

Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Поляковская Н.А., Скоржевский А.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

Электропроводность композита с анизотропной структурой

Композитный материал с анизотропной структурой получался отверждением смеси полимера и порошка ферромагнитного никеля в магнитном поле. Установлено значительное отличие величины электропроводности образцов с различной ориентацией областей с высокой концентрацией частиц никеля.

Известно, что даже максимально высокое содержание проводящего наполнителя в композите (часто негативно влияющее на его механические свойства) не всегда обеспечивает, необходимую в целом ряде случаев, высокую электропроводность полимерного композитного материала (ПКМ).

Значительного изменения этого свойства ПКМ можно достигнуть за счет создания в нем (с помощью магнитного поля) анизотропного распределения частиц наполнителя – порошка ферромагнитного материала. Заметим, что такой способ приготовления анизотропного (по теплопроводности) материала был ранее предложен и реализован одним из авторов [1,2] для управления скоростью и повышения устойчивости горения пиротехнических составов и твердого ракетного топлива.

В работе в качестве композитного материала использовалась отвержденный полимер триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) с наполнителем – порошком ферромагнитного никеля (ПНК), получаемого термическим разложением тетракарбониланикеля. Частицы высокодисперсного карбонильного никеля размером 20-100 нм - сферической формы, луковичной (в 7-8 слоев) структурой. Суспензия ПНК в связующем ТГМ-3 после полимеризации образует трехмерношпильный полимер с высокими прочностными характеристиками в широком температурном диапазоне.

Полимеризация инициировалась 1% масс, 0,05 моль % пероксидом бензоила (ПБ), который перед использованием перекристаллизовывали избытком этилового спирта из раствора в хлороформе, и 1% масс, 0,075 моль % триацетил-ацетонат железа (ТАЖ). ПНК добавляли непосредственно перед полимеризацией после полного растворения ПБ и ТАЖ в ТГМ-3. Использование ТАЖ позволило снизить температуру полимеризации ТГМ-3 с 60°C до 20°C, что предотвращало закипание смеси при температуре (40-45°C) отверждения. Перед отверждением смесь полимера, отвердителя и наполнителя (различной концентрацией ϕ) для гомогенизации перемешивалась, заливалась в полиэтиленовую ампулу ($\varnothing=22$ мм, $l=80$ мм) и, для удаления адсорбированных газов на поверхности частиц, дегазировалась в центрифуге (ЦУМ-1, 10000 об/мин, 5 мин).

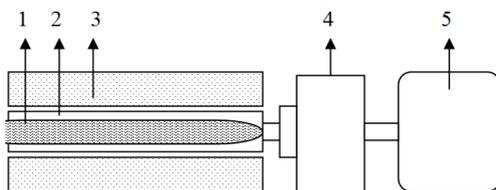


Рис.1. Схема установки для изготовления ПКМ с анизотропной структурой полимеризации в магнитном поле.

Для изготовления ПКМ с анизотропной структурой - с осевой ортотропией, была собрана установка (рис.1), в которой полимеризация смеси происходила в магнитном поле. Ампула 1 размещалась в обойме 2, расположенной внутри соленоида 3, и с помощью редуктора 4 и двигателя 5 равномерно вращалась (для устранения седиментации частиц ПНК в процессе полимеризации) вокруг своей оси (11 об/мин). После установления однородности распределения (нарушенного при центрифугировании) частиц ПНК в объеме ампулы на соленоид подавалось постоянное напряжение, и процесс отверждения смеси продолжался (3÷4 ч. при температуре 40-45°C), но уже в однородном магнитном поле до отверждения смеси.

Под действием магнитного поля в жидкой смеси образовывались, а при отверждении и фиксировались области с высокой концентрацией частиц металла в виде ориентированных вдоль поля (и сравнительно однородно распределенных по образцу) «нитей», в сечении $\varnothing \sim 0.2-0.5$ мм.

Из таких отвержденных в магнитном поле ПКМ вырезались образцы в виде таблеток ($\varnothing \sim 15$ и $h \sim 2$ мм) с перпендикулярной (\perp) и параллельной (\parallel) их плоскости ориентацией «нитей», и контрольные - из ПКМ, отвержденного вне поля, с изотропным распределением частиц никеля. Структура таких образцов определялась микроскопически и по рентгеновским фотографиям (рис.2)

Для установления влияния анизотропии полученных ПКМ на их электрофизические свойства был сконструирован и собран стенд по измерению электропроводности образцов и разработана методика проведения испытаний. Пе-

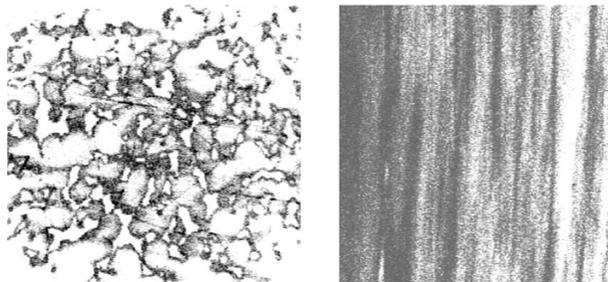


Рис.2. Рентгеновские фотографии таблеток из ПКМ с ориентацией «нитей» из наночастиц никеля: перпендикулярной (\perp) и параллельной (\parallel) плоскости таблеток.

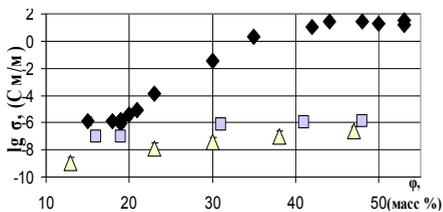


Рис.3. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от содержания ϕ (масс %) ПНК образцов ПКМ с ориентацией проводящих «нитей»:

◆ - σ_{\perp} , □ - $\sigma_{\text{изо}}$, Δ - $\sigma_{=}$.

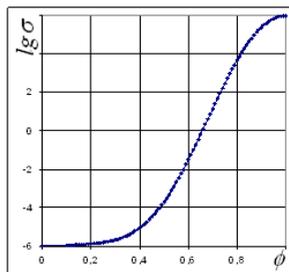


Рис. 4. Зависимость электропроводности от объемной концентрации частиц электро-проводящего компонента по модели [11].

ред измерениями, для создания надежного электрического контакта с электродами, полированные торцевые поверхности таблеток покрывались тонким слоем проводящей смазки (как и в [3] – смесью вазелинового масла и алюминиевой пудры). Обечайки таблеток покрывались электроизолирующим лаком.

Подготовленный образец размещался между титановыми электродами в измерительной ячейки стенда. Температура образца контролировалась чувствительными термометрами сопротивления и задавалась режимом питания нагревателя. Электропроводность образцов ПКМ измерялась тterraомметром Е6-13А, с величиной относительной погрешности не более 3%.

В результате измерений установлено, что с ростом концентрации порошка никеля в композите проводимость $\sigma_{=}$ и $\sigma_{\text{изо}}$ образцов слабо возрастает (рис.3), причем $\sigma_{=}$ < $\sigma_{\text{изо}}$. Это согласуется с известными результатами по электропроводности композитов с проводящими порошкообразными наполнителями [3-7], и связано с уменьшением при этом толщины диэлектрических прослоек между частицами металла.

Важнейшим, в том числе прикладным – для создания ПКМ с заданными свойствами, результатом является то, что электропроводность образцов с σ_{\perp} на 9 порядков превышает $\sigma_{\text{изо}}$ и $\sigma_{=}$. По достижении определенной высокой концентрации (~45 масс %) содержания ПНК в образцах дальнейшее повышение его содержания ϕ не приводит к возрастанию их электропроводности σ_{\perp} .

Такое поведение проводимости $\sigma_{\perp}(\phi)$ известные модели гетерогенной двухфазной (в том числе и анизотропной) системы: Винера [8], уравнения Лихтенкера, Оделевского, Бругемана [8-10], не учитывающие явление перколяции, не могут описать. Полученную нами экспериментальную зависимость $\sigma(\phi)$ качественно в состоянии описать теоретическая модель [11].

В этой теории электропроводность ПКМ, как функция концентрации ϕ наполнителя (рис.4) величины проводимости как его частиц - σ_1 , так и связующего - σ_2 , имеет вид:

$$\sigma = \sigma_{[\perp]}^F \cdot \sigma_{[=]}^{1-F}$$

При этом:

$$\sigma_{\parallel} = \sigma_1 \varphi + \sigma_2 (1 - \varphi), \quad \sigma_{\perp} = \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{\sigma_1 (1 - \varphi) + \sigma_2 \varphi},$$

а F – функция распределения, которая может изменяться от 0 до 1, принимая значение 0 (при ориентации проводящих областей \perp) и 1 – для случая $=$. Эта функция, отражая топологию распределения проводящей фазы, учитывает возможность контактирования ее частиц между собой и зависит от параметров модели K_1 и K_2 следующим образом:

$$F = \varphi^n, \quad n = K_1 - K_2 \varphi.$$

Параметры K_1 и K_2 связаны с геометрической структурой проводящей фазы и вероятностью контактирования ее частиц между собой.

Использование экспериментальных зависимостей $\sigma_{\perp}(\varphi)$, $\sigma_{\text{изо}}(\varphi)$ и $\sigma_{=}(\varphi)$, позволяет сравнить расчетную и реальную топологию распределения частиц ПНК и установить искомые параметры модели.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ №14. В37.21.0897

Литература:

1. Алтоуз Б.А., Федосеев В.А. Влияние формы частиц металла на скорость горения смешанного состава // Доклады V всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. – 1965. – С.3.
2. Алтоуз Б.А., Чесноков М.Н. Влияние теплотехнических свойств пиротехнических составов на скорость их горения. // Доклады XII всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. – 1975. – С.32
3. Мамуня С.П., Василенко С.Л., Паращенко И.М., Лебедев С.В., Шут М.И. Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій // Композиційні полімери, матеріали. – 2003.– Т.25, № 1.– С.36 - 42.
4. Шловский Б.И., Эфрос А.Д. Теория протекания и проводимости неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975. – С.401 - 435.
5. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 225 с.
6. Fournier J., Boiteux G. Fractal analysis of the percolation network in epoxy-polypropylene composites // Phys. Rev. Ser.B. – 1997. – V. 56, № 9. – P. 1234 - 1237.
7. Lux Review F. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials // J. Mater. Sci. – 1993. – V.28. – P.285 - 301.
8. Электрические свойства полимеров/ Под ред. Б.И.Сажина. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.
9. Progelhof P.C., Throne J.L., Ruetsh R.R. Methods for predicting the thermal conductivity of composite system: a review // Polym. Eng. Sci. – 1976. – V.16, N9. – P.615 - 625.
10. Bigg D.M. Rheological behavior of highly filled polymer melts // Polym. Eng. Sci. – 1983. – V.23, №4. – P.206 - 209.
11. Ming Qiu Zhang, Jia Rui Xu, Han Min Zeng, Qun Huo, Zhi Yi Zhang, K.Friedrich Fractal approach to the critical filler volume fraction of an electrically conductive composite // J. Mater. Sci. – 1995. – V30., – P.4226 - 4232.

Алтоіз Б.А., Савін С.М., Поляковська Н.А., Скоржевський А.В.

Електропровідність композиту з анізотропною структурою

АНОТАЦІЯ

Композитний матеріал з анізотропною структурою отримувався затвердінням суміші полімеру і порошку ферромагнітного нікелю в магнітному полі. Встановлено значну відмінність величини електропровідності зразків з різною орієнтацією областей з високою концентрацією частинок нікелю.

Altoiz B.A., Savin S.M., Poljakovskaj N.A., Skorzhovsky A.V.

Electroconductivity of composite with anisotropic structure

SUMMARY

Composite material with anisotropic structure was obtained by hardening a mixture of polymer and ferromagnetic nickel powder in the presence of magnetic field. A significant difference of the conductivity magnitude of the samples with different orientation of the areas with a high concentration of nickel particles was set.