

УДК 539.216; 538.22.

Авраменко Т.Г.¹, аспірант
Іваненко К.О.¹, к.ф.-м.н.
Михалюк О.В.¹, к.ф.-м.н.
Рево С.Л.¹, д.ф.-м.н., проф

Структура та міцність нанокмпозиції фторопласт-диспергований терморозширений графіт

В роботі досліджено структуру, характеристики міцності і електропровідності нанокмпозиційного матеріалу фторопласт термічно розширений графіт. Розглянуто вплив на ці властивості зміни дисперсності, морфології та концентрації термічно розширеного графіту.

Ключові слова: нанокмпозиційний матеріал, термічно розширений графіт, міцність, електропровідність

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: revo@univ.kiev.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

До числа пріоритетних напрямків розвитку сучасної науки відносяться проблеми створення нових матеріалів для різних областей економіки. Зокрема, це проблеми розробки полімерматричних композиційних матеріалів (ПКМ) з наперед заданими функціональними властивостями [1]. Направленим регулюванням структури та властивостей ПКМ при використанні ефективних дисперсних порошкових чи волокнистих армуючих наповнювачів для полімерних матриць можна створити композиційні матеріали (КМ) з вдосконаленими, а іноді, навіть, і унікальними, експлуатаційними характеристиками. Серед них особливе місце займають електропровідні ПКМ, які, окрім невисокої собівартості, мають ряд переваг в порівнянні з металевими аналогами. Висока хімічна і термостійкість, низька питома вага цих матеріалів дозволяють широко використовувати їх в екстремальних умовах. Крім того, в залежності від виду наповнювача, дисперсності і морфології його частинок, їх розподілу в полімерній матриці, характеру адгезійних зв'язків матриця-наповнювач, фізико-

A. T. Avramenko¹, PhD stud.,
K. O. Ivanenko¹, PhD
O. V. Mykhalyuk¹, PhD,
S. L. Revo¹, Dr. Sci., Prof.,

Structure and strength properties of the nanocomposite material on the base of fluoroplastic and dispersed thermally exfoliated graphite

The structure, strength and conductive properties of the composite materials on the base of fluoroplastic and thermally exfoliated graphite have been investigated. The influence of the dispersity, morphology and content of thermally exfoliated graphite on these properties have been revealed.

Key Words: nanocomposite material, thermally exfoliated graphite, strength, conductivity.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: revo@univ.kiev.ua

механічні характеристики КМ можуть суттєво змінюватись [1-2].

В роботі встановлено фізичні закономірності впливу дисперсності вуглецевого нанонаповнювача у вигляді термічно розширеного графіту (ТРГ) на електропровідність, границю міцності, модуль пружності та відносне видовження при розриві зразків КМ фторопласт (ФП)-ТРГ.

Методика експерименту

Вихідний порошок ТРГ, мікроструктура якого надана на рис. 1а, диспергували за допомогою механічного міксера. Під час подрібнення черв'якоподібні частинки ТРГ, які являють собою набори пачок графенових площин, товщина яких може досягати кількох нанометрів, а віддаль між ними лежить в межах від 10 нм до 10 мкм, розшаровуються на окремі лусочки, змінюючи свою морфологію, що добре видно з рис. 1. Отриманий порошок сепарували методом сухого просіювання за допомогою набору сит. В результаті було одержано 4 фракції порошку з розміром поперечного перерізу його частинок(h):

40...60, 60...100, 160...200, 200...315 мкм. Після цього порошки ФП і ТРГ у відповідних пропорціях ретельно змішували і спікали у циліндричній пресформі при тиску 20 МПа та температурі $(217 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Товщина отриманих зразків становила $(1...1,5)$ мм, а діаметр – 20 мм.

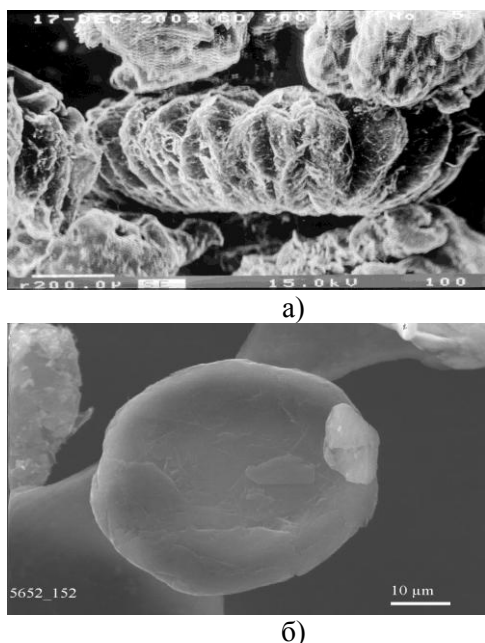


Рис. 1. Мікроструктура порошку ТРГ до (а) та після (б) диспергування

Електропровідність зразків визначали чотириточковим методом. Для вимірювання границі міцності при розтягуванні (σ_e) зразків використовували розривну машину горизонтального типу з виводом інформації на комп'ютер. Відносна похибка цих вимірювань не перевищувала 3%.

Результати досліджень та їх обговорення

Електропровідність (σ) скомпактованих зразків ПКМ з різною концентрацією (C) і дисперсністю наповнювача в напрямку, перпендикулярному площині зразків, наведені

в табл. 1.

З таблиці видно, що зі зменшенням дисперсності наповнювача, електропровідність ПКМ зростає. Аналогічну тенденцію впливу на електропровідність має і концентрація. Якщо, наприклад, для ПКМ ФП-ТРГ з $C(\text{ТРГ}) = 5$ об.% зі зміною середнього розміру частинок наповнювача від 40 до 260 мкм - величина σ зростає від $3,5 \cdot 10^{-13}$ до $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, то при цих же умовах для композиції з $C(\text{ТРГ}) = 20$ об.% питома електропровідність збільшується вже від 40,3 до $1,9 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Все це вказує на зміну характеру електропровідності, що, перш за все, пов'язано з просторовим розподілом наповнювача і здатністю його частинок утворювати неперервний кластер в полімерній матриці.

Оскільки метою роботи було одержання електропровідних ПКМ з оптимальними характеристиками фізико-механічних характеристик та встановлення особливостей впливу на вказані характеристики дисперсності вуглецевого наповнювача, то нижче (рис. 2) і представлені результати дослідження характеристик міцності одержаних композицій.

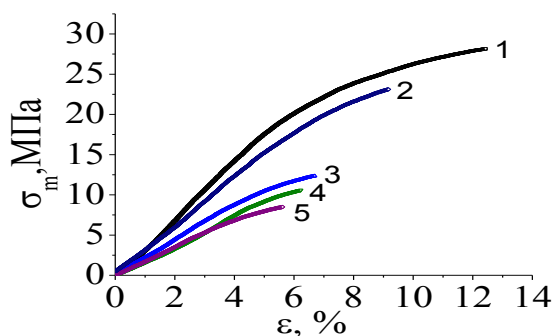


Рис. 2. Залежності напруження від відносної деформації ε при розтягуванні зразків ПКМ ФП-ТРГ ($C = 10$ об.% ТРГ) з різною дисперсністю частинок ТРГ $h(\text{мкм}) = 40...60$ (1), $60...100$ (2), $160...200$ (3), $200...315$ (4), вихідний ТРГ (5).

Таблиця 1

Залежності питомої електропровідності ПКМ ФП-ТРГ від концентрації і середнього розміру поперечного перерізу частинок наповнювача

$C(\text{ТРГ}),$ об. %	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$			
	$h=(40...60)\text{мкм}$	$h=(60...100)\text{мкм}$	$h=(160...200)\text{мкм}$	$h=(200...315)\text{мкм}$
5	$3,5 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$
10	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	10,1	91
15	3,5	18,7	36,1	$1,1 \cdot 10^2$
20	40,3	67,6	$1,2 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$

З рисунку видно, що при збільшенні дисперсності частинок ТРГ границя міцності при розтягуванні композиційного матеріалу збільшується, збільшується його відносне видовження зафіксоване при розриві.

Це підтверджується залежностями границі міцності та критичної відносної деформації зразків від середнього розміру частинок ТРГ, наданими на рис. 3.

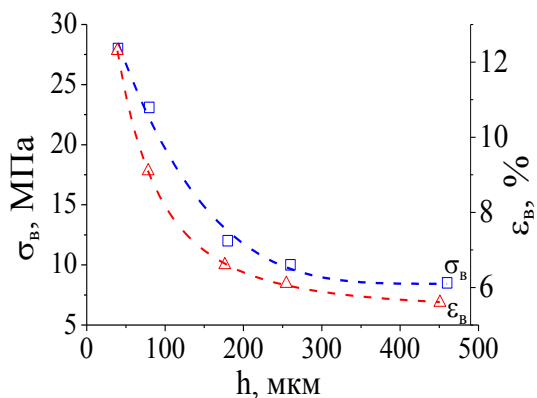


Рис. 3. Залежності границі міцності при розтягуванні та критичної деформації зразків ФП-ТРГ $C(\text{ТРГ}) = 10$ об.% від середнього розміру його частинок

Для зразка КМ з дисперсністю ТРГ (40...60) мкм матеріал руйнується при напруженні $\sigma_e = (28 \pm 0,5)$ МПа, в цей час його видовження становить приблизно $\varepsilon_e \approx 12$ %. Для КМ з вихідним порошком ТРГ фіксували втричі менші значення границі міцності. Так, при критичній відносній деформації $\varepsilon_e = 5,57$ %, його $\sigma_e = (8,4 \pm 0,5)$ МПа. Це можна пояснити тим, що частинки меншого розміру, змінюючи свою морфологію, ефективніше блокують розповсюдження дефектів при збільшенні напруження, і гальмують переорієнтацію макромолекул матриці.

Зростання концентрації ТРГ призводить до погіршення характеристик міцності ПКМ. Аналіз результатів випробувань на міцність вказаних зразків з різними концентраціями ТРГ показав, що з ростом його концентрації значення величини σ_B композиції зменшується. Так, наприклад, зразки ПКМ з $C(\text{ТРГ}) = 20$ об.% і середнім розміром його частинок $h = (200...315)$ мкм є найкращими. Для них $\sigma_e = 9 \pm 0,5$ МПа, що майже втричі менше порівняно зі значенням границі міцності ПКМ з $C = 5$ об.% і $h(\text{ТРГ}) = (40...60)$ мкм. При цьому, критичні деформації розглянутих зразків становлять 5,1 і

17 %, відповідно. Для композиції з $C = 15$ об.% при зміні дисперсності ТРГ від 40 до 260 мкм напруження при розриві зменшується від ~ 15 до 10 МПа, а відносне видовження – від ~ 11 до 6 %. Така поведінка параметрів ПКМ пов'язана зі структурними змінами, які відбуваються в них при зміні концентрації та дисперсності наповнювача. Так, зі збільшенням вмісту ТРГ в композиції відбуваються процеси послідовного структурування матриці, зміни ступеню її кристалізації, утворення кластерних скупчень дисперсних частинок наповнювача. Зі збільшенням концентрації наповнювача його кластери стають структурно домінуючими в об'ємі КМ, а так як ФП характеризується слабкою адгезійною взаємодією з частинками ТРГ [3], то руйнування матеріалу відбувається по міжкластерним областям ТРГ і по зонах контактів структурних елементів ФП та ТРГ. Таким чином, розповсюдження тріщин в КМ відбувається і по наповнювачу, і по слабким зонам адгезійного контакту наповнювача з матрицею. Крім того, більші за розміром частинки ТРГ, завдяки своїй морфології, при збільшенні їх концентрації, проявляють кращу здатність до утворення неперервного кластеру в структурі полімерної матриці. Дрібніші, мають іншу морфологію, їх форма наближається до рівновісної, а здатність формувати неперервні ланцюжки зменшується. Таким чином, зі збільшенням C і зменшенням дисперсності ТРГ в КМ відбувається еволюція полімерних прошарків між частинками наповнювача, змінюються їх геометричні параметри, збільшується кількість безпосередніх контактів між частинками ТРГ. Сам же характер зміни поведінки σ_e ПКМ пояснюється переходом від адгезійної міцності зв'язків наповнювач-матриця до домінуючої ролі міцності когезійних зв'язків наповнювач-наповнювач.

Особливо важливим є те, що при збільшенні дисперсності ТРГ КМ стає більш жорсткішим. Наприклад, при одній і тій же концентрації ТРГ $C = 5$ об.% з різною його дисперсністю, пружні властивості ПКМ не лишаються сталими. Зі збільшенням середнього розміру частинок наповнювача відбувається зменшення величини ефективного модуля (E) (рис.4). В порівнянні з чистим фторопластом, для якого модуль пружності становить приблизно 1,2 ГПа [3], додавання 5 об.% ТРГ з дисперсністю частинок 40 мкм робить композиційний матеріал менш жорсткішим. Для нього величина $E = 262 \pm 0,5$ МПа, а додавання порошку ТРГ з

середнім розміром частинок (200...315) мкм призводить до зменшення ефективного модуля ще на ~46 МПа.

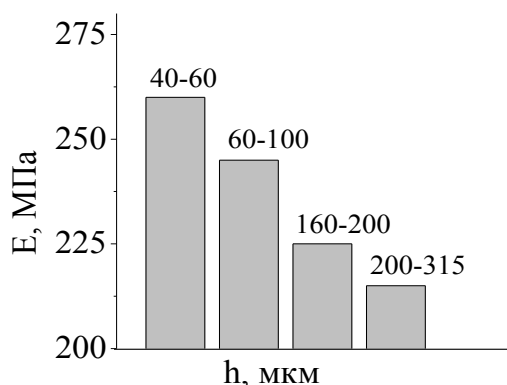


Рис. 4. Залежності ефективного модуля зразків КМ ФП – ТРГ з концентрацією ТРГ $C = 5$ об.% від середнього розміру частинок ТРГ.

Загальну картину впливу, як дисперсності так і об'ємного вмісту ТРГ на жорсткість ПКМ ФП-ТРГ дають відповідні залежності для ефективного модуля, представлені на рис 5.

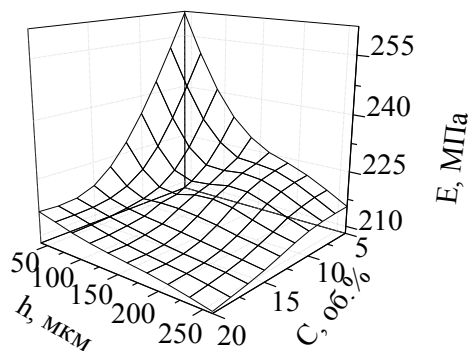


Рис. 5. Залежності ефективного модуля пружності зразків ПКМ ФП – ТРГ від концентрації ТРГ та дисперсності його частинок.

Список використаних джерел

1. *Socolova J.A, Shebanov S.M., Kandyrin L.B., Kalugina E.V.* Polymer nanocomposites. Structure. Properties.//Plasticheskie Massy. – 2009. - № 3. – P. 18-23. (in Russian).
2. *Hassan Mahfuz, Ashfaq Adnan, Vijaya K. Rangari, Shaik Jeelani, Bor Z. Jang.* Carbon nanoparticles/whiskers reinforced composites

Зростання процентного вмісту наповнювача зменшує значення ефективного модуля. Так, наприклад, для композицій, розмір частинок наповнювача у яких менше 60 мкм, збільшення його концентрації з 5 до 15 об.%, супроводжується зменшенням модуля з 260 до 220 МПа. Крім того, динаміка зміни $E=f(C)$ зразків зі збільшенням дисперсності частинок ТРГ збільшується. Так, для ПКМ із середнім розміром частинок ТРГ (200...315) мкм зі збільшенням його концентрації від 5 до 20 об.% величина E зменшується лише на 7 МПа, в той час як для зразків ФП-ТРГ з $h(\text{ТРГ}) = 40$ мкм відповідна зміна становить майже 50 МПа. Аналіз отриманих результатів, дає можливість стверджувати, що зі зменшенням розмірів частинок ТРГ, зростає енергія їх внутрішньої взаємодії з фторопластовою матрицею, в результаті чого ПКМ стає більш жорстким.

Аналіз представлених у роботі даних дозволяє зробити наступні висновки:

- для наноконпозиційних матеріалів фторопласт – термічно розширений графіт зменшення поперечного перерізу частинок ТРГ, використаних для виготовлення композиції, з 260 до 40 мкм дозволяє покращити їх фізико-механічних характеристики. Це зумовлено тим, що дрібніші частинки більш ефективно гальмують рухливості дефектів структури та перешкоджають переорієнтації макромолекул полімерної матриці при деформації;

- дисперсність та морфологія електропровідних частинок наповнювачів є визначальними факторами при формуванні з них в полімерних матрицях перколяційних кластерів. Оптимізація цих факторів дозволяє одержати електропровідну композицію без суттєвої втрати міцнісних характеристик матриці.

and their tensile respons//J.Compos. Part A-appl. Sci. Manuf.- 2004.-**35**, N5.- P.519-527. (in USA).

3. *Panshin J.A, Malkevich S.G Dunaevskaya T.S.* Fluoroplastics. - L.: Himiya, 1978. – 232 p. (in Russian)

Надійшла до редколегії 27.03.13