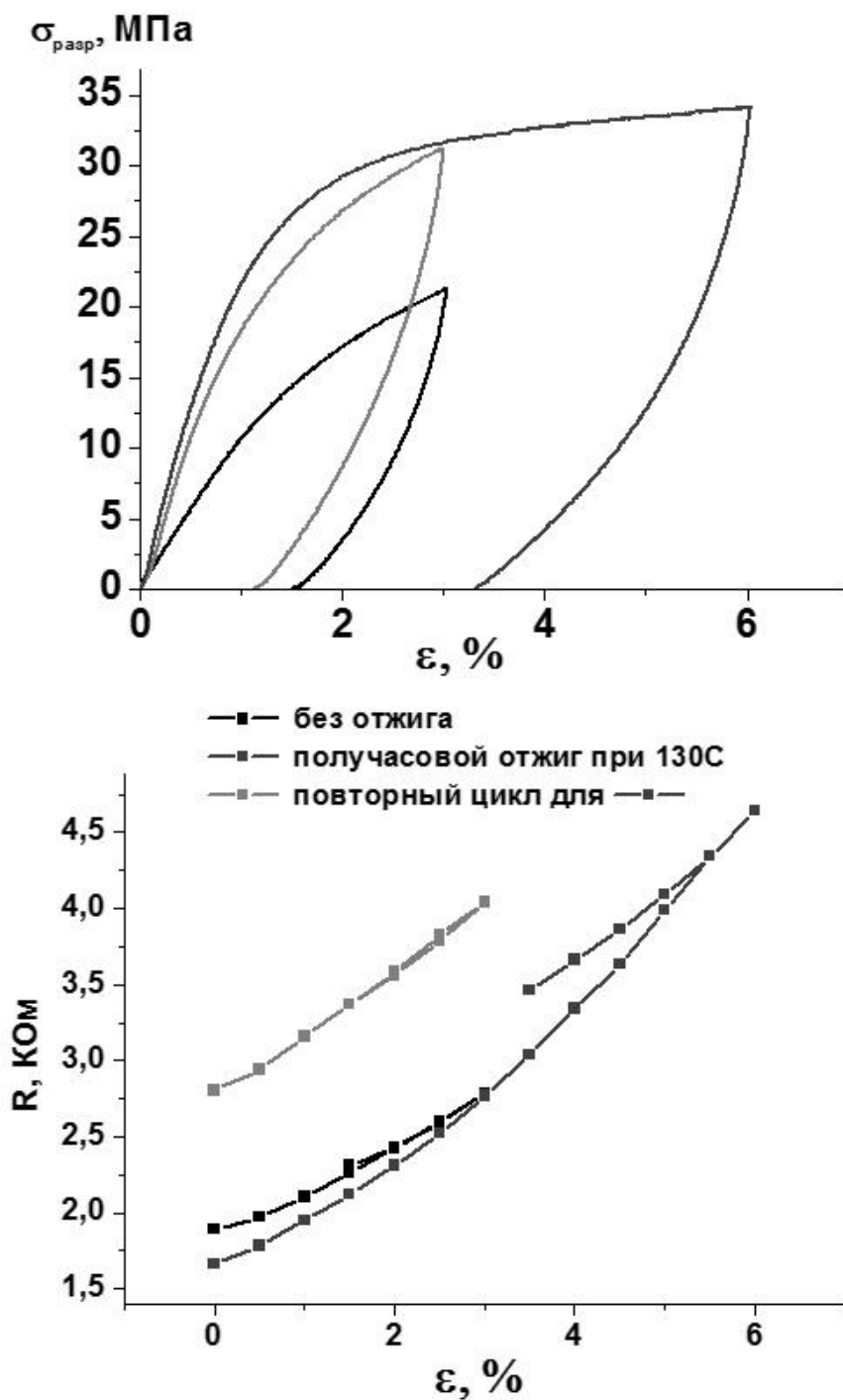


Рис. 3. Деформационные кривые и зависимости сопротивления от деформации для композита ПЭНГ-4.3 с кратностью вытяжки 4.5 при малых деформациях с различными начальными условиями

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Озерин, С. С. Иванчев, С. Н. Чвалун, В. А. Аулов, Н. И. Иванчева, Н. Ф. Бакеев.// Свойства ориентированных пленочных нитей, полученных методом прямого безрастворного формования насцентного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированного с использованием постметаллоценового катализатора. *Высокомолекулярные соединения, Серия А, том 54, № 12, с. 1731–1736 2012*
2. А. С. Кечекьян и др..// Влияние предварительного сжатия и однородного сдвига на деформационное поведение наполненного полимерного нанокомпозита при ориентационной вытяжке. *Доклады академии наук, том 449, № 3, с. 300–303 2013*
3. Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков.// Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов- *Российские нанотехнологии, Том 8, № 3-4 - 28-46 с. 2013.*