

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 трехмерносшитый полимер с высокими прочностными характеристиками в широком температурном диапазоне.

Полимеризация инициировалась 1% масс, 0,05 моль % пероксидом бен-зоила (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 (р) 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).

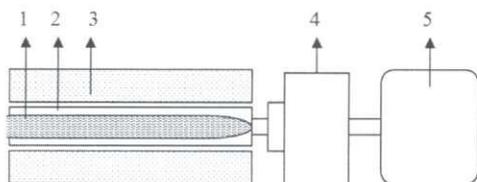


Рис.1. Схема установки для изготовления ПКМ с анизотропной структурой полимеризации в магнитном поле.

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. Перед измерениями, для создания надежного электрического контакта с электродами,

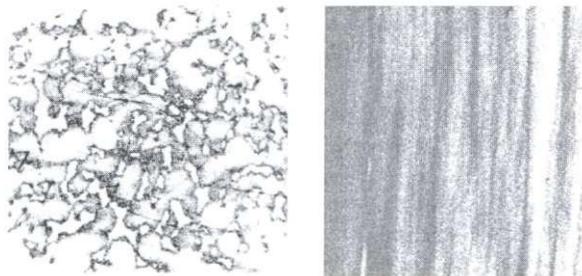


Рис.2. Рентгеновские фотографии таблеток из ПКМ с ориентацией «нитей» из наночастиц никеля: перпендикулярной (\perp) и параллельной (\parallel) плоскости таблеток.

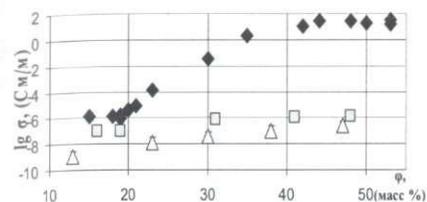


Рис.3. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от содержания φ (масс %) ПНК образцов ПКМ с ориентацией проводящих «нитей»:

◆ - σ_{\perp} , □ - σ_{\parallel} , Δ - $\sigma_{изотр}$.

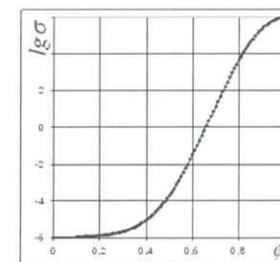


Рис.4. Зависимость электропроводности от объемной концентрации частиц электропроводящего компонента по модели [11].

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 ячейке стенда. Температура образца контролировалась чувствительными термометрами сопротивления и задавались режимом питания нагревателя. Электропроводность образцов ПКМ измерялось терраомметром Е6-13А, с величиной относительной погрешности не более 3%.

В результате измерений установлено, что с ростом концентрации порошка никеля в композите проводимость σ_{\parallel} и $\sigma_{изотр}$ образцов слабо возрастает (рис.3), причем $\sigma_{\perp} < \sigma_{изотр}$. 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 σ_{\parallel} и $\sigma_{изотр}$. 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 $\sigma_{\pm}(\varphi)$ известные модели гетерогенной двухфазной (в том числе и анизотропной) системы: Винера [8], уравнения Лихтенкера, Оделевского, Бруггемана [8-10], не учитывающие явление перколяции, не могут описать. Полученную нами экспериментальную зависимость $\sigma(\varphi)$ 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_0 , так и связующего - σ_1 , 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 1) и 1 - для случая $\varphi = 1$. 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:

$$F = \varphi^2, \quad p = K_1 - K_2 < \varphi$$

. 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 $\sigma_{\parallel}(\varphi)$, 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. *Алтоиз Б.А., Федосеев В.А.* Влияние формы частиц металла на скорость горения смеси-вого состава // Доклады V всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. - 1965. - С.3.
2. *Алтоиз Б.А., Чесноков М.Н.* Влияние теплофизических 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 // Композиционные полимеры, материалы. - 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., Boiteax G.* Fractal analysis of the percolation network in epoxy-polyurethane 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., Ruetsch 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 отримувалася 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.