

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

Повышение физических характеристик материалов - трудная задача, ведь при улучшении одного свойства ухудшается другое. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают рядом превосходных свойств: высокие удельные жесткостные и прочностные характеристики, низкая плотность, коррозионная стойкость, высокие усталостные характеристики. В современном мире для многих применений требуется высокая электропроводность, которая для ПКМ достаточна, а для некоторых типов ПКМ, например, таких как стеклопластик, вообще отсутствует. Улучшение этой характеристики дает возможность для более широкого применения материалов[1]. В данной статье рассмотрены способы повышения электропроводности, связанные с напылением металлических частиц на армирующий материал или добавление электропроводных частиц в связующее и образование токопроводящих слоев в композитных структурах[2] [3].

Первый способ – это газодинамическое напыление (ГДН) электропроводного материала на препрег (рис.1) [4]. Способ заключается в получении препрега, с последующим газодинамическим напылением на него электропроводящих частиц металла. Данный способ отличается своей дешевизной в связи с малыми затратами на оборудование и относительной простотой технологического процесса, что в свою очередь влияет на стоимость изготавливаемого электропроводного препрега. Главный недостаток – это невозможность контролирования расположения частиц, от которых зависит толщина и непрерывность слоя, и электропроводность получаемого полимерного композита (Рис.2) [5].



Рисунок 1 – Схема процесса газодинамического напыления на препрег

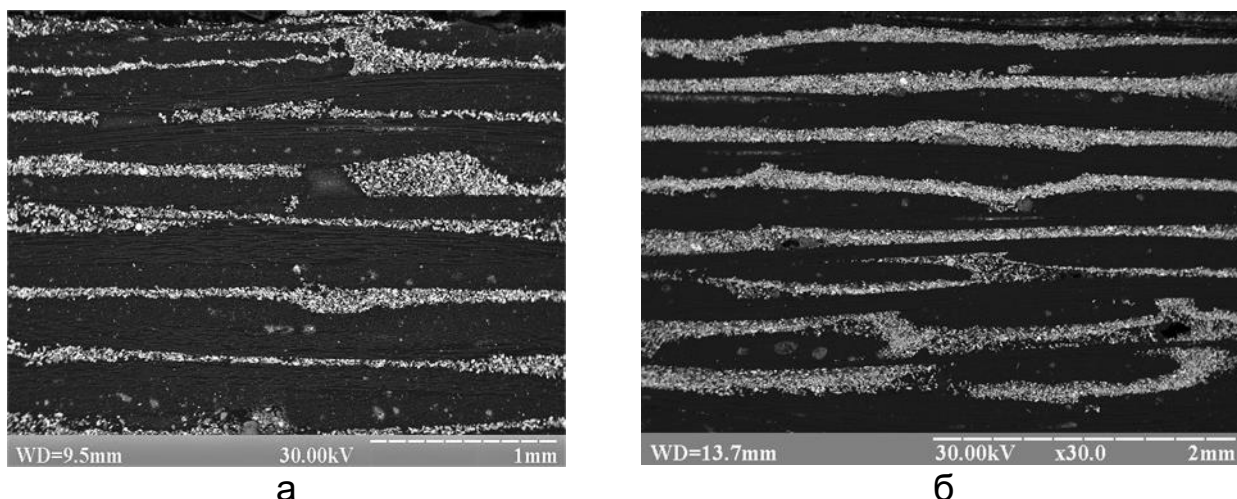


Рисунок 2 – Углепластик с массовым содержанием частиц меди, полученных ГДН, а - 1,5% и б - 8,4%

Однако простота данного способа позволяет использовать почти все металлические материалы в качестве напыляемого слоя. Автоматизация процесса напыления позволит получить равномерную толщину электропроводного слоя, обеспечивающая необходимую электропроводность в требуемых зонах композита.

Второй способ – добавление наностержней из серебра в полимерное связующее и формировании из этой смеси электропроводной пленки, ее соединением с препрегом на основе углеволокна [6] (Рис. 3).

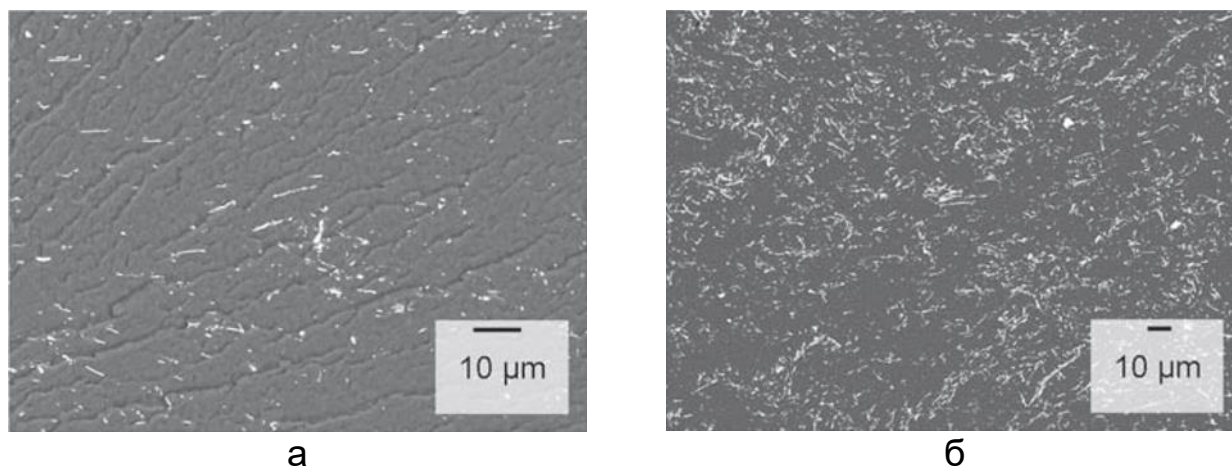


Рисунок 3 – Углепластик с содержанием серебряных стержней. а – 0,8%, б - 3%

В качестве полимера используется полиэфиркетонкетон (РЕКК), что требует для формования больших значений давления и температуры. После перемешивания РЕКК'а с серебряными стержнями (диаметр 190 нм и длиной 41 мкм) проводится прессование смеси при давлении 10 МПа и температуре 350°C на протяжении 10 минут. Затем укладываются углеродные волокна между сформированными пленками РЕКК с

наностержнями из серебра и прессуются при давлении 1 МПа и температуре 340°C в течении 5 минут [6] (Рис.4).

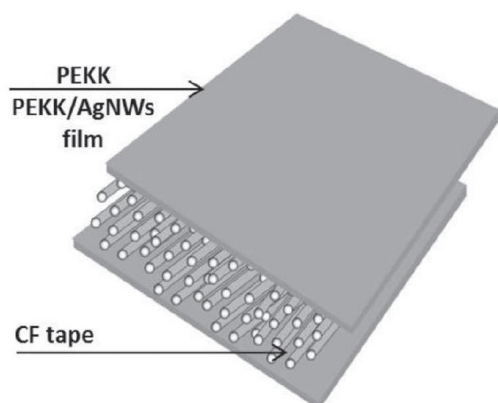


Рисунок 4 – Схема формирования термопластичного углепластика [6]

Хотя формирование электропроводного слоя происходит за отдельную операцию, последующее формирование углепластика приводит к уходу серебряных стержней из ранее сформированной пленки в общий объем композита. При этом из рис.5 видно, что концентрация частиц по толщине композита неравномерна – вверху больше, внизу – меньше. Данное распределение является характерным для формирования структуры композита, имеющего дисперсный наполнитель: при перераспределении и перетекании полимерного

связующего в процессе формования под действием давления электропроводные частицы уносятся в верхние слои композита. Чем выше скорость движения полимера при формовании, тем выше неравномерность распределения частиц в него добавленных.

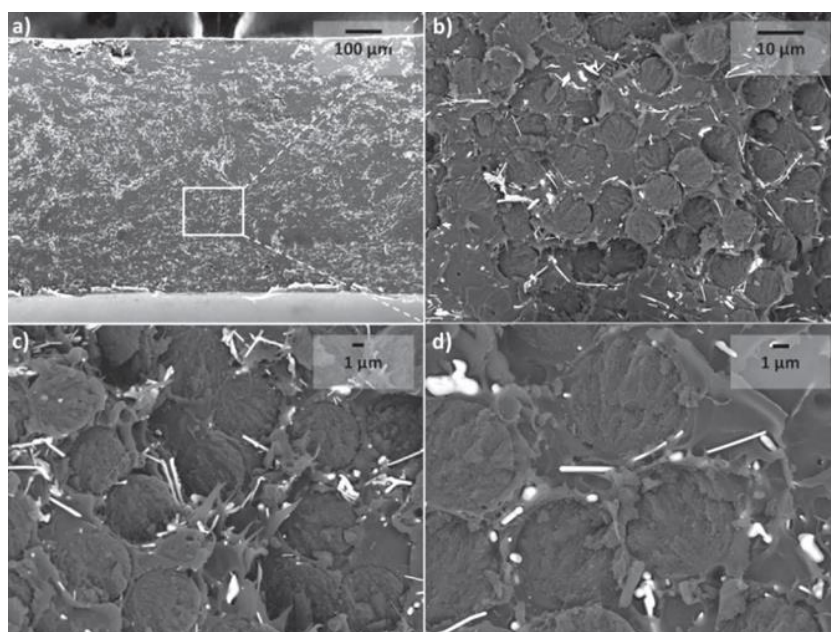
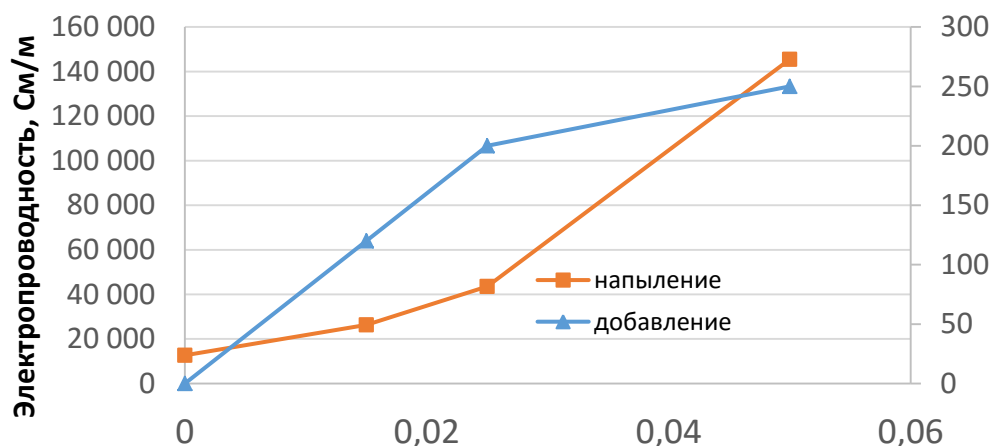


Рисунок 5 – Углепластик с содержанием серебряных стержней 16%

При использовании данного способа электропроводимость композита повышается: PEKK имеет начальное сопротивление 10^{-14} Ом/м, а при добавлении в него 5% м.ч. серебряных наностержней, электропроводность увеличивается на 4 порядка. При использовании ГДН для нанесения электропроводных частиц, повышение электропроводности полимерного композита не такое значительное (на 1 порядок), но полу-

ченный углепластик имеет характеристики, которые соответствуют уже значениям хорошего электропроводника, например, нихром.



Массовое содержание электропроводных частиц в композите

Рисунок 6 – Изменение электропроводности полимерного композита в зависимости от массового содержания электропроводных частиц, нанесенных методом газодинамического напыления (основная ось) и добавлением наносеребряных стержней (вспомогательная ось).

Третий метод - ионноплазменное напыление (ИПН) на ткань (метод осаждения). Плюс данного способа в том, что не нужно использовать связующее, как это было при первом способе газодинамическом напылении, для защиты армирующего материала от эрозионного разрушения. Температура процесса не превышает 100°C . Электропроводный слой имеет связанную структуру, редко прерывается и имеет постоянную толщину (рис.7), а сам образец имеет электропроводимость лучше, чем у образца, полученного ГДН при равном процентном массовом содержании электропроводного материала. Например, при нанесении 0,9% м.ч. меди на углеволокно методом ГДН - электропроводность композита получается равной 20454 См/м, а методом ИПН – электропроводность равна 24213 См/м.

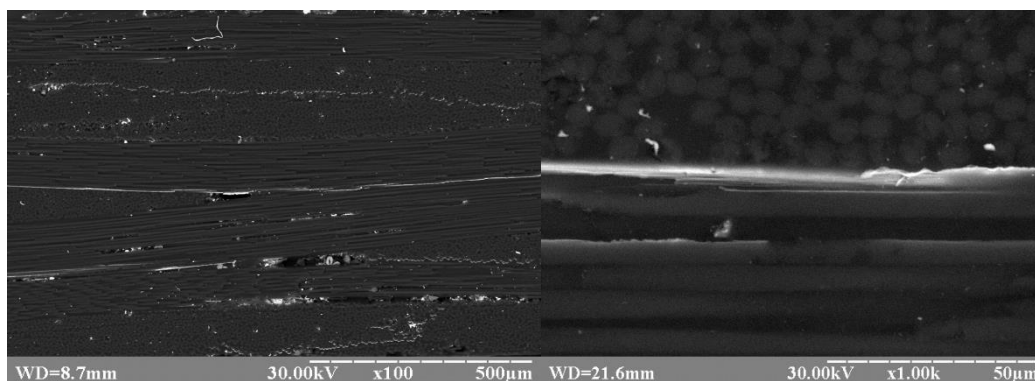


Рисунок 7 Углепластик с электропроводным медным слоем, полученным ионно-плазменным напылением

При использовании термореактивного связующего, а не термоласта как это было в третьем способе, технология добавления электропроводных частиц в полимерный композит будет выглядеть как в **способе четвертом** – добавление нанотрубок углерода в термореактивное связующее [7]. Нанотрубки размешивали в ацетоне с пальмитиновой кислотой (1:1 по весу) и тем самым подготовили прекурсор. Затем нанотрубки вылили в раствор смолы и ацетона, и размешали ультразвуком, после чего растворитель выпарили. Данную смесь смешали с отвердителем, пропитали углеткань и отформовали композит (рис.8). Процесс отверждения происходил при температуре 180°C, давлении 7 бар в течении 120 мин. Образцы, полученные данным методом, имели невысокую электропроводность 0,217 См/м, при этом углепластик без нанотрубок имел электропроводность $7,1 \cdot 10^{-3}$ См/м. Можно сделать вывод, что способ смешивания, даже при использовании материала с наибольшей электропроводностью неэффективен. Однако, главное свойство которым обладают нанотрубки из графита, это построение связи между слоями углеткани. Подобную связь можно использовать в качестве дополнительного метода повышения электропроводности в трансверсальной плоскости композита.

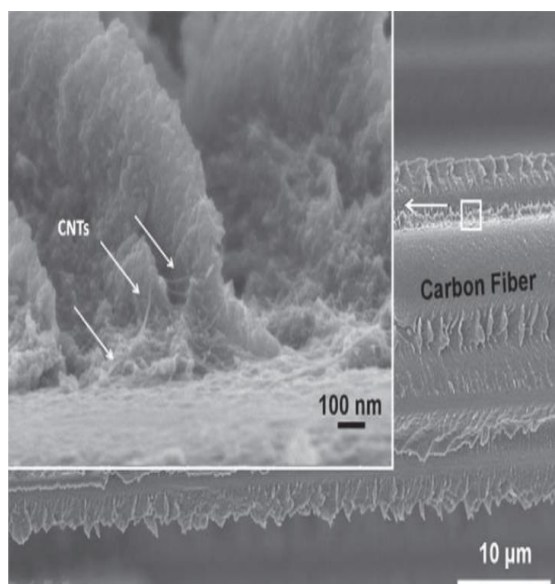


Рисунок 8 – Углеродное волокно с нанесенными нанотрубками в термореактивном связующем[6]

Однако, главное свойство которым обладают нанотрубки из графита, это построение связи между слоями углеткани. Подобную связь можно использовать в качестве дополнительного метода повышения электропроводности в трансверсальной плоскости композита.

Выводы

Из обзора данных способов можно увидеть, что электропроводность композита зависит от наличия электропроводного слоя, а также от его однородности. При обычном добавлении частиц, методом перемешивания (4 способ) или прессованием (3 способ), структурированный электропроводный слой не образуется. Повышение электропроводности композита происходит за счет повышения электропроводности связующего и при увеличении количества электропроводящих частиц. Электропроводимость полимерного композита будет улучшаться, т.к. связующее будет обладать меньшим сопротивлением. При этом неравномерность расположения электропроводных частиц, будет приводить к неоднородной электропроводности композита: частицы могут скапливаться у

газовых пузырей, при перетекании связующего при формировании композита возможны зоны с пониженным содержанием частиц и т.д.

Преимущество получения структурированного электропроводного слоя показывают первый и третий способы: ионноплазменное и газодинамическое напыление. В данном случае, мы не улучшаем среду протекания тока как при смешивании, а создаем новый путь, обладающий на несколько порядков лучшей электропроводимостью по сравнению с композитом. Проблема однородности электропроводного слоя, которая возникает при использовании газодинамического напыления, решается переходом на ионно-плазменное напыление. ИПН позволяет сформировать электропроводный слой на армирующем материале, что в дальнейшем не вызывает его разрыва при формовании композита (рис. 7), в отличие от напыляемого электропроводного слоя на препрег при использовании ГДН. Ионно-плазменное напыление позволяет получить полимерный композит с высокими электропроводящими характеристиками при использовании меньшей массы электропроводного порошка.

Данная работа была выполнена в рамках молодежного проекта «Создание композиционных авиационных конструкций с повышенной тепло- та электропроводностью» (НГР 0116U005517).

Список использованных источников

1. Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage [Text] / Peter Barber, Shiva Balasubramanian, Yogesh Anguchamy, Shushan Gong, Arief Wibowo, Hongsheng Gao, Harry J. Ploehn, Hans-Conrad zur Loye // *Materials*. – 2009. – № 2. – P. 1697–1733.
2. Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites [Text] / Hong fan Yang, Jiang Gong, Xin Wena, Jian Xue, Qing Chen, Zhiwei Jiang, Nana Tian, Tao Tang // *Composites Science and Technology*. – 2015. – №113. – P. 31–37.
3. Influence of particle size and shape on electrical and mechanical properties of graphite reinforced conductive polymer composites for the bipolar plate of PEM fuel cells [Text] / S. I. Heo, J. C. Yun, K. S. Oh, K. S. Han // *Advanced Composite Materials*. – 2006. – Vol. 15, № 1. – P. 115–126.
4. Ha, M. S. Improved Electrical Conductivity of CFRP by Conductive Silver Nano-particles Coating for Lightning Strike Protection [Electronic resource] / M. S. Ha, O. Y. Kwon, H. S. Choi. – Access mode: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/INT%20-%20AEROSPACE%20APPLICATIONS/IA2.3%20Ha.pdf>. – 23.11.2017.
5. Шевцов В.Ю. Анализ структуры полимерных композитов с повышенной электропроводностью [Текст] / В.Ю. Шевцов / Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов: сб. науч.

тр. Нац. аэрокосм. ун-та им. Н.Е. Жуковского «ХАИ» - Вып.2 (90) – Х., 1017. – С. 109 - 115

6. Electrically conductive carbon fiber / PEKK / silver nanowires multifunctional composites [Text] / Luis QuirogaCortes, SebastienRacagel, AntoineLonjon, EricDantras, ColetteLacabanne // Composites Science and technology.– 2016. – Vol. 137. – P. 159–166.

7. High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties [Text] /Luis Quiroga Cortes, Antoine Lonjon, Eric Dantras, Colette Lacabanne // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 391. – P. 106 – 111.

Поступила в редакцию 15.08.2017.

*Рецензент: д-р техн. наук, проф. Я.С. Карпов,
Национальный аэрокосмический университет
им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков.*