

ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 678.046.2

Л.І. Мельник, Р.П. Волинець, Д.О. Будя

СТРУКТУРА І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ТА ТЕРМОРОЗШИРЕНИХ ГРАФІТІВ

Вступ

Особливу зацікавленість у техніці останнім часом викликають електропровідні композиційні матеріали з широким температурним інтервалом служби і комплексом важливих експлуатаційних властивостей (низька густина, високі міцність, адгезія, еластичність). Доступний і простий спосіб їх отримання – поєднання електропровідних наповнювачів з різними синтетичними зв'язуючими. Як наповнювачі використовують метали – срібло, золото, мідь, алюміній, олово, нікель. Але вони швидко окиснюються, седиментують і мають високу вартість. Усунути ці недоліки дає можливість використання вуглецю (у вигляді сажі або графіту), який є хімічно інертним і досить термостійким.

Особливий інтерес становлять терморозширені графіти (ТРГ) з комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей [1]. Застосування їх дає змогу замінити традиційні матеріали на нові – більш високої якості і технологічності, а також стимулює створення перспективних наукових напрямків, нових технологій та розробку виробів нового покоління [2]. Використання ТРГ сприяє одержанню композиційних матеріалів з широким набором електрофізичних, пружно-пластичних, теплофізичних та інших цінних експлуатаційних властивостей [3–5].

Відомо, що основні процеси взаємодії при отриманні композиційних матеріалів різноманітного призначення пов'язані насамперед з участю функціональних груп поверхні їх компонентів. Важливу роль при цьому відіграють хімічний склад та структура даних компонентів. Така інформація стосовно природних і терморозширених графітів дуже обмежена. Тому для вибору ефективних методів поєднання цих матеріалів з полімерами необхідно, в першу чергу, визначитись із структурними особливостями та фізико-хімічними властивостями поверхні різних видів графітів.

Постановка задачі

У даній статті поставлено завдання – визначити фізико-хімічні властивості і структурні особливості графіту. З цією метою було проведено дослідження природних графітів завальського родовища марок ГЛС-1, ГАК-2, С-1 і терморозширеного графіту чистого та з різними металами (кобальтом та нікелем) як модифікаторами.

Комплексний фізико-хімічний аналіз

При використанні графітів як наповнювачів полімерних композицій необхідно спочатку визначитись із структурними особливостями та фізико-хімічними властивостями поверхні різних видів графітів. Різновиди графітів істотно різняться за фізико-хімічними властивостями, що й визначає функціональні та концентраційні межі їх використання в полімерній композиції. Відомо, що природні графіти завальського родовища (марки ГЛС-1, ГАК-2, С-1) мають явно кристалічну лускату структуру з тривимірною впорядкованістю.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено наявність у складі природних графітів значної кількості гідроксильних груп, зв'язаних з його поверхнею хімічними зв'язками. Кількісна їх оцінка дає можливість розташувати природні графіти в міру зменшення ОН-груп в такому ряді: ГАК-2 > ГЛС-1 > С-1. Співвідношення між ними буде становити 3:2:1 (рис. 1).

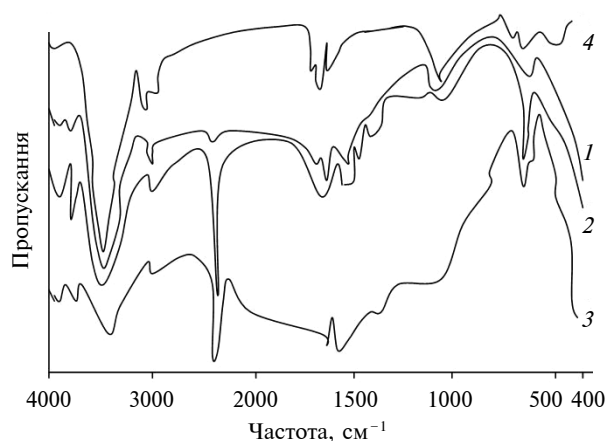


Рис. 1. ІЧ-спектри графітів: 1 – ГАК-2; 2 – ГЛС-1; 3 – С-1; 4 – ТРГ

В значно меншій кількості в складі природних графітів містяться карбонільні групи (смуги поглинання при 1720 і 1628–1665 cm^{-1}),

причому закономірності в зміні їх вмісту в різних видах природних графітів відбуваються за аналогією як і для ОН-груп.

Крім згаданих вище функціональних груп у складі досліджуваних графітів зафіксовано наявність зв'язків С–Н (смуги поглинання при 2923–2970 см^{-1}), С=С (смуги поглинання при 1564–1578, 1458–1462 см^{-1}). Особливий інтерес становить наявність у складі природних і терморозширених графітів зв'язків Si–O–Si (смуга поглинання при 1060–1110 см^{-1}). Інтенсивність цих смуг поглинання різниться неістотно, що свідчить про приблизно однаковий вміст силіконових зв'язків у складі природних графітів. Стосовно ТРГ слід сказати, що вміст (за масою) у його складі ОН-груп на 10 % вищий, ніж у ГАК-2, а зв'язків С=О, С=С і Si–O–Si – до 50 % при майже однаковій кількості С–Н. Пояснити такі зміни в складі ТРГ можна поведінкою природних графітів при нагріванні в атмосфері повітря (рис. 2).

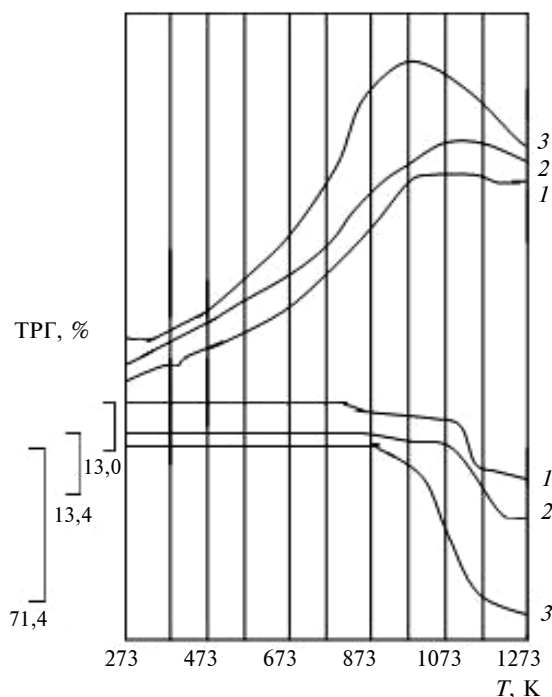


Рис. 2. Комплексний термічний аналіз природних графітів: 1 – ГЛС-1; 2 – ГАК-2; 3 – С-1

Зважаючи на характер кривих ДТА, можна стверджувати, що це процес їх поступового окиснення, який досягає максимуму при 1094 К для ГАК-2, 993 К – для ГЛС-1 і 953 К для С-1.

Початок втрати маси відповідно зафіксовано при 823, 803 і 873 К і в кінцевому результаті він становить 13,4 % (при 1123 К) для ГАК-2, 13,0 % (при 1143 К) для ГЛС-1 та 71,4 % (при 1273 К) для С-1.

Таким чином, результати комплексного фізико-хімічного аналізу (ІЧ-спектроскопія і дериватографія) дають змогу констатувати в складі природних і терморозширених графітів наявність структуроутворюючих зв'язків (С=С, Si–O–Si, С–Н) та функціональних груп (ОН, С=О) в різних кількостях залежно від виду матеріалу та його походження.

Елементний аналіз

Оскільки графіти марок ГАК-2 і ГЛС-1 мають подібну будову та розмір лусочок, а терморозширення відбувалось на основі ГАК-2, то саме його було вибрано для дослідження. Графіт марки С-1 має найбільшу дисперсність і найменший розмір частинок, тому доцільно було дослідити вплив дисперсності на властивості. З метою визначення впливу процесу терморозширення та інтеркалювання на зміну складу графіту дослідили ТРГ.

Для встановлення неуглецевого складу графітів було проведено рентгенофлуоресцентний аналіз, який підтвердив наявність у складі графітів, крім вуглецю, значної кількості інших хімічних елементів (табл. 1).

Якісний аналіз неуглецевої складової графітів засвідчив наявність таких елементів (за масою): кремній (9,5–13,3 %), кальцій (2,6–29,7 %), залізо (2,4–34,2 %), магній (18,2 %), алюміній (1,6 %), хром (0,5–9,7 %).

Крім того, у складі графітів у значних кількостях (до 25–70 % мінеральної частини) є мідь, сірка і хлор. У значно менших кількостях (0,6–2,4 %) можуть також бути титан і нікель (0,65–0,75 %) – ТРГ, марганець (0,78 %) і цинк (0,98 %) – ГАК-2, свинець (2,42 %) – С-1.

Таблиця 1. Елементний склад (за масою) неуглецевої складової графітів (%)

Графіт	Si	Al	Ca	Mg	Fe	Cr	Cu	S	Cl
ГАК-2	13,33	–	8,26	–	34,17	9,76	4,13	27,48	–
С-1	9,52	1,62	2,63	–	3,78	–	70,53	3,19	6,30
ТРГ	9,54	–	29,68	18,16	2,61	0,54	0,24	12,31	25,50

Таким чином, результати незалежних методів фізико-хімічного аналізу вказують на наявність у складі графітів двох типів принципово різних видів компонентів, здатних до хімічної взаємодії з полімерами. З одного боку, це їх вуглецевовмісна складова, яка містить у своєму складі реакційноздатні функціональні групи і зв'язки, зокрема ОН, С=С, С=О тощо, з другого боку, мінеральна частина графітів. При цьому не виключена ймовірність того, що неорганічні компоненти входять до їх структури або є супутніми домішками. Тому частина ОН-груп може бути зв'язана з атомами Si, Al, Ca, Mg і Fe і мати досить високу реакційну здатність при взаємодії з полімерними зв'язуючими.

Отже, із врахуванням особливостей хімічного складу графітів можна прогнозувати потенційну можливість протікання процесів їх ефективної взаємодії з полімерними зв'язуючими в процесі утворення композиційних матеріалів при умові додаткової активації системи. Останній процес має здійснюватися при врахуванні складу та хімічного характеру основних реакційноздатних груп і зв'язків, які ідентифіковані в описаних вище структурних складових графітів.

Наявність розглянутих вище відмінностей у хімічному складі природних графітів визначає їх будову і структуру, а також гідрофільно-гідрофобний баланс та енергетичний стан поверхні. Максимальні густина (3,25 г/см³) і пористість (56,7 %) зафіксовані для ГАК-2, а мінімальні (2,47 г/см³ і 43,2 %) – для С-1. Обернена залежність для цих графітів спостерігається у випадку питомої ефективної поверхні, визначеної різними методами (4,1–13,5 м²/г для С-1 та 0,4–1,7 м²/г для ГАК-2). Найкраще змочу-

ється водою (0,098) і бензолом (1,483) ГЛС-1, а найгірше – ГАК-2 (відповідно, 0,017 і 0,253).

З метою визначення впливу добавок металів на експлуатаційні властивості полімерної композиції, наповненої ТРГ, терморозширений графіт було металізовано кобальтом і нікелем (табл. 2). Спосіб одержання металізованого ТРГ описаний у деклараційному патенті на винахід UA № 40256, 2001.16.07, МПК С01В31/04.

Із результатів по змочуванню при натіканні рідинами різної полярності можна констатувати, що для досягнення максимального ефекту взаємодії із зв'язуючим на поверхні природних графітів має бути певна концентрація і співвідношення функціональних груп типу ОН, С=О та інших, причому у випадку досліджуваних графітів, на наш погляд, найбільший інтерес становить С-1, який займає проміжне положення між ГАК-2 і ГЛС-1.

Терморозширення природних графітів та (як окремий варіант) їх одночасне модифікування іонами Со і Ni дає можливість значно розширити діапазон структурних параметрів. Густина при цьому зменшується до рівня 0,52–0,60 г/см³ (тобто в п'ять-шість разів), сумарний об'єм пор зростає майже на два порядки (22,4–44,8 см³/г), а загальна пористість – у два рази (93,1–95,1%).

Слід відзначити й істотне збільшення питомої ефективної поверхні ТРГ при визначенні всіма методами, за винятком змочування бензолом на установці Дерягіна та *n*-гексаном за методом БЕТ (Брунауера, Емета і Теллера). Цей факт можна пояснити досить значними розмірами молекул бензолу і адсорбентів та їх посадкової площі. Все це заважає глибокому проникненню бензолу в структуру терморозширеного графіту.

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості природних і терморозширених графітів

Параметри	Терморозширені графіти			Природні графіти			
	ТРГ	ТРГ+Со	ТРГ+Ni	ГАК-2	ГЛС-1	С-1	
Насипна густина, г/см ³	0,006	0,006	0,007	0,646	0,583	0,561	
Справжня питома маса, г/см ³	0,550	0,602	0,520	3,251	3,145	2,471	
Загальна пористість, %	94,35	93,08	95,08	56,70	53,31	43,17	
Питома ефективна поверхня, м ² /г:							
	за повітропроникністю	60,2	68,8	48,6	0,4	0,8	4,1
	по змочуванню водою	43,1	51,6	39,6	1,7	6,7	12,1
по змочуванню бензолом	13,7	4,3	7,3	1,5	5,6	13,5	
Змочування при натіканні:							
	водою	0,026	0,019	0,020	0,017	0,098	0,071
бензолом	0,860	0,274	0,377	0,253	1,483	0,376	

Змочування при натіканні ТРГ знаходиться на рівні природних графітів (за водою – 0,019–0,026 і за бензолом – 0,274–0,860). При цьому, як і в попередньому випадку, спостерігається значно краще змочування бензолом. Одночасно зафіксовано негативний вплив модифікування іонами кобальту і нікелю на процеси змочування (особливо бензолом). Показники змочування при натіканні в цьому випадку в два-три рази нижчі, ніж у вихідного ТРГ.

При розгляді задачі з оцінки структурних характеристик частинок ТРГ на основі даних вимірювань питомої поверхні та пікнометричної густини враховувались такі експериментальні факти:

- при великих значеннях коефіцієнта терморозширення геометрична густина (визначена за допомогою обмірювання і зважування) ТРГ є надзвичайно малою ($\rho_{\text{ТРГ}} \sim 10^{-3}$ г/см³);
- при великих значеннях коефіцієнта терморозширення питома поверхня ТРГ досягає досить великих значень ($S_{\text{п}} \sim 10\text{--}10^2$ м²/г);
- при значному терморозширенні пікнометрична густина є набагато більшою за геометричну густину ТРГ і має той же порядок, що й густина чистого графіту.

Мала густина ТРГ вказує на значну внутрішню пористість їх частинок. Інакше кажучи, лише незначна частка об'єму частинки ТРГ заповнена графітом, а переважна частка її об'єму – це пори.

Той факт, що пікнометрична густина ТРГ набагато більша за її геометричну густину, розраховану суто з геометричних міркувань, є незаперечним свідченням того, що пори переважно відкриті. Велике значення питомої поверхні ТРГ – наслідок того, що лінійні розміри пор набагато менші, ніж лінійні розміри частинки матеріалу, а стінки пор є тонкими порівняно з лінійним розміром пор.

З метою оцінки закритої пористості ТРГ проведено дослідження пікнометричної густини (табл. 3). Встановлено, що вона істотно залежить від температури терморозширення. Значення пікнометричної густини $\rho_{\text{п}} < 0,7$ г/см³ при низьких температурах ($T < 603\text{--}903$ К) і високому коефіцієнті терморозширення ($K = 7\text{--}150$) свідчить про наявність значної закритої пористості. Питома площа поверхні, яка характеризує відкриту пористість для матеріалів цієї групи, невелика (2–40 м²/г). Підвищення температури терморозширення до 973–1473 К супроводжується збільшенням коефіцієнта термороз-

ширення і питомої площі поверхні та пікнометричної густини, що, можливо, відбувається за рахунок розриву пор або збільшення їх діаметра. Деяке зниження густини при максимальних температурах термоудару (1573 К) корелює із зменшенням коефіцієнта терморозширення і даними з дослідження площі питомої поверхні і пов'язане з обгоранням частинок графіту при цих температурах.

Таблиця 3. Основні показники ТРГ, одержаних на основі сполуки графіт–H₂SO₄

Температура термоудару, К	Питома поверхня, м ² /г	Коефіцієнт терморозширення	Пікнометрична густина, г/см ³
523	2,5	7	< 0,7
673	6,8	63	< 0,7
873	39	150	< 0,7
1173	60	244	1,72
1573	67	237	1,28

Таким чином, порівняльний аналіз фізико-технічних властивостей та структурних параметрів різних видів природного і терморозширеного графітів показав наявність істотних відмінностей, що має бути враховано при розробці технології одержання композиційних матеріалів на основі графіту. Особливу увагу при цьому слід звернути на густину, питому поверхню та пористість графітів як наповнювачів композиції.

Наявність істотних відмінностей у структурі природних та терморозширених графітів досить відчутно впливає й на їх електрофізичні властивості (зокрема, питомий електроопір). Встановлено, що питомий електроопір ρ_a у напрямку, перпендикулярному осі пресування, для різних ТРГ при кімнатній температурі становить $(7,5\text{--}12) \cdot 10^{-6}$ Ом·м, в той час як для чистого графіту цей показник дорівнює $5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. Інтеркалювання сульфатною кислотою дисперсного природного графіту, потім послідовне терморозширення сполуки інтеркальованого графіту (СІГ), тобто видалення інтеркалянту із структури останнього, призводить до зменшення питомого електроопору пресованого ТРГ у десять разів. Це зменшення можна пояснити насамперед тим, що завдяки своїм структурним особливостям ТРГ має високу здатність до пресування на відміну від вихідного дисперсного природного графіту. В останньому випадку великий електроопір зумовлений повнотою контакту між його частинками. Показано, що чим

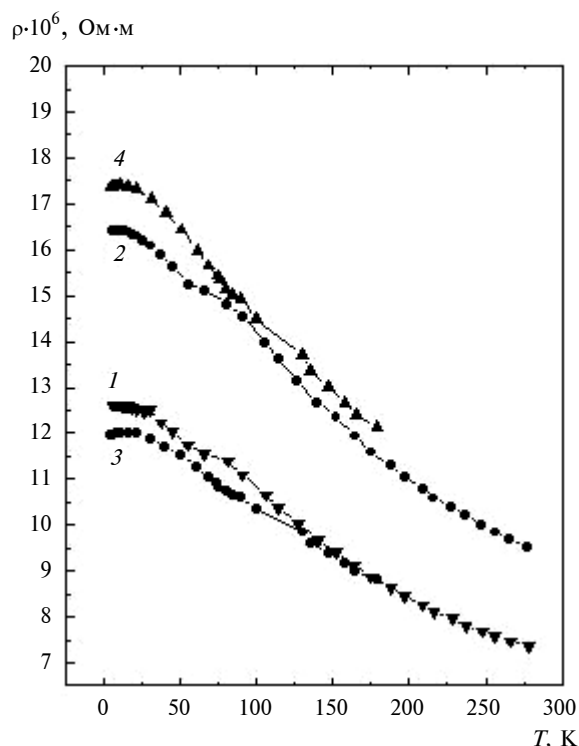


Рис. 3. Питомий електроопір ρ_a пресованого ТРГ: 1 – терморозширення СІГ із сірчаною кислотою при 573 К; 2 – 773 К; 3 – терморозширення СІГ із сірчаною кислотою при 673 К; 4 – 1073 К

вищою є температура термоудару при отриманні ТРГ, тим більший електроопір пресованого ТРГ (рис. 3). Це пояснюється тим, що при вищих температурах термоудару менша кількість інтеркалянту, який є електронним акцептором (в нашому випадку залишки сірки та її сполук), залишається в ТРГ. Вимірювання

проводились у середовищі гелію. Використання гелієвого дюару дає можливість провести вимірювання при температурі 4,3 К.

Аналізуючи одержані результати, можна констатувати, що досліджені графіти доцільно використовувати в складі композиційних матеріалів із врахуванням особливості їх структури та фізико-хімічних властивостей [6].

Висновки

У статті з використанням фізико-хімічних методів аналізу дано оцінку реакційної здатності природних і терморозширених графітів. Встановлено наявність в їх складі реакційноактивних груп (ОН, С=О) та структуроутворюючих зв'язків (С–Н, С=С, Si–O–Si), потенційно здатних до взаємодії з полімерами, і наведено їх порівняльну оцінку. Визначено, що в складі невуглецевої компоненти цих різновидів графітів є Са, Fe, Mg, Al, Сг в кількості (за масою) 0,5–34,2 %. Показано, що природні графіти і ТРГ значно краще змочуються бензолом (у 12–14 разів), ніж водою, що свідчить про високу гідрофобність та низький енергетичний стан їх поверхні.

Терморозширені графіти із врахуванням їх фізико-хімічних властивостей та особливостей технології отримання доцільно використовувати як функціональні добавки та для одержання композитів із спеціальними властивостями. Увагу при цьому слід акцентувати на їх високій питомій поверхні, низькій густині, специфіці структури та високому рівні електрофізичних властивостей.

Л.И. Мельник, Р.П. Волынец, Д.А. Будя

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ

Определены физико-химические свойства исследуемых материалов и энергетическое состояние их поверхности. Результаты комплексного физико-химического анализа (ИК-спектроскопия и дериватография) показывают в составе естественных и терморасширенных графитов наличие структурообразующих связей (C=C, Si–O–Si, C–H) и функциональных групп (ОН, С=О). Проведено исследование структурных особенностей природ-

L.I. Melnik, R.P. Volynets, D.O. Budya

STRUCTURE, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL AND REINFORCED GRAPHITES

We determine physical and chemical properties of materials tested as well as energy state of their surface. The results of complex physical and chemical analysis (infra-red-spectroscopy and derivatography) show that there are structural connections (C=C, Si–O–Si, C–H) and functional groups (ОН, С=О) in natural and reinforced graphite. Through the experiments conducted, we uncover the structural specificity of natural and reinforced graphites

ных графитов и ТРГ на основе природного графита. Установлено, что наличие существенных отличий в структуре природных и терморасширенных графитов значительно влияет на их электрофизические свойства (в частности, удельное электросопротивление).

based on natural ones. Finally, our study suggests that there are substantial differences in the structure of natural and reinforced graphites that greatly influences their electro-physical properties, notably their specific electrical resistance.

1. *Черниш І.Г.* Природний графіт та матеріали на його основі // Хімічна промисловість України. – 1994. – № 4. – С. 4–8.
2. *Новиков І.М., Черниш І.Г.* Сучасні тенденції виробництва та застосування вуглецево-графітових матеріалів в Україні // Там же. – С. 2–3.
3. *Семко Л.С., Черныш И.Г., Вовченко Л.Л., Мацуй Л.Ю.* Электрофизические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // Пластические массы. – 1991. – № 8. – С. 20–23.
4. *Семко Л.С., Попов Р.С., Черниш І.Г.* Електрофізичні властивості композиційних матеріалів на основі поліаміду та терморозширеного графіту // Хімічна промисловість України. – 1994. – № 4. – С. 37–40.
5. *Семко Л.С., Черныш И.Г., Свинцицкий Н.И.* Динамические механические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и терморасширенного графита // Пробл. прочности. – 1994. – № 7. – С. 84–91.
6. *Мельник Л.І.* Закономірності формування і застосування термостійких струмопровідних силоксанграфітових матеріалів: Дис. ... канд. техн. наук. – К., 2009. – 178 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
5 листопада 2010 року