

THE ROLE OF GRAPHITE MORPHOLOGY ON THE SURFACE CONDUCTIVITY OF POLYMER BASED COMPOSITES

Budko O.V., Butenko O.O., Chernysh O.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z.,
Tverdokhlib V.S.

*Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-
Danchenko, 2, 01011*

Recently, natural graphites are widely used in shielding polymer composites. The efficiency of attenuation of electromagnetic energy significantly depends on the surface conductivity of the composite. The influence of the morphology of graphite particles on the surface conductivity and efficiency of shielding coatings is analyzed. In the manufacture of such coatings, preference should be given to large graphites with two-dimensional particles.

Keywords: graphite, composite, coating, electrical conductivity, shielding.

ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ГРАФІТУ НА ПОВЕРХНЕВУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Будько О.В., Бутенко О.О., Черниш О.В., Хоменко В.Г.,
Барсуков В.З., Твердохліб В.С.

*Київський національний університет технологій та дизайну,
Київ, вулиця Немировича-Данченка, 2, 01011*

Електропровідні полімерні композити на основі природного графіту знаходять все більш широке застосування в техніці [1, 2]. В останній час особлива увага приділяється розробці композитів для захисту людей і об'єкти, від шкідливого впливу електромагнітного випромінювання (ЕМВ) [3, 4]. Промислові марки графіту можуть суттєво відрізнитись розміром, формою і полідисперсністю часточок, їх чистотою. При використанні графіту у виробках необхідно враховувати також і просторову анізотропію електричних, магнітних, механічних і теплових властивостей їх кристалів [5]. Ефективними захисними

властивостями володіють метали, від поверхні яких відбиваються електромагнітні хвилі. Очевидно, що і електропровідні полімерні матеріали повинні мати максимальну поверхневу електропровідність. Розрізняють два механізми електропровідності в полімерних композитах: контактний і тунельний, коли електрон долає простір між часточками, який не перевищує 5нм. Враховуючи анізотропію властивостей, контакти між часточками графіту можна умовно поділити на «ефективні» і «пасивні». До перших відносяться контакти між призматичними гранями, до інших – контакти між базисними гранями і контакти між призматичною і базисною гранями. На практиці для підвищення електропровідності полімерних композитів додатково використовують технічний вуглець, який через недосконалість своєї структури по електропровідності поступається графіту.

На основі результатів попередньої роботи [6] для експерименту були відібрані графіт з різним розміром і формою часточок (рис. 1).

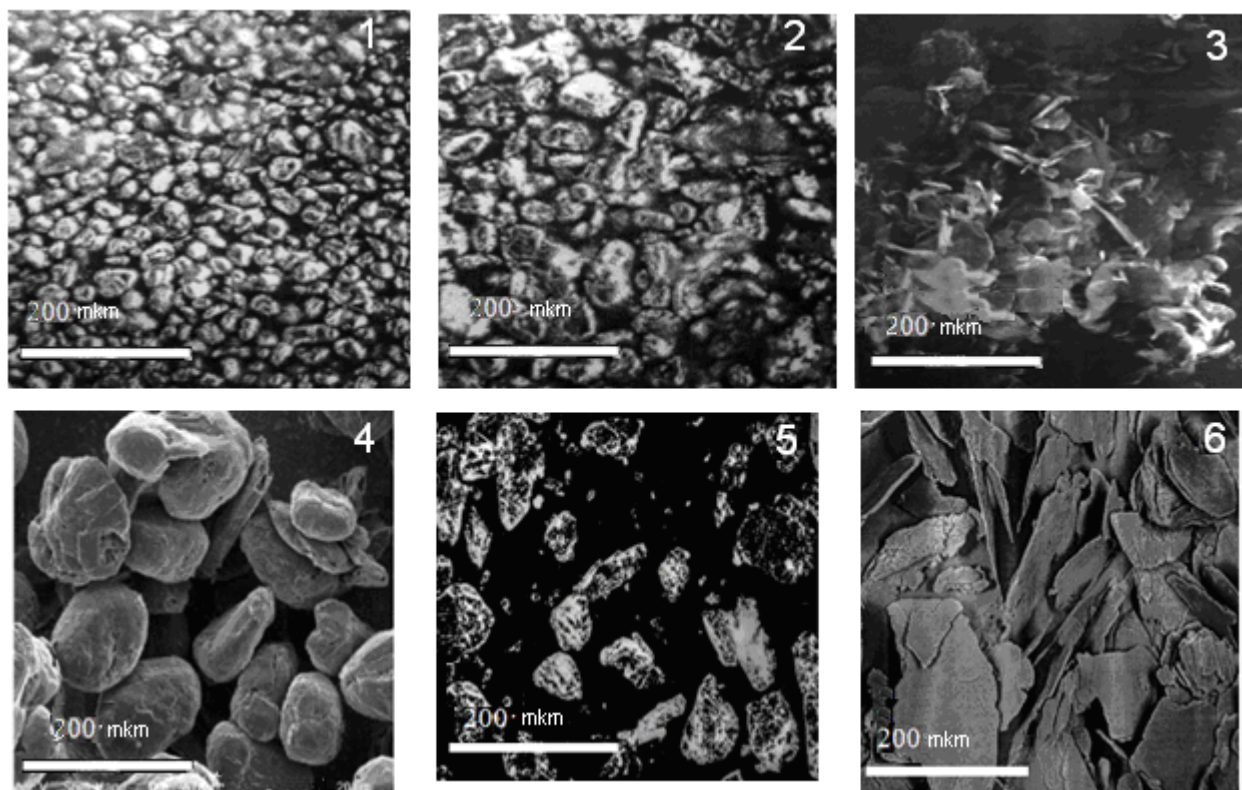


Рис. 1. Часточки графітів: 1 – KS-6; 2 – КГП; 3 – АВГ; 4 – SLA; 5 – ЕУЗ-М; 6 – ГАК

На основі вказаних зразків графіту були виготовлені композити, де масове співвідношення компонентів складає: 60% графіту; технічного вуглецю 20% та полімерного зв'язуючого 20%. Після висихання нанесеного покриття був визначений його поверхневий опір чотирьохелектродним методом. –Розраховані значення поверхневої електропровідності зразків наведені в табл.1.

Таблиця 1. Електропровідність композитів на основі досліджених графітів

Марка графіту	KS-6	КГП	ABG	SLA	ЕУЗ-М	ГАК
Розмір часточок, мкм	3,4	8,5	9,8	16,8	28	132
Електропровідність, См·см ⁻¹	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$

Аналізуючи отримані результати, можна зробити наступні висновки. Із збільшенням розміру часточок графіту зменшується перехідний контактний опір. До того ж, більш крупні двовимірні часточки набувають кращої паралельної орієнтації відносно твердої поверхні в процесі нанесення композиту. Низька електропровідність композиту, до складу якого входить графіт КГП пов'язана, на наш погляд, з наявністю в ньому великої кількості дуже дрібних часточок, які збільшують контактний опір. Теоретично, заокруглена форма достатньо однорідних за розміром часточок графіту SLA повинна збільшувати площу «ефективних» контактів між ними. Ймовірно, що в процесі надання такої форми часточкам, були деформовані торці графенових шарів. Таку деформацію можна спостерігати і на плоских часточках більшого розміру (рис. 2).

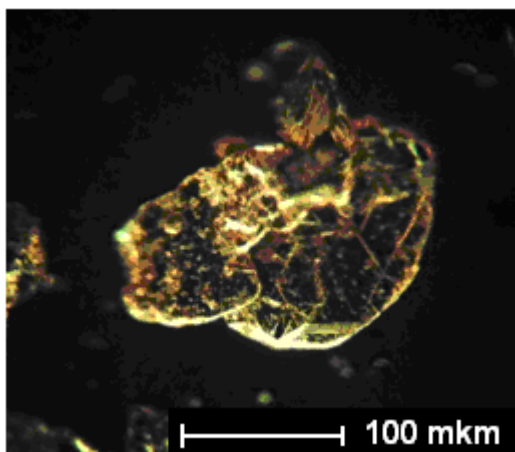


Рис.2. Часточка графіту із заокругленими призматичними гранями

Слід звернути увагу на достатньо високу електропровідність полімерних покриттів, що містять графіт АВГ. Вказана марка графіту отримана диспергуванням попередньо спученого природного графіту. Детальний мікроскопічний аналіз показує (рис. 3), що після диспергування не відбулось повне розділення графенових пакетів і збереглись їх окремі блоки.

На кафедрі ЕЕХ КНУТД був розроблений і запатентований склад екрануючого покриття на основі графіту КГП [7]. В роботі були досліджені інші зразки графіту для одержання екрануючого покриття. Результати досліджень систематизовані в таблиці 2.

Таблиця 2. Екрануюча ефективність композитів з різними графітами

Екранування, дВ	Композит з маркою графіту*			
	КГП	АВГ	ЕУЗ-М	ГАК
	-22,4	-23,3	-25,6	-34

*Композиційний склад: 20% технічний вуглець; 60% графіт; 20% полімерне зв'язуюче.

Із досліджених зразків найбільш ефективними виявились композити на основі крупнодисперсного акумуляторного графіту ГАК. Нанесення другого шару підвищило ефективність до -42,3 дВ.

Сьогодні активно використовуються спучений графіт в композитних матеріалах, тому що він може суттєво знизити поріг перкаляції в порівнянні з вихідним графітом [8].

Найпростішим являється хімічний спосіб отримання спученого графіту. Шляхом впровадження у вихідний графіт окисників отримують інтеркальований графіт, який в подальшому піддають термоудару. Лінійні розміри часточок при цьому збільшуються в десятки і сотні раз. Часточка стає макропористою, але при цьому зберігаються хімічні зв'язки і електропровідність між пакетами графенових шарів.

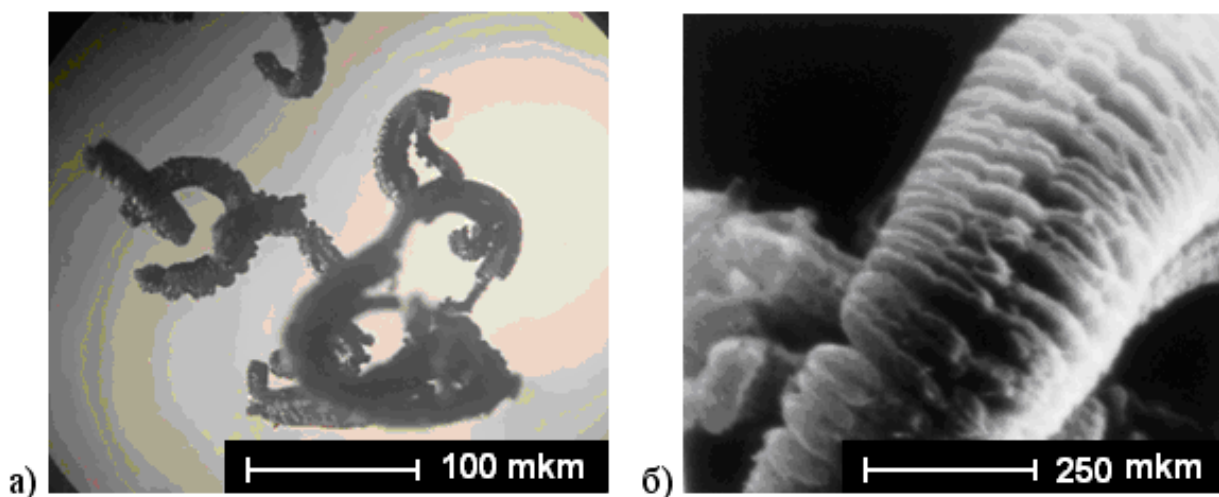


Рис.3 . Часточка спученого графіту:
а) загальний вигляд; б) фрагмент структури

Використовувати спучені графіти в такому вигляді для одержання покриттів не технологічно. Часточки при такому способі нанесення чіпляються одна за одну і комкуються.

Досліджували спробу отримати спучений графіт із дрібнодисперсних графітів КГП і ЕУЗ-М. Однак експеримент мав негативний результат. Ймовірно, що при термоударі утворені гази виходять через бокову поверхню дрібних часточок графіту, не утворюючи всередині них необхідного тиску для розшарування.

В роботі зроблена спроба диспергувати спучений графіт ультразвуковим методом. Припускалось, що таким чином можна буде отримати часточки, розміри яких будуть перевищувати розміри часточок графіту АВГ. Однак досягти бажаних розмірів часточок не вдалося. Спучені часточки розбиваються на об'ємні блоки, що ускладнює отримання рівномірних покриттів (рис. 4).

Після довготривалого диспергування терморозширеного графіту при потужності генератора УЗ 90% протягом 60 хвилин отримали диспергований графіт з часточками трьохвимірного розміру. Електричний опір зразка, виготовленого на основі цього графіту в 2,8 раз більший за опір зразків з графітом АВГ. Але після ущільнення методом прокатки, опір знизився приблизно на 30%. Припускалось, що з використанням фарботерки можна було

змінити об'ємну форму часточок спученого графіту на пласку. Встановлено, що після трьохразової прокатки спиртової суспензії спученого графіту часточки стали більш пласкими. Однак при цьому вони почали жолобитися, набуваючи трьохвимірної форми (рис. 4б).

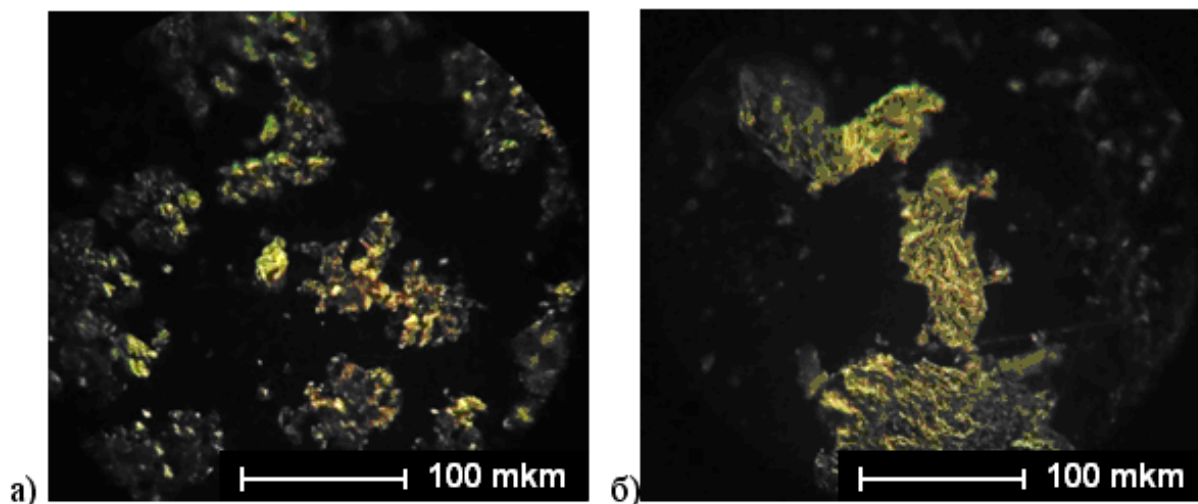


Рис. 4. Терморозширений графіт після диспергування:
а) ультразвуком; б) фарботеркою.

Більш перспективним методом диспергування спученого графіту з метою отримання дрібнодисперсних часточок являється, на наш погляд, метод дискового диспергування.

Висновки

1. Поверхнева електропровідність композитних полімерних покриттів залежить від морфології часточок використовуваного в них графіту. Електропровідність, як правило, підвищується із збільшенням розмірів часточок.

2. Перевагу слід віддавати двохвимірним часточкам графіту, які краще орієнтуються в процесі нанесення покриттів.

Література

- [1] Ю.А. Михайлин. Специальные полимерные композиционные материалы. Санкт-Петербург: НОТ. 2009. 664 с.
- [2] Г.В. Кирик, В.Н. Радзиевский, А.Д. Стадник. Новые композиционные материалы: монография. Сумы: Университетская книга. 2011. 310 с.
- [3] Е. С. Белоусова, Мохамед Абдулсалам Муфтах Абулкасем, Л.М. Лыньков, Т.В. Борботько. Электромагнитные экраны на основе

наноструктурированных углеродосодержащих материалов Минск, «Бестпринт» 2018, 317 с.

[4] Г.П. Жуков, С.Г. Жуков. Защита от электромагнитного излучения: монография. - Тольятти. 2010. 128 с.

[5] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М., “Мир”. 1965. –256 с.

[6] Можливості використання вітчизняного природного графіту для виготовлення літій-іонних акумуляторів / О.В.Дендура, О.В.Черниш, В.Г.Хоменко, В.З.Барсуков // Вісник КНУТД. – 2018. – С.11.

[7] Барсуков В. З., Сенік І.В., Хоменко В.Г., Савченко Б.М., Крюкова О.А. Композиція для формування композиційного матеріалу для захисту від ЕМВ та спосіб одержання композиційного матеріалу на субстраті. Патент України на винахід, №117949, 2018.

[8] О.І. Стельмах Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007, – Т 8, №2 – С. 408-413.