

УДК 539.216; 538.22

Вплив дисперсності наповнювача на фізико-механічні та електрофізичні характеристики наноконпозиційного матеріалу фторопласт – термічно розширений графіт

С.Л. Рево, Т.Г. Авраменко, О.І. Бошко, М.М. Дашевський, К.О. Іваненко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
64/13, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна

Проаналізовано вплив дисперсності наповнювача з терморозширеного графіту (ТРГ) на границю міцності, модуль пружності та електроопір наноконпозиційного матеріалу (НКМ) з фторопластовою матрицею. Встановлено, що змінюючи дисперсність і морфологію частинок ТРГ, можна отримати НКМ з оптимальним, наперед заданим співвідношенням електрофізичних і фізико-механічних характеристик.

Ключові слова: наноконпозиційний матеріал, термічно розширений графіт, міцність, питомий електроопір, дисперсність.

Вступ.

На сьогодні у матеріалознавстві значний науковий інтерес становлять наноконпозиційні матеріали (НКМ) на основі полімерних матриць. Ці матеріали мають невелику питому вагу та ϵ , водночас, міцними, стійкими до агресивних середовищ, технологічно вигідними. При цьому, інтерес до ряду розроблених НКМ зумовлений гарним співвідношенням ціни та якості, тобто значною економічністю і ефективністю використання [1–3]. Додавання до полімерних матриць незначної кількості нанонаповнювачів дає змогу в певній мірі покращити практично важливі характеристики матеріалу та забезпечити нові, важливі для його використання властивості. Зокрема, полімерні НКМ можна зробити електропровідними, надати їм люмінесцентних або магнітних властивостей та ін [1–6].

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни фізико-механічних та електрофізичних характеристик наноконпозиційного матеріалу фторопласт (основа) марки ВЗ (ФП) – термічно розширений графіт (ТРГ-наповнювач) при зміні дисперсності частинок наповнювача [7, 8].

Методика експерименту.

Для виготовлення зразків використовували порошки ФП марки ВЗ і ТРГ. Розмір частинок ФП становить декілька мікрон, а надмолекулярний рівень його структури в закристалізованому стані включає в себе області з дальнім порядком – кристаліти і ділянки прохідних макроланцюгів, розміри яких досить малі і в перерізі становлять 15–20 нм. Насипна густина порошку ТРГ становила $0,015 \text{ г/см}^3$, а площа його питомої поверхні $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Крім того, як показали

попередні дослідження [9], на відміну від звичайного графіту, який є типовою «стопчатою» структурою, де окремі графенові шари об'єднані в 3D кристал, мікроструктура ТРГ являє собою довільно орієнтовані в просторі пачки графенових площин, товщина яких може досягати кількох нанометрів, а віддалі між ними лежить у межах від 10 нм до 10 мкм.

ТРГ диспергували у механічному міксері. Швидкість обертання ротора міксера становила $(15\text{--}18) \cdot 10^3 \text{ об/хв}$. Під час обробки в міксері частинки ТРГ подрібнювались і змінювали свою морфологію (рис. 1).

У результаті диспергування отримали порошки ТРГ з широким спектром розмірів частинок. Поділ диспергованих частинок на фракції з обраним діапазоном їхніх розмірів здійснювали за допомогою сит на механічній сівалці. Концентрацію наповнювача змінювали від 5 до 20 % об., а дисперсність (середній розмір поперечного перерізу – d) частинок – від 40 до 260 мкм. Суміш порошків ФП і ТРГ у відповідних пропорціях ретельно перемішували. Після цього їх

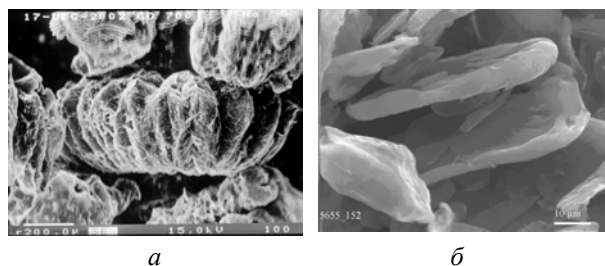


Рис.1. Мікроструктура термічного розширеного графіту до (а) та після (б) диспергування

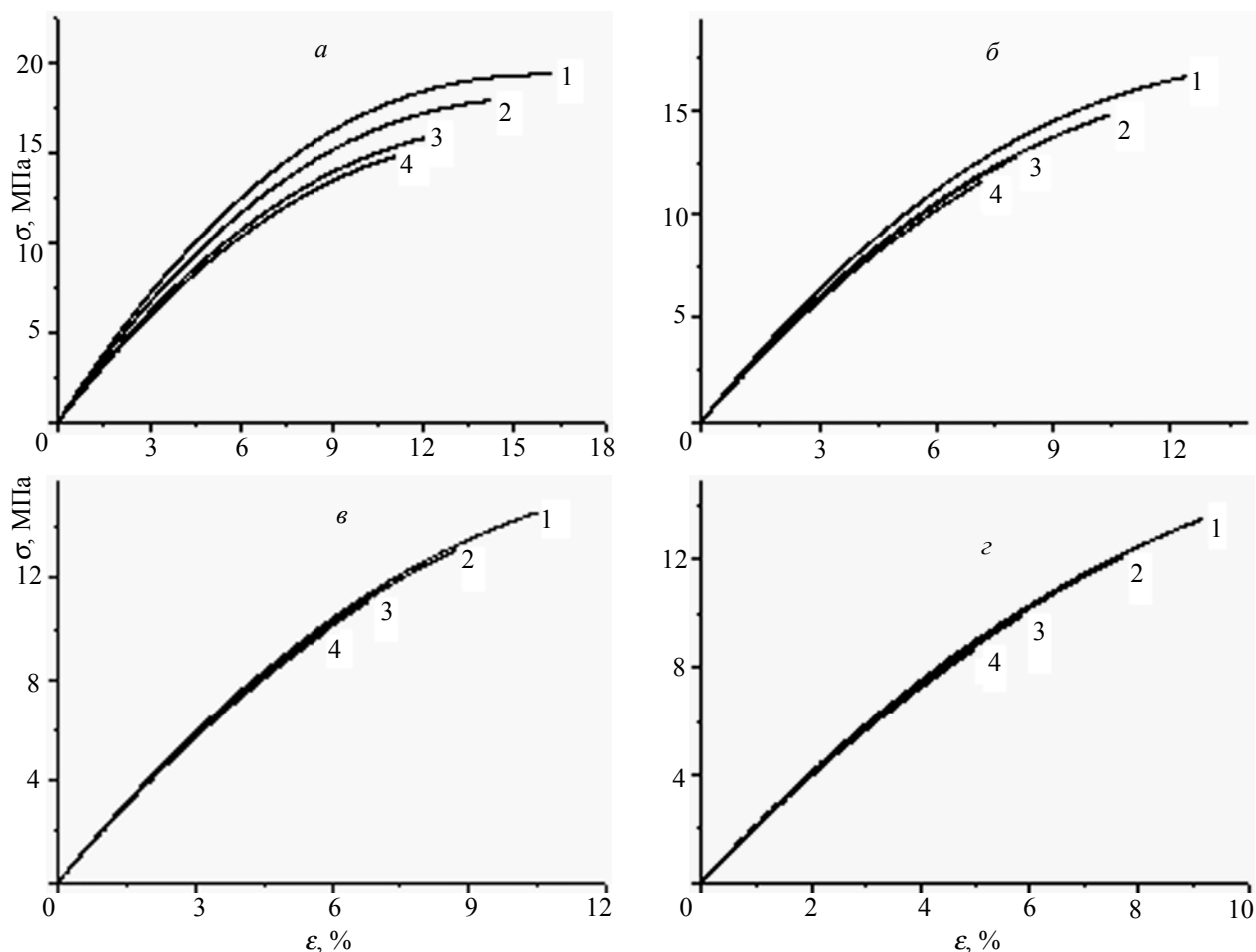


Рис.2. Залежності напруження зразків НКМ ФП – ТРГ з концентрацією ТРГ: 5 (а); 10 (б); 15 (в) і 20 % об. (г) з дисперсністю частинок ТРГ 40 (1); 80 (2); 180 (3) та 260 мкм (4) від ступеня відносної деформації

спікали у вакуумній пресформі за температури 215 °С під тиском 17 МПа. При цьому, виготовляли зразки за однакових умов нагрівання та охолодження

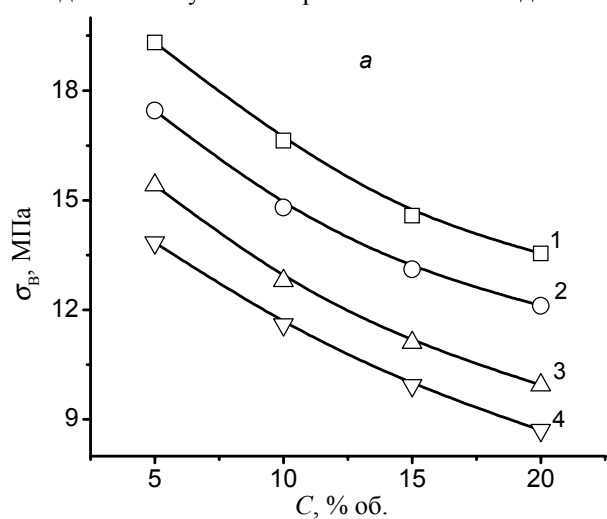


Рис. 3а. Концентраційні залежності границі міцності при розтягуванні ($\sigma_{\text{в}}$) зразків НКМ ФП – ТРГ з дисперсністю частинок ТРГ: 40 (1); 80 (2); 180 (3) та 260 мкм (4)

відповідних сумішей. Скомпактовані зразки мали товщину ~ 1 мм.

Характеристики міцності НКМ вивчали на

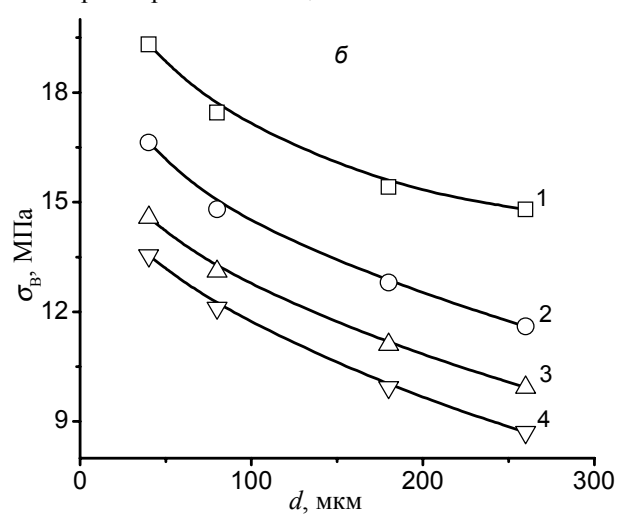


Рис. 3б. Залежності границі міцності при розтягуванні зразків НКМ ФП – ТРГ з концентрацією ТРГ: 5 (1); 10 (2); 15 (3) та 20 % об. (4) від дисперсності частинок ТРГ

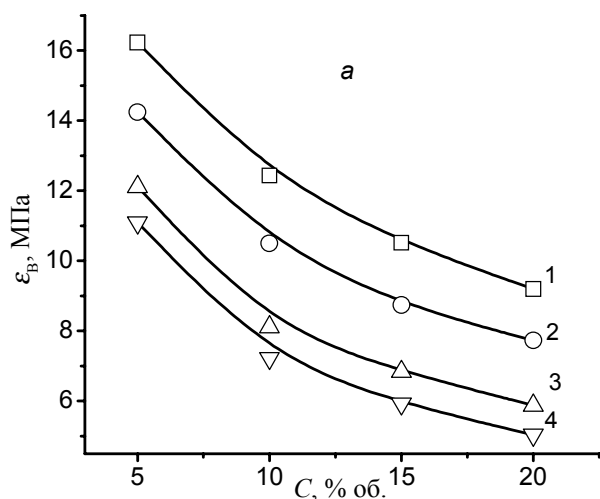


Рис. 4а. Концентраційні залежності відносної деформації на момент розриву зразків НКМ ФП – ТРГ з дисперсністю частинок ТРГ: 40 (1); 80 (2); 180 (3) та 260 мкм (4)

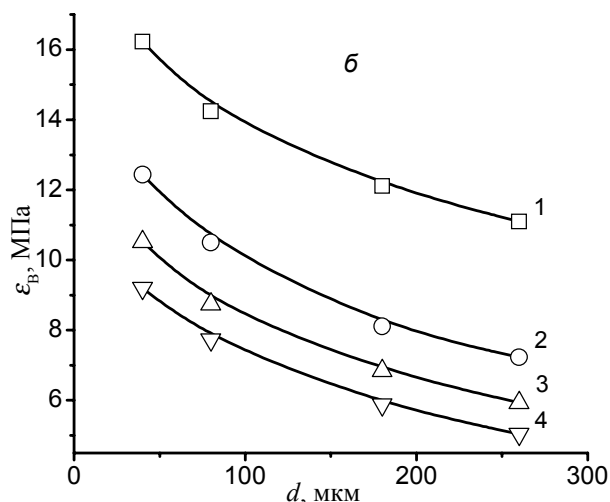


Рис. 4б. Залежності відносної деформації на момент розриву зразків НКМ ФП – ТРГ з концентрацією ТРГ: 5 (1); 10 (2); 15 (3) та 20 % об. (4) від дисперсності частинок ТРГ

модифікованій розривній машині ПМР – 1, керування якою здійснювали за допомогою ЕОМ. Швидкість розтягу зразків становила 0,5 мм/хв за довжини зони розтягу ≈ 20 мм. Електроопір зразків визначали чотириточковим методом. Відносна похибка при визначенні міцнісних характеристик становила 3 %, а при визначенні питомого електроопору – 5 %.

Експериментальні результати досліджень та їх обговорення.

Для зразків НКМ ФП – ТРГ з різною концентрацією та дисперсністю карбонового наповнювача отримали залежності механічного напруження (σ) від ступеня відносної деформації (ϵ) (рис. 2).

Аналіз наведених на рис. 2 залежностей дає змогу

констатувати, що збільшення в композиціях концентрації ТРГ зменшує границю їх міцності при розтягуванні (σ_B), в той час як зменшення розмірів частинок ТРГ збільшує величину σ_B (криві 1–4, рис. 2а) для НКМ з концентрацією наповнювача (C), рівною 5 % об.

Більш докладно зазначені особливості можна простежити, аналізуючи залежності, подані на рис. 3 та 4.

Так, наприклад, для зразків НКМ з концентрацією 5 % об. ТРГ і дисперсністю його частинок 260 мкм максимальна величина σ_B становить $\approx 13,6$ МПа, в той час як для НКМ з аналогічною концентрацією ТРГ і з дисперсністю частинок ~ 40 мкм вона підвищується

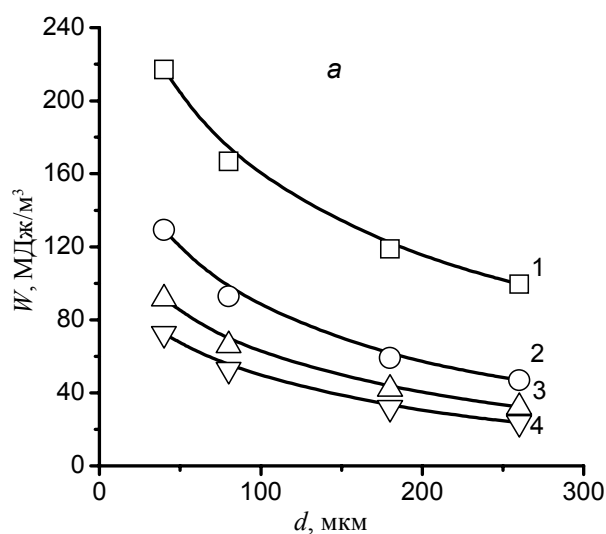


Рис 5а. Залежності питомої енергії деформації зразків НКМ ФП – ТРГ з концентрацією ТРГ: 5 (1); 10 (2); 15 (3) та 20 % об. (4) від дисперсності частинок ТРГ

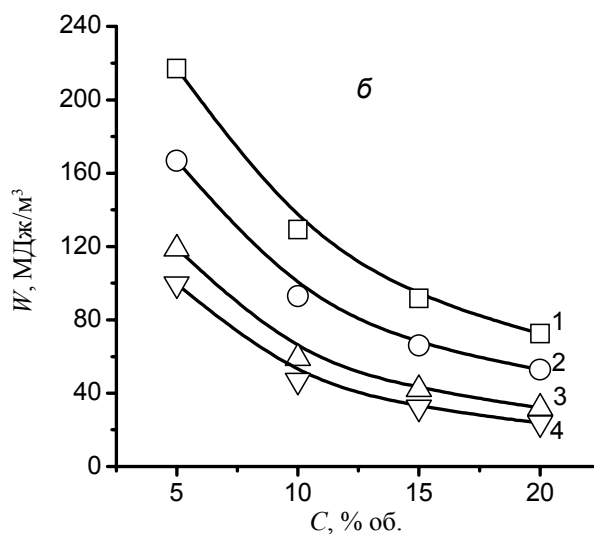


Рис. 5б. Концентраційні залежності питомої енергії деформації зразків НКМ ФП – ТРГ з дисперсністю частинок ТРГ: 40 (1); 80 (2); 180 (3) та 260 мкм (4)

до $\sigma_B \approx 18,4$ МПа. При збільшенні концентрації ТРГ в НКМ до 20 % об. максимальна величина σ_B зменшується і становить $\approx 13,5$ і $8,9$ МПа для $d = 40$ і 260 мкм відповідно.

Схожу тенденцію впливу концентрації та дисперсності частинок ТРГ на σ_B спостерігали і для величини відносної деформації в момент розриву (ϵ_B) зразків НКМ (рис. 4а, б).

З наведених рисунків видно, зокрема, що для НКМ з концентрацією ТРГ 5 % об. зменшення дисперсності наповнювача з 260 до 40 мкм підвищує величину відносної деформації в момент розриву з 11,0 до 16,2 %. У той же час, для зразків НКМ з концентрацією ТРГ, рівною 20 % об. відповідна величина ϵ_B зростає з 5,0 до 9,1 %.

Отже, враховуючи результати попередніх досліджень [10, 11], можна стверджувати, що, в процесі приготування і спікання композиційного матеріалу відбувається фрагментація частинок ТРГ з утворенням окремих графітових нанолусочок, які залежно від дисперсності ТРГ, по різному інкорпорується у матрицю фторопласту, тобто концентруються у неупорядкованих частинах полімеру – областях прохідних макроланцюгів. При цьому, частинки меншого розміру більш ефективно блокують рух дефектів структури, якими виступають згорнуті конформації макроланцюгів на поверхні кристалітів і вакансії в областях прохідних ланцюгів. Рухливість цих дефектів обмежена біля поверхні наповнювача, а їх переорієнтація за умов дії сили розтягу утруднена відносно макромолекул, розташованих в об'ємі сферолітів.

Додаткові уявлення про описані механізми дають наведені на рис. 5а, б залежності питомої енергії деформації (W) зразків НКМ від дисперсності ТРГ у композиціях та від його концентрації. Питому енергію деформації оцінювали за площами під кривими $\sigma = f(\epsilon)$ і визначали через інтеграл елементарних

енергетичних витрат:

$$W = \int_0^{\epsilon_B} \sigma d\epsilon. \quad (1)$$

Похибка визначення W становила ~ 3 %

Аналіз наведених на рис. 5а, б залежностей дає змогу констатувати, що зменшення розмірів частинок ТРГ істотно збільшує питому енергію деформації. Так, для НКМ ФП – ТРГ з концентрацією ТРГ ~ 5 % об. зменшення розмірів частинок з 260 до 40 мкм підвищує питому енергію деформації зі 100 до 217 МДж/м³ (рис. 5а). В той же час, збільшення концентрації карбонового наповнювача в НКМ спричиняє зменшення впливу на величину W дисперсності його частинок (рис. 5б), що свідчить про утворення окремих кластерів з ТРГ, які за менших величин σ змінюють свою форму і, таким чином, компенсують зміцнення матеріалу за рахунок гальмування частинками ТРГ руху дефектів структури та переорієнтації ламелей матриці.

Крім розглянутої взаємодії між структурними складовими НКМ ФП – ТРГ було проаналізовано поведінку його ефективного модуля пружності (E) при зміні відносної деформації матеріалу.

Ефективний модуль пружності визначали з діаграм „напруга – деформація”, за кутом нахилу (β) дотичної, проведеної до кривої з початку координат:

$$E = \text{tg } \beta. \quad (2)$$

На наведених на рис. 6 залежностях можна спостерігати збільшення E для НКМ зі зменшенням у нього розмірів частинок ТРГ. При цьому, збільшення відсоткового вмісту вуглецевого наповнювача знижує величину ефективного модуля НКМ і, в той же час, зменшує вплив на нього розмірів частинок ТРГ.

Так, для композицій з розміром частинок наповнювача меншим 40 мкм, зі збільшенням його концентрації в НКМ з 5 до 15 % об., спостерігали зниження

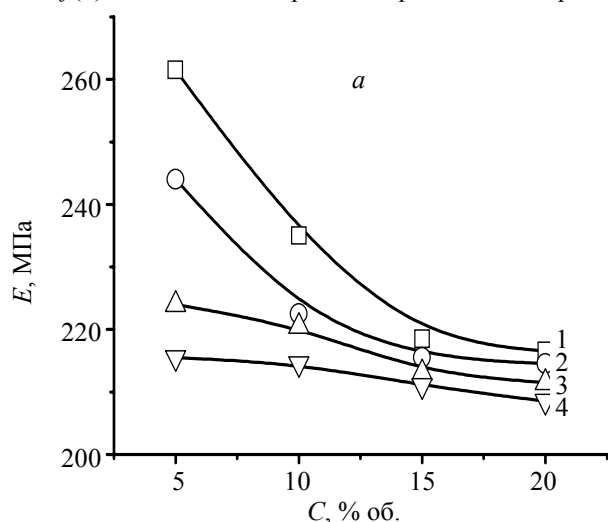


Рис. 6а Концентраційні залежності модуля пружності зразків НКМ ФП – ТРГ з дисперсністю частинок ТРГ: 40 (1); 80 (2); 180 (3) та 260 мкм (4)

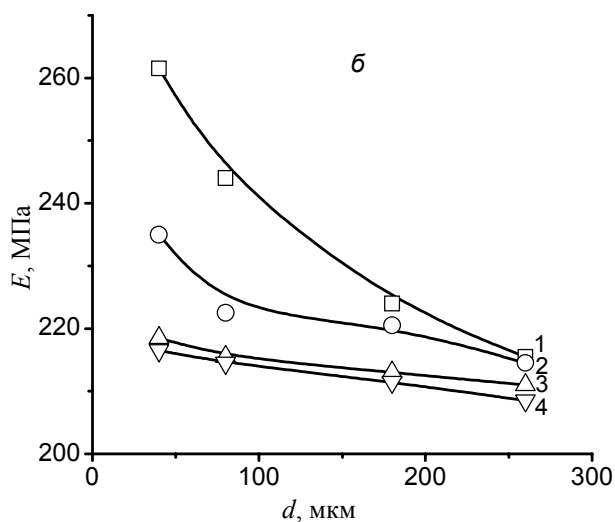


Рис. 6б. Залежності модуля пружності зразків НКМ ФП – ТРГ з концентрацією ТРГ: 5 (1); 10 (2); 15 (3) та 20 % об. (4) від дисперсності частинок ТРГ

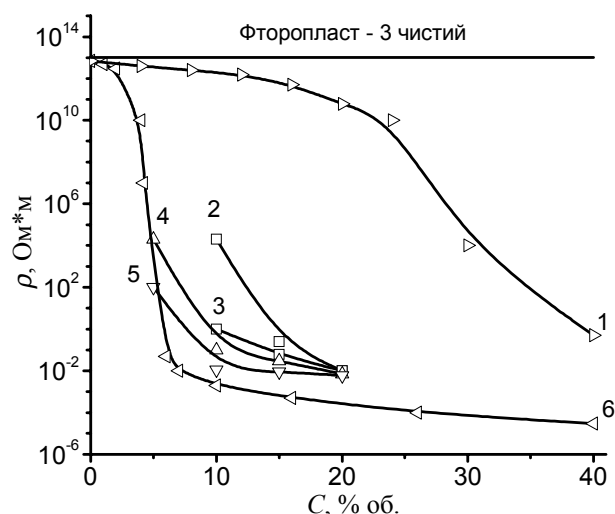


Рис. 7. Концентраційні залежності питомого електроопору КМ ФП – спектрально чистий графіт (1) та НКМ ФП – ТРГ з дисперсністю ТРГ: 40 (2); 80 (3); 180 (4) та 260 мкм (5); вихідний ТРГ (6)

$E \approx 260$ до ≈ 220 МПа. При подальшому збільшенні концентрації ТРГ у НКМ модуль пружності змінюється неістотно. Цей експериментальний факт підтвердив відомі положення про основні фізичні процеси взаємодії матриці і наповнювача, відповідно яким енергія внутрішньої взаємодії фторопластової матриці НКМ з частинками ТРГ при зменшенні розмірів частинок ТРГ і зміні їх морфології зростає, що супроводжується збільшенням жорсткості матеріалу.

Відносна похибка при визначенні питомого електроопору зразків становила 5 %.

Аналіз концентраційних залежностей питомого електроопору для зразків НКМ з різною дисперсністю частинок ТРГ і порівняння їх з аналітичними залежностями електроопору для зразків НКМ, в яких вуглецевим компонентом був спектрально чистий графіт (рис. 7), показує, що зменшення розмірів частинок ТРГ у матриці ФП значною мірою збільшує

електроопір НКМ ФП – ТРГ та зміщує для нього поріг перколяції в область більших концентрацій наповнювача. В той же час, як було розглянуто вище, це приводить до покращення характеристик міцності та пружності матеріалу. На основі цього можна зробити висновок про те, що для реалізації наперед заданих практично важливих характеристик досліджуваної композиції, у відповідності з результатами проведених досліджень, необхідно використовувати вуглецевий наповнювач з оптимальною дисперсністю та морфологією частинок. Оптимальними, для отриманих електропровідних композиційних матеріалів з максимальним значенням σ_v виявились зразки НКМ з вуглецевим наповнювачем, дисперсність якого становить 40 мкм.

Висновки.

1. Для наноконпозиційних матеріалів фторопласт – термічно розширений графіт зменшення поперечного перерізу частинок ТРГ з 260 до 40 мкм мінімізує втрати їхніх фізико-механічних характеристик, що пов'язано з кращим інкорпоруванням дрібніших частинок у полімерну матрицю і тим, що такі частинки ефективніше зменшують рухливість дефектів структури та перешкоджають переорієнтації ламелей фторопластової матриці.

2. Зі зменшенням розмірів частинок ТРГ поріг перебігу за даними концентраційних залежностей електроопору для зразків НКМ ФП – ТРГ зміщується в бік більших концентрацій ТРГ, що пов'язано зі зміною морфології його частинок при диспергуванні, яка впливає на умови формування неперервного електропровідного кластера.

3. Досліджені результати впливу розмірів частинок ТРГ на фізико-механічні характеристики та електроопір створених з ТРГ на основі фторопласту композицій можуть бути використані при розробці та оптимізації вказаних характеристик електропровідних виробів, виготовлених з отриманого композиційного матеріалу.

Література

- Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, Yurii K. Gun'ko. // J. Carbon.-2006.-**44**. - P.1624-1652.
- Hassan Mahfuz, Ashfaq Adnan, Vijaya K. Rangari, Shaik Jeelani, Bor Z. Jang. // J. Compos. Part A-appl. Sci. Manuf.- 2004.-**35**, N5.- P.519-527,
- Alexandre M., Dubois P.// J. Mater. Sci. Eng.-2000.-**28**. - P.1-63.
- Sawyer W.G., Freudenberg K.D., Bhimaray P., Schandler L.S.// J. Wear.-2003.-**254**. - P.573-580.
- McElwain S.E., Blanchet T.A., Schandler L.S., Sawyer W.G. // Tribol. Trans.-2008.-**51**. - P.247-253.
- Danescu RI, Zumbrennen DA.//J. Vinyl. Add. Tech.-2000. - N6.- P.26-33.
- Sandler J, Shaffer MSP, Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH. // J. Polymers.- 1999.-**40**. - P. 5967-5971.
- Takeichi Y, Wibowo A., Kawamura M., Uemura M. // J. Wear.-2008. - **264**. - P.308-315.
- Довбешко Г.И., Копань В.С., Рево С.Л., Нищенко М.М., Приходько Г.П., Пятковський М.Л., Семенов Ю.И., Вестермаер М. // Металлофізика и новейшие технологии. - 2005. - **27**, № 3. - С. 1001-1010.
- Chen G. H., Wu D. J., Weng W. G., Yan W. L.// J. Polymer Engineer. and Sci. - 2001. - **41**, № 12. - P. 2148-2154.
- Bin Li, Wei-Hong Zhong // J. Mater Sci. - 2011. - **46**. - P. 5595-5614.

Надійшла до редакції 25 січня 2013 р.

Влияние дисперсности наполнителя на физико-механические и электрофизические характеристики нанокпозиционного материала фторопласт–термически расширенный графит

С.Л. Рево, Т.Г. Авраменко, О.И. Бошко, Н.Н. Дашевский, Е.А. Иваненко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
64/13, ул. Владимирская, Киев, 01601, Украина

Проанализировано влияние дисперсности наполнителя из термически расширенного графита (ТРГ) на предел прочности, модуль упругости и электросопротивление нанокпозиционного материала (НКМ) с фторопластовой матрицей. Установлено, что изменяя дисперсность и морфологию частичек ТРГ, можно получить НКМ с оптимальным, наперед заданным соотношением электрофизических и физико-механических характеристик.

Ключевые слова: нанокпозиционный материал, термически расширенный графит, прочность, удельное электросопротивление, дисперсность.

Effect of the filler dispersity on mechanical and electrical properties of the fluoroplastic-thermally exfoliated graphite nanocomposite material

S.L. Revo, T.G. Avramenko, M.M. Dashevskiy, E.A. Ivanenko, O.I. Boshko

Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska str., Kyiv, 01601, Ukraine

The effect of filler dispersion on the tensile strength, elastic modulus and resistivity of the nanocomposite materials (NCMs) on the base of the fluoroplastic and thermally exfoliated graphite (TEG) have been analyzed. It has been revealed that it is possible to produce NCMs which possess the desirable combination of the electric and mechanical properties through the variation of the dispersity and morphology of the TEG particles.

Key Words: nanocomposite material, thermally exfoliated graphite, tensile strength, resistivity, dispersity.