

Прессование оксидсодержащих нанокомпозитов на основе полианилина

М. Н. Загорный, А. Г. Жигоцкий, Т. Ф. Лобунец, А. В. Рагуля

Исследованы особенности прессования порошков оксидсодержащих нанокомпозитов на основе полианилина. Установлено, что полианилин в композиционных материалах, полученных окислительной полимеризацией in situ, выполняет роль пластификатора. Показано влияние предварительной грануляции при прессовании композиционных порошков на основе полианилина.

Введение

Получение композиционных порошков с максимальной плотностью является актуальной задачей, так как позволяет улучшить их электрофизические свойства. Среди разнообразных способов формирования порошков в последнее время используют холодное и горячее прессование, в зависимости от химического состава порошков и их свойств [1]. Для этого применяют универсальные прессы, оснащенные устройствами для подогрева шихты и прессовой оснастки [2]. Предложенный в работе [2] метод заключается в уплотнении нагретой смеси порошка со связкой (воск + стеарат цинка) в закрытой подогретой пресс-форме, что обеспечивает прессование композиции при температуре 100—150 °С. Повышение температуры нагрева шихты приводит к росту ее плотности. Однако горячее прессование применяется при изготовлении преимущественно изделий из порошков металлов. Для повышения уплотняемости порошков при прессовании добавляют пластификаторы (связующие). Давление и способ прессования, количество и физико-химические свойства пластификатора зависят от конкретного используемого порошка. Для прессования оксидной керамики также используют пластификаторы.

В данной работе показана возможность изготовления спрессованных материалов из порошков композитов для электротехнической области применения, полученных на основе полианилина (ПАН), который может выполнять роль связующего [3].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали порошки композиционных материалов на основе ПАН, полученные окислительной полимеризацией мономера гидрохлорида анилина согласно методике, изложенной в работе [4], в присутствии частиц $\text{TiO}_2\text{-I}$ ($S_{\text{БЭТ}} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$), $\text{TiO}_2\text{-II}$ ($S_{\text{БЭТ}} = 15,5 \text{ м}^2/\text{г}$), BaTiO_3 ($S_{\text{БЭТ}} = 19 \text{ м}^2/\text{г}$). Удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ исходных и композиционных порошков определяли из расчетов изотерм адсорбции азота, полученных на приборе ASAP-2000 M, согласно теории БЭТ [5]. Удельная поверхность композиционных материалов составляла 20—100 $\text{м}^2/\text{г}$ в зависимости от концентрации компонентов. Средний размер частиц исходных компонентов рассчитывали из удельной поверхности: для $\text{TiO}_2\text{-I}$ он составил 20 нм, для $\text{TiO}_2\text{-II}$ и BaTiO_3 —

© М. Н. Загорный, А. Г. Жигоцкий, Т. Ф. Лобунец, А. В. Рагуля, 2008

соответственно 100 и 50 нм [5]. Нанопорошки $\text{TiO}_2\text{-I}$ и BaTiO_3 были синтезированы в ИПМ НАН Украины.

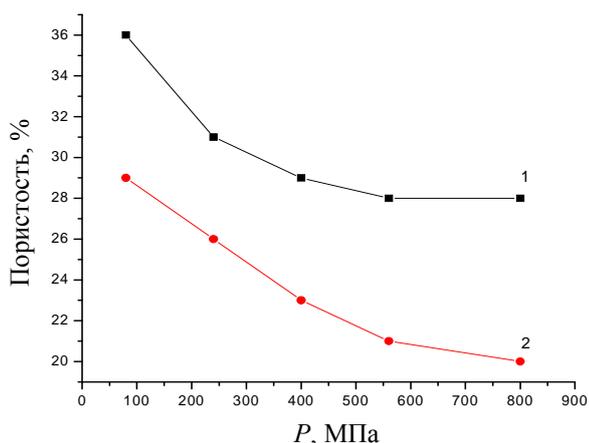
Прессование композиционных порошков проводили в закрытой стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом прессе марки “ЗИМ” тип 17125, № 4809. Порошки перед прессованием сушили в вакууме в течение 1 ч при 50 °С. Засыпанные в матрицу порошки предварительно подпрессовывали под давлением 80 МПа с целью фиксации нижнего пуансона, после чего прессовали под давлением 240, 400, 560 и 800 МПа.

Диэлектрическую проницаемость ϵ и проводимость σ определяли на мосте переменного тока Р5058 на частоте 10 кГц при 20 °С двухточечным методом.

Результаты и их обсуждение

После прессования исходного ПАН под давлением 240 МПа плотность его составила 1,32 г/см³. При дальнейшем прессовании плотность полимера не изменялась. То есть полимер в композитах может играть роль связующего. Результаты прессования композитов с содержанием 75 и 50% (мас.) $\text{TiO}_2\text{-I}$ представлены на рис. 1. Видно, что при концентрации 50% (мас.) $\text{TiO}_2\text{-I}$ пористость композиционного материала с увеличением давления уменьшается (кривая 2). Для системы с 75% (мас.) $\text{TiO}_2\text{-I}$ пористость при давлениях выше 400 МПа практически не изменяется (кривая 1). В табл. 1 приведены значения плотностей композиционных материалов ПАН + $\text{TiO}_2\text{-I}$, спрессованных при давлении 240 МПа, а также их проводимости. Из табл. 1 следует, что с уменьшением концентрации (<50% (мас.)) ПАН в композиционных материалах ПАН + $\text{TiO}_2\text{-I}$ спрессуемость ухудшается, а максимальная проводимость достигается для композита с 75% (мас.) ПАН при давлении прессования 240 МПа.

Влияние размера частиц TiO_2 на прессование композиционных материалов на основе ПАН оценивали на композиционном материале с содержанием 75% (мас.) $\text{TiO}_2\text{-II}$, спрессованном при давлениях 240, 400, 560 и 800 МПа. Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что увеличение размера частиц TiO_2 в композите до 100 нм приводит к возрастанию плотности. При этом максимальная плотность спрессованного композиционного материала с $\text{TiO}_2\text{-II}$ (кривая 2) достигается при давлении 560 МПа. При повышении давления свыше 560 МПа плотность практически не изменяется. То есть с увеличением размера частиц TiO_2 в композиционном материале максимальная плотность достигается при более низком давлении прессования.



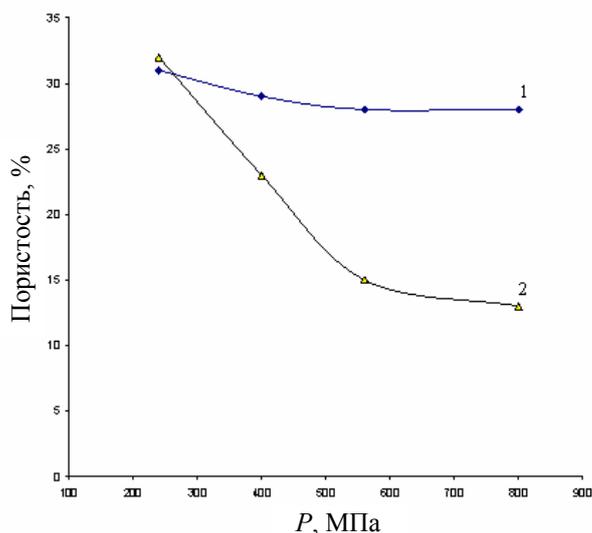
ки не изменяется. То есть с увеличением размера частиц TiO_2 в композиционном материале максимальная плотность достигается при более низком давлении прессования.

Рис. 1. Зависимость пористости композитов ПАН + 75% (мас.) $\text{TiO}_2\text{-I}$ (1) и ПАН + 50% (мас.) $\text{TiO}_2\text{-I}$ (2) от давления прессования.

Т а б л и ц а 1. Плотность и проводимость композиционных материалов ПАН + TiO₂-I в зависимости от содержания ПАН

Номер образца	Состав композита, % (мас.)	ρ , г/см ³	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	75TiO ₂ -I + 25ПАН	1,78	0,83
2	50TiO ₂ -I + 50ПАН	2,06	3,3
3	25TiO ₂ -I + 75ПАН	1,55	10,3

Рис. 2. Зависимость пористости композитов ПАН + TiO₂ от давления прессования. Содержание TiO₂ — 75% (мас.): 1 — TiO₂-I; 2 — TiO₂-II.



С целью улучшения прессуемости композиционных материалов с TiO₂-I была предпринята попытка предварительной грануляции перед прессованием (согласно методике прессования А. И. Быкова). Порошки, высушенные в течение часа в вакууме, с содержанием 75 и 50% (мас.) TiO₂-I (образцы 1 и 2) и композит с концентрацией 75% (мас.) TiO₂-II (образец 3) прессовали при 240 МПа. Полученные прессовки растирали в течение часа в агатовой ступке, просеивали и прессовали при 800 МПа.

Результаты представлены в табл. 2. Из таблицы следует, что максимальный эффект предварительного гранулирования наблюдается для образца 2 с содержанием 50% (мас.) ПАН (TiO₂-I), при этом достигается пористость 5%. При одинаковом содержании ПАН, но при разной дисперсности диоксида титана предварительная грануляция оказывает большее влияние на прессуемость образца 3 (75% TiO₂-II + 25% ПАН), в состав которого входит менее дисперсный компонент.

С целью изучения зависимости диэлектрической проницаемости от пористости (плотности) спрессованных нанокomпозиционных материалов

Т а б л и ц а 2. Пористость спрессованных композиционных материалов ПАН + TiO₂ в зависимости от содержания ПАН и дисперсности TiO₂ без и с применением гранулирования

Номер образца	Состав композита, % (мас.)	Пористость, %	
		без гранулирования	с гранулированием
1	25ПАН + 75TiO ₂ -I	28	21
2	50ПАН + 50TiO ₂ -I	20	5
3	25ПАН + 75TiO ₂ -II	13	10

Т а б л и ц а 3. Плотность спрессованных композиционных материалов ПАН + 75% (мас.) ВаТiО₃ в зависимости от давления прессования

Номер образца	P , МПа	ρ , г/см ³
1	80	2,25
2	240	2,6
3	400	2,75
4	560	2,76
5	800	2,81

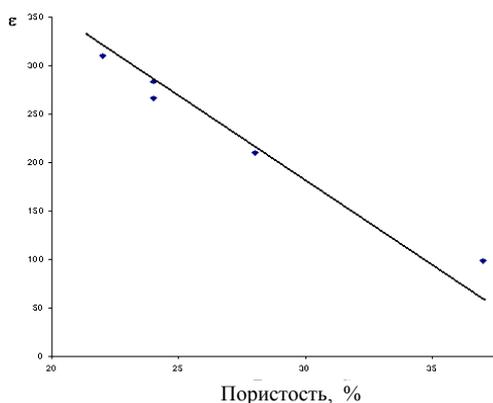


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ композита ПАН + 75% (мас.) ВаТiО₃ от пористости на частоте 10 кГц.

ПАН—ВаТiО₃ исследовали влияние давления прессования (табл. 3, рис. 3). Зависимость ϵ спрессованных нанокomпозиционных материалов ПАН + 75% (мас.) ВаТiО₃ от их пористости является практически линейной на частоте 10 кГц (рис. 3).

Таким образом, понижение пористости спрессованных композиционных материалов до ~20% способствует увеличению ϵ в 2,5—3 раза. То есть, изменяя давление прессования композиционных материалов, варьируя их пористость, можно получать композиционные материалы с заданными электрофизическими свойствами.

Выводы

Показано, что в композиционных материалах на основе ПАН полимерная составляющая одновременно является пластификатором. Прессование композиционных порошков не требует дополнительного введения связующего. Максимальная плотность для ПАН достигается при 240 МПа. С повышением содержания ПАН в композиционных материалах до 75% (мас.) необходимое давление прессования для получения образца одной и той же пористости понижается. С увеличением размера частиц диоксида титана в композиционных материалах с содержанием 25% (мас.) ПАН максимальная плотность достигается при более низком давлении прессования. Применение предварительной грануляции улучшает прессование композиционных материалов с равными содержаниями компонентов. Установлено, что получение композиционного материала 25% (мас.) ПАН + ВаТiО₃ позволяет увеличить диэлектрическую константу.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру техн. наук С. М. Солонину за помощь в обсуждении результатов экспериментов.

1. Маслюк В. А., Минуцкий А. В., Яковенко Р. В. Исследование теплового прессования композиционных порошков на основе железа // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2006. — Вып. 15. — С. 29—33.
2. *Hoganas Handbook for Warm Compaction*. — Hoganas, 1998. — P. 112.
3. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. — М.—Л.: Химия, 1965. — 160 с.
4. Загорный М. Н., Лобунец Т. Ф. Формирование оксидсодержащих композитов на основе полианилина // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 16. — С. 64—68.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная Поверхность. Пористость. — М.: Мир, 1984. — 310 с.