

УДК 541.64 : 537.3

DOI: 10.53297/18293379-2023.2-29

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

А.Х. Саргсян

Национальный политехнический университет Армении

Во многих областях техники существует большая потребность в электропроводящих полимерных материалах. Однако большинство полимеров являются диэлектрическими материалами. На их основе можно получить электропроводящие композиции путем введения в их состав различных наполнителей, таких как металлы или углеродные материалы: графит, технический углерод, сажа, графитовые волокна.

В случае наполнения металлами имеются, как минимум, две проблемы: их высокая плотность и возможность химического взаимодействия поверхности металлов с полимерной матрицей.

Для обеспечения электропроводности в объеме полимерного композита необходимы контакты между частицами металла, а это достигается только при высоких степенях наполнения, что приводит к ухудшению прочностных свойств композита. Многие металлы не индифферентны по отношению к полимеру, что приводит к их химическому взаимодействию и нарушению контактов между частицами наполнителя, а также к снижению проводимости композита.

Из углеродных наполнителей привлекает внимание сажа. Она отличается развитой поверхностью, высоким родством к органическим полимерам, зачастую имеет упрочняющую функцию в составе композита, а также низкую плотность. Это позволяет достичь высоких объемных степеней наполнения при сравнительно низком массовом содержании в составе композита. Однако, по сравнению с металлами, сажа имеет относительно низкую электропроводность.

Установлено, что положительные свойства металлов и сажи в качестве наполнителей электропроводящих полимерных композитов можно совместить металлизацией поверхности последней – это обеспечивает высокую контактную электропроводность наполнителя при относительно низком его массовом содержании в составе полимерного композита.

Ключевые слова: полимерные композиты, электропроводность, сажа, металлизация, серебрение, наполнение.

Введение. На сегодняшний день в различных сферах: электронике, радиотехнике, авиастроении, а также в других областях техники, существует потребность в полимерах как конструкционного, так и вспомогательного (покрытия, герметики и др.) назначения, проводящих электричество. Однако большинство полимеров являются диэлектрическими материалами с

удельным объемным сопротивлением (ρ_v) от 10^{11} до $10^{17} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Электропроводность придается полимерным материалам введением в состав композиций электропроводных компонентов, таких как металлы, углеродные материалы: графит, технический углерод, сажа, графитовые волокна. Каждый из этих наполнителей имеет свои преимущества и недостатки. Для обеспечения высокой электропроводности в массе полимерного композита должны быть обеспечены контакты между частицами наполнителя, а это достигается при высокой степени наполнения, которая может достигать до 70 масс.% [1] в случае металлов из-за их высокой плотности. Металлы отличаются неиндифферентностью (за редким исключением: серебро, золото, иногда - никель) по отношению к полимеру. Взаимодействия на поверхности раздела фаз полимер - наполнитель приводят к нарушению контактов между частицами наполнителя и, как следствие, к резкому падению проводимости. Этих недостатков не имеют углеродные наполнители, особенно сажа. Плотность сажи – около 2 г/см^3 в зависимости от марки [2], плотность металлов: медь - $8,9 \text{ г/см}^3$, никель – $8,9 \text{ г/см}^3$, серебро – $10,5 \text{ г/см}^3$ [3]. То есть при одинаковом объемном содержании в композите содержание сажи по массе существенно ниже. Кроме того, сажа для многих полимеров является "упрочняющим" наполнителем [4] в отличие от металлов, которые значительно ухудшают прочностные характеристики полимерных композитов. Отличительным свойством сажи является крайне малый размер частиц – от 20 до 50 нм в среднем [2]. Однако электропроводность сажи значительно уступает металлам, удельное объемное электрическое сопротивление (количественная характеристика электропроводности): сажа - $3\div 60 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [2], медь – $1,68 \cdot 10^{-8}$, никель - $4 \cdot 10^{-7}$, серебро – $1,59 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [5].

Совместить положительные свойства этих двух типов наполнителей возможно, покрыв поверхность частиц сажи металлами.

Исходя из вышеизложенного, **целью** настоящей работы является модификация (металлизация) поверхности частиц сажи, использование такого модифицированного наполнителя для получения электропроводящих полимерных композиций.

Постановка задачи и обоснование методики. Полимерные композиционные материалы получают, как правило, смешением компонентов либо "всухую" в смесителях различной конструкции, либо смешением наполнителя с раствором полимера с последующим удалением растворителя [6-8]. Относительно новым является метод, разработанный Н.С. Ениколоповым: полимеризация в присутствии наполнителя [9,10]. Принципиально возможен, но практически не исследован синтез наполнителя в присутствии полимера.

Из перечисленных методов в настоящей работе предпочтение отдается смешению в растворе полимера, что обусловлено спецификой компонентов получаемых композитов.

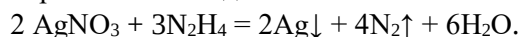
Для получения электропроводящих композиций очень часто используют сажу. Частицы сажи имеют приблизительно сферическую форму и состоят из беспорядочно расположенных “пакетов” плоских атомных слоев, подобных базовым слоям в структуре кристалла графита. Однако расположение слоев в “пакете” (кристаллите) не имеет, как в графите, регулярного характера, поэтому структура сажи не может быть отнесена ни к аморфной, ни к кристаллической, ее называют мезаморфной или турбострактной. Кристаллы в частице сажи связаны сильными валентными связями. Особенностью некоторых видов сажи является их способность к структурообразованию - формированию более или менее длинных цепочек из отдельных частиц, связанных между собой посредством незаполненных валентных связей. Это весьма важно при создании электропроводящих полимерных композитов. Способность к структурообразованию, как правило, возрастает с увеличением степени дисперсности сажи и с уменьшением количества летучих примесей. Эта (вторичная) структура сажи сравнительно легко разрушается механическим воздействием, но частично восстанавливается после его снятия. Сажа - продукт неполного сгорания или термического разложения углеродсодержащих веществ при отсутствии кислорода. Реакция получения сажи аналогична реакции получения пиролитического углерода, но осаждение происходит при более низкой температуре, что обуславливает более мелкозернистую структуру (сажу называют также коллоидным углеродом). Отличие в свойствах сажи от графита объясняется не только размерами частиц, но и тем, что в саже графитовая структура еще не вполне сформирована. Большое влияние на свойства сажи оказывают примеси. В настоящей работе для исследований использована сажа Т-900, имеющая широкое распространение в производстве резин и пластмасс.

В качестве связующего в работе использован поливиниловый спирт (ПВС). Такой выбор обусловлен высокой растворимостью ПВС в воде – самом доступном растворителе. Определенное значение при выборе полимерного связующего имела его доступность в Армении. Поливиниловый спирт – искусственный, водорастворимый, термопластичный полимер. Он устойчив к действию многих органических растворителей, окислителей, нефтепродуктов, разбавленных кислот, щелочей. Также ПВС устойчив к действию микроорганизмов и света. Поливиниловый спирт имеет высокие прочностные показатели, а его водорастворимость, необходимая в процессе смешения компонентов композита, но нежелательная при эксплуатации полученного материала, легко преодолима обработкой композита формальдегидом. При этом ПВС трансформируется в поливинилформаль. Так в промышленности получают нити для рыболовных сетей [11].

Это вещество гигроскопично, и главный растворитель для него – вода. ПВС является превосходным адгезионным и пленкообразующим полимером. Он обладает высокой прочностью на разрыв и гибкостью [11, 12].

Приготовление раствора ПВС. Навеску порошка заливали холодной дистиллированной водой, оставляли раствор для набухания на сутки, затем нагревали на водяной бане при температуре 80...90° С при медленном помешивании до полного растворения.

Восстановление серебра в растворе ПВС. В дистиллированной воде растворяли азотнокислое серебро (AgNO₃), затем в этот раствор вводили ранее приготовленный раствор ПВС. При перемешивании вводили раствор гидрата гидразина. При этом наблюдается восстановление серебра по схеме:

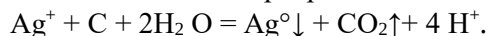


В полученных суспензиях определяли размер частиц серебра турбидиметрическим методом [13].

Суспензии наносились на фторопластовую подложку при температуре 70...90°С до постоянной массы в течение 12 часов.

Удельное объемное электрическое сопротивление полученных пленок полимерного композита измерялось с помощью тераомметра Е6-13А по методике [14].

Металлизация (серебрение) сажи. К интенсивно перемешиваемой суспензии сажи в растворе ПВС (20 г/л) добавляли последовательно растворы азотнокислого серебра и гидрата гидразина. При этом осаждение серебра происходит почти исключительно на поверхности частиц сажи из-за гальванохимического восстановления серебра:



Это позволяет резко уменьшить или даже вовсе исключить использование гидразина.

Результаты исследования. Прежде всего нами изучалось восстановление серебра в растворах поливинилового спирта. При этом концентрация серебра в растворе варьировалась в пределах 1...30 г/л (при концентрации ПВС 20 г/л). Концентрация ПВС (при содержании серебра 1 г/л) - в пределах 2,5...38 г/л.

Результаты турбидиметрических измерений размеров частиц серебра приведены на рис. 1, 2.

Как видно из рис.1, с увеличением концентрации серебра в растворе ПВС размеры его частиц непрерывно возрастают (до 8 г/л), а затем рост замедляется. Чем менее концентрирован раствор, тем мельче получаемые частицы. Логично (в рамках проведенных исследований) наилучшей признать концентрацию серебра 1 г/л, т.к. в этом случае размеры частиц серебра минимальны. Следует отметить, что получение наночастиц серебра имеет отдельный научный интерес и не рассматривается в рамках настоящей работы.

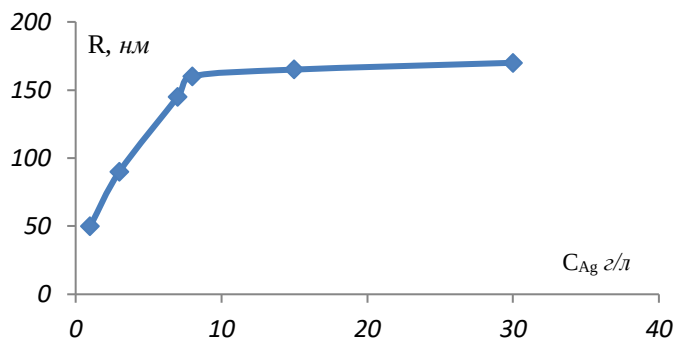


Рис.1. Зависимость размеров частиц серебра (R , нм) от концентрации серебра в растворе (C_{Ag} , г/л). Концентрация ПВС - 20 г/л

Варьируя концентрацию ПВС в растворе при постоянном содержании серебра (1 г/л), получены результаты, приведенные на рис.2.

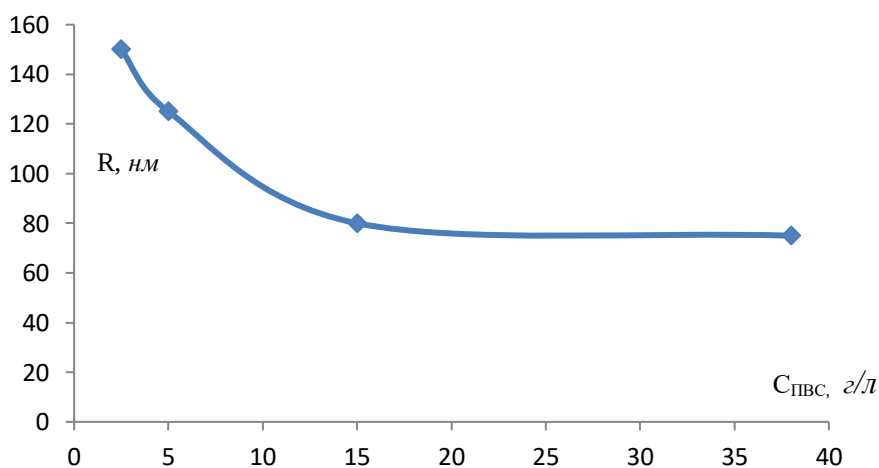


Рис.2. Зависимость размеров частиц серебра (R , нм) от концентрации ПВС в растворе (C_{PVC} , г/л). Концентрация серебра - 1 г/л

Данные рис. 2 свидетельствуют, что увеличение концентрации ПВС до 15...20 г/л способствует значительному уменьшению размеров частиц серебра. Дальнейшее увеличение концентрации ПВС практически не имеет значения. Логично в качестве оптимальной принять концентрацию ПВС 20 г/л.

Отдельный интерес представляет исследование электрических характеристик пленок ПВС в зависимости от содержания серебра.

На рис.3 приведена зависимость $\lg\rho_v$ от концентрации серебра (масс.%).

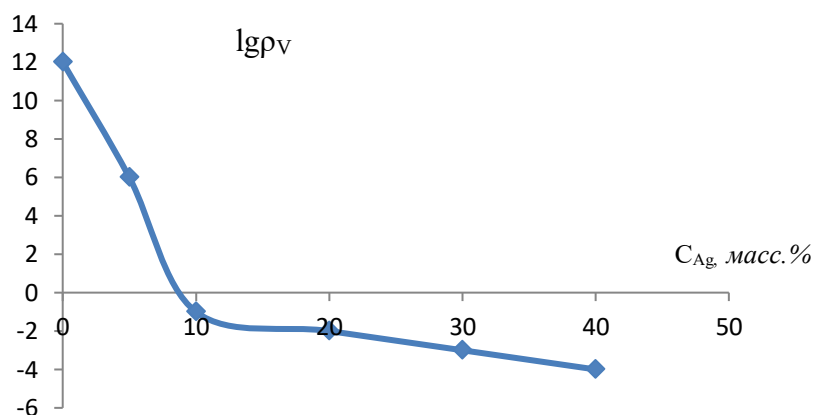


Рис.3. Зависимость удельного объемного электросопротивления ($\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{м}$) полимерных композитов от содержания серебра (C_{Ag} , масс.%)

Результаты измерений свидетельствуют, что высокой электропроводности ($\lg\rho_v = -4$, т.е. удельная электропроводность $\sigma_v = 10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) удалось достичь при содержании серебра 40 масс.%. Очевидно, что это обусловлено мелкодисперсностью частиц серебра. При смешении порошков серебра с полимерами такой эффект наблюдается при содержании серебра около 70 масс.% [1].

Эту группу исследований можно отнести к наполнению при синтезе наполнителя в присутствии полимера.

Аналогичным образом были получены полимерные композиты, наполненные модифицированной (металлизированной) сажой. Для этого в присутствии ПВС в водном растворе на поверхности сажи восстанавливали серебро из расчета 5% от массы сажи. Степень наполнения регулировалась концентрацией сажи в водном растворе ПВС. После получения пленок и их высушивания определялось удельное объемное электрическое сопротивление полученных материалов. Результаты этих исследований приведены на рис.4.

Видно, что в интервале степеней наполнения 10...20 масс.% имеет место резкое увеличение электропроводности, далее это изменение более плавное и при степени наполнения 50 масс.% достигает $10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ ($\lg\rho_v = -3$). Это весьма обнадеживающие результаты, свидетельствующие о целесообразности продолжения и углубления разработанных подходов к получению электропроводящих полимерных композитов.

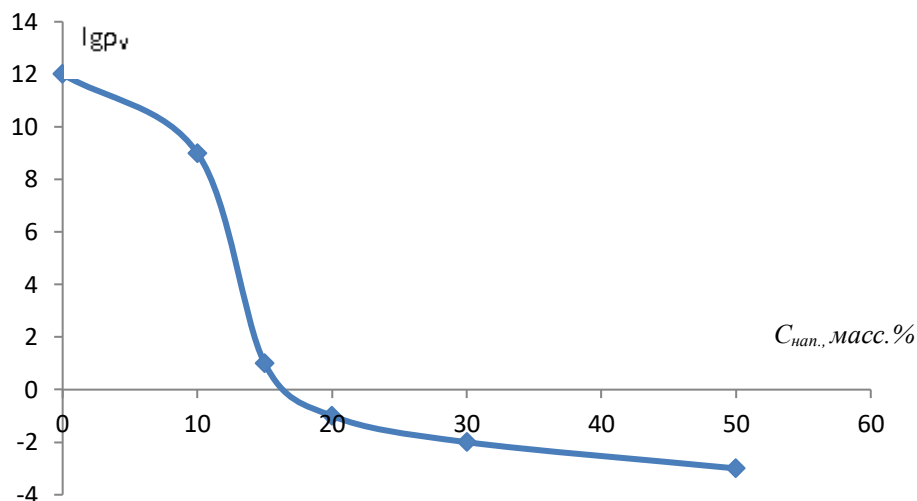


Рис.4. Зависимость удельного объемного электросопротивления (ρ_v , Ом·м) полимерных композитов от содержания металлизированной сажи ($C_{\text{нап.}}, \text{масс. \%}$).
Содержание серебра - 5% от массы сажи

Заключение. Экспериментально показана возможность получения высокопроводящих полимерных композитов путем синтеза наполнителя в присутствии полимера. При этом:

- получены поливинилспиртовые электропроводящие материалы, наполненные серебром, имеющие высокую электропроводность при существенно более низких степенях наполнения, по сравнению с более традиционным способом наполнения – прямым смешением компонентов;
- осуществлена металлизация поверхности сажи серебром в водном растворе поливинилового спирта;
- на основе металлизированной сажи получены высокопроводящие пленки поливинилового спирта при относительно низких степенях наполнения.

Литература

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
2. Зуев В.П. Производство сажи. – М.: Химия, 1965. – 329с.
3. Справочник химика. Т.1. – Л.: Химия, 1966. – 1072 с.
4. Вшивков С.А. Полимерные композиционные материалы. - Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2022. - 230 с.

5. **Легостаев Н.С.** Материалы электронной техники. – Томск: Томск. гос. ун-т систем управления и радиоэлектроники, 2014. – 239 с.
6. **Люкшин Б.А.** Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 311 с.
7. **Батаев А.А., Батаев В.А.** Композиционные материалы: строение, получение, применение. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
8. **Николаев А.Ф.** Технология полимерных материалов. –СПб.: Профессия, 2008.- 544 с.
9. **Кербер М.Л.** Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. - СПб.: ЦОП Профессия, 2018. - 640 с.
10. **Бондалетова Л.И.** Полимерные композиционные материалы. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
11. **Ушаков С.Н.** Поливиниловый спирт и его производные.– М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. - 553 с.
12. Справочник по пластическим массам. Т.1.- М.: Химия, 1975.- 448 с.
13. **Савицкая Т.А.** Коллоидная химия: Лаб. практикум. Ч. 2: Дисперсные системы. - Минск: БГУ, 2012.- 200с.
14. **Грэлльман В., Зайдлер С.** Испытания пластмасс. -

*Поступила в редакцию 05.12.2023.
Принята к опубликованию 25.01.2024.*

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐ

Ա. Խ. Սարգսյան

Տեխնիկայի շատ ոլորտներում էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերային նյութերի մեծ կարիք կա: Սակայն պոլիմերների մեծ մասը դիէլեկտրիկներ են: Դրանց հիման վրա հնարավոր է ստանալ էլեկտրահաղորդիչ կոմպոզիցիաներ՝ բաղադրության մեջ ներդնելով տարբեր լցոնիչներ, մետաղներ կամ ածխածնային նյութեր՝ գրաֆիտ, ածխածնային սև մուր, գրաֆիտի մանրաթելեր:

Մետաղներով լցոնելու դեպքում առա է առնվազն երկու խնդիր՝ դրանց բարձր խտությունը և մետաղի մակերեսի քիմիական փոխազդեցության հնարավորությունը պոլիմերային մատրիցի հետ:

Էլեկտրակահաղորդունակություն ապահովելու համար պոլիմերային կոմպոզիտային ծավալում մետաղական մասնիկների միջև կոնտակտներ են պահանջվում են, որը ձեռք է բերվում միայն լցման բարձր աստիճանի դեպքում, ինչն էլ հանգեցնում է կոմպոզիտի ամրության հատկությունների վատթարացման: Շատ մետաղներ անտարբեր չեն պոլիմերի նկատմամբ, ինչը հանգեցնում է նրանց քիմիական փոխազդեցության և լցանյութի մասնիկների միջև շփումների խզման և կոմպոզիտի հաղորդունակության նվազման:

Ածխածնի լցանյութերից ուշադրություն է գրավում մուրը: Այն բնութագրվում է զարգացած մակերևույթով, օրգանական պոլիմերների նկատմամբ բարձր հակմամբ, հաճախ կապող ֆունկցիա ունի կոմպոզիտային բաղադրության մեջ, ինչպես նաև ցածր խտություն: Սակայն, համեմատած մետաղների հետ, մուրն ունի համեմատաբար ցածր էլեկտրահաղորդունակություն:

Հաստատվել է, որ մետաղների և ածխածնի դրական հատկությունները, որպես էլեկտրահաղորդիչ պոլիմերային կոմպոզիտների լցոնիչներ, կարող են համակցվել վերջինիս մակերեսի մետաղացմամբ, ինչը ապահովում է լցանյութի բարձր կոնտակտային էլեկտրահաղորդունակություն պոլիմերում՝ պոլիմերային կոմպոզիտում զանգվածի համեմատաբար ցածր պարունակությամբ:

Առանցքային բառեր. պոլիմերային կոմպոզիտներ, էլեկտրական հաղորդունակություն, մուր, մետաղացում, արծաթապատում, լցոնում:

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER FILMS OF POLYVINYL ALCOHOL

A.H. Sargsyan

In many fields of technology, there is a great need for electrically conductive polymer materials. However, most polymers are dielectric materials. Based on them, electrically conductive compositions can be obtained by introducing various fillers into their composition, such as metals or carbon materials: graphite, carbon black, soot, graphite fibers.

In the case of filling with metals, there are at least two problems: their high density and the possibility of chemical interaction of the metal surface with the polymer matrix.

To ensure electrical conductivity in the volume of a polymer composite, contacts between metal particles are necessary, and this is achieved only at high degrees of filling, which leads to a deterioration in the strength properties of the composite. Many metals are indifferent to the polymer, which leads to their chemical interaction and disruption of contacts between filler particles, as well as to a decrease in the conductivity of the composite.

Of the carbon fillers, soot attracts attention. It is characterized by a developed surface, high affinity for organic polymers, often has a strengthening function as part of a composite, and also low density. This makes it possible to achieve high volumetric filling degrees with a relatively low mass content in the composite composition.

However, compared to metals, carbon black has relatively low electrical conductivity. It has been established that the positive properties of metals and carbon black as fillers of electrically conductive polymer composites can be combined by metallization of the surface of the latter - this ensures high contact electrical conductivity of the filler at a relatively low mass content in the polymer composite.

Keywords: polymer composites, electrical conductivity, soot, metallization, silvering, filling.