Переробка сировини та ресурсозбереження

УДК 544.7.24.6:678.747.2:699.887
DOI: 10.33070/etars.1.2023.05

Морару В.Н., *канд. хім. наук, ORCID: 0000-0002-8174-8031*
Інститут газу Національної академії наук України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: vasily.moraru@gmail.com

Взаємозв'язок між станом агрегативної рівноваги, реологією графітовмісних композицій та електрофізичними властивостями струмопровідних покриттів на їх основі

Вивчено вплив хімічної природи та концентрації стабілізатора (поверхнево-активна речовина та водорозчинний полімер) на агрегативну стійкість та реологічне поводження графітовмісних композицій, а також на якість та електрофізичні властивості струмопровідних покриттів на їх основі. Показано, що стан агрегативної рівноваги у графітовмісних композиційних системах потужно відбивається на реології композицій та електрофізичних властивостях відповідних струмопровідних покриттів. Встановлені кореляції між станом агрегативної рівноваги та реологічними і електроповерхневими параметрами водних графітовмісних композицій дають можливість цілеспрямовано регулювати структуру та властивості струмопровідних покриттів на їх основі. *Бібл. 23, рис. 6, табл. 1.*

Ключові слова: графітовмісні водні композиції, агрегативна стійкість, ζ-потенціал, реологічні властивості, струмопровідні покриття, електрофізичні властивості.

Розробка нових композиційних матеріалів та дослідження кореляції між їх структурною організацією та фізико-хімічними властивостями набули останнім часом велике наукове та прикладне значення. Це пов'язано з розвитком мікроелектроніки, авіаційної та космічної техніки, широкою галуззю практичного використання різного роду композицій. При цьому найважливішою проблемою є одержання композиційних матеріалів із заданими властивостями та можливість їх цілеспрямовано змінювати [1]. Особливо актуальним є керування властивостями провідних композицій на основі електропровідних дисперсних вуглецевих наповнювачів (колоїдного графіту, вуглецевої сажі, вуглецевих нанотрубок та ін.), що знаходять широке застосування для одержання різного роду струмопровідних покриттів (СПП), електрографічних тонерів, пігментів, чорнил та друкованих фарб, струмопровідних гум та пластмас, електродів, полімерних композиційних матеріалів, нанофлюїдів-теплоносіїв і таке інше [2–13].

© Морару В.Н., 2023

Незалежно від складу структура та фізико-хімічні властивості цих композицій та струмопровідних покриттів на їх основі мають в основному визначатися станом агрегативної рівноваги у первісному рідкому стані, характером агрегаційних процесів, що відбуваються в об'ємі суспензії. У випадку мікро- і особливо нанодисперсних систем ця колоїдна-хімічна рівновага (агрегація ↔ пептизація) має рухливий характер та залежить від впливу різних факторів: зміни температури, заряду поверхні, pH, концентрації поверхневоактивної речовини (ПАР), об'ємної частки дисперсної фази.

В останні роки властивості цих систем інтенсивно вивчаються експериментально, причому першорядна увага приділяється перколяційному поводженню та структурним переходам у дисперсіях в залежності від об'ємної частки твердої фази [9–11, 14]. Це особливо важливо для СПП, наповнених високодисперсними вуглецевими матеріалами (сажа, графіт), які виявляють сильну тенденцію до агломерації частинок та утворення високо невпорядкованих раміфікованих агрегатів, що мають фрактальну структуру [3]. При цьому не враховується той факт, що незалежно від складу твердої фази положення рівноваги агрегація ↔ пептизація ще у більшому ступені впливає на реологічні та фізико-хімічні властивості нанодисперсних композицій [14].

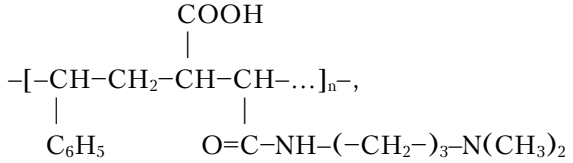
Дана робота присвячена дослідженню агрегативної стійкості, реологічного поводження та електрофізичних властивостей графітовмісних композицій, призначених для нанесення струмопровідних покриттів широкого призначення.

Мета роботи — визначення кореляції між станом агрегативної рівноваги та зазначених властивостей для наукового прогнозування експлуатаційних показників композицій та матеріалів на їх основі.

Об'єкти та методи дослідження

Незважаючи на хорошу електропровідність графітових СПП їх великими недоліками є незадовільна механічна міцність, твердість, стирання. Традиційний шлях підвищення міцності СПП у технічних рішеннях провідних фірм полягає у введенні до складу аквадагів різних оксидів (діелектриків). Як діелектричну добавку ми використали високодисперсний діоксид кремнію (SiO_2).

Отже в даній роботі як модельна система досліджена традиційна композиція аквадагу, що складається з графіту, стабілізатора, діелектричного загусника, адгезиву та води. Точніше, вивчені графітовмісні електропровідні композиції складаються з природного графіту марки С-0 Завальєвського родовища (Україна), діоксиду кремнію (аеросил А-300, Evonik Degussa GmbH), силікату калію, стабілізатора та води. Як стабілізатор використовувалася аніоногенна поверхнево-активна речовина — додецилсульфат натрію [$C_{12}H_{25}OSO_3Na$], а також неіонна ПАР — Синтанол ДС-10 [$CH_3(CH_2)_{12}CH_2(CH_2OCH_2)_5OH$], що є оксиетильованими жирними спиртами з довжиною ланцюга $C_{12}H_{25}\div C_{14}H_{29}$, а також водорозчинний полімер — сополімер стиролу з N,N-диметиламінопропіламідом малеїнової кислоти (СДМК) із середньою молекулярною масою 16 тис.:



де $n \approx 80$.

Завдяки наявності в макромолекулі СДМК третинних аміногруп $-NR_2H^+$, здатних протонуватися, та електронакцепторних амідогруп O=C–NH– поряд з кислотною карбоксильною групою $-COO-H^+$ сополімер виявляє типові поліамфолітні властивості з $pH_{iep} \approx 6$ [15] (який зміщується до pH 7,5 у композиції), тобто у залежності від pH середовища його макромолекули можуть придбати як позитивний, так і негативний заряд.

Електропровідні композиції із співвідношенням провідної та діелектричної твердих фаз 2 : 1, що наведені у табл.1, одержували змішуванням компонентів та наступним короткочасним (5 хв) ультразвуковим диспергуванням суміші у розчині стабілізатора та адгезиву на апараті УЗДН-2Т при частоті 22 кГц та потужності 500 Вт до одержання однорідної та стабільної дисперсії.

Однією з особливостей струмопровідних графітовмісних композицій є наявність порогової концентрації C_{min}, перевищення якої призводить до різкого зменшення питомого електроопору (або різкого зростання електричної провідності) покриттів, ймовірно, внаслідок утворення суцільних струмопровідних ланцюжкових структур. Попередніми дослідженнями було визначено концентраційний поріг протікання електрич-

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні характеристики твердих компонентів електропровідних композицій

Table 1. Basic physical and chemical characteristics of solid components of electrically conductive compositions

Провідна та діелектрична фази дисперсій	Середній розмір первинних частинок d, мк	Коефіцієнт анізометрії частинок a/b	Питома поверхня S_{sp}, $м^2/г$	Питомий об'ємний електроопір ρ, Ом·см
Природний графіт С-0	1,0–5,0	5–10	20	0,0005
Аеросил А-300 (SiO_2)	0,007	1,0–1,5	300	$> 10^{12}$

ного струму для частинок графіту, який приблизно становить 15 % (мас.). Вихід залежностей $\rho = f(C_{гр})$ на пологу дільницю вказував на те, що в інтервалі концентрацій струмопровідної фази 15–20 % (мас.) завершується формування суцільної провідної плівки. Саме ця концентрація провідної фази (графіту) враховувалася при одержанні композицій для покриттів та дослідженні залежностей їх реологічних та електрофізичних властивостей від pH та концентрації стабілізаторів (ПАР та полімеру) при постійному складі адгезиву.

Далі композиції наносили на скляні пластинки розміром 6,0 × 2,5 × 0,2 см, після висушування при 20 та 400 °С вимірювали товщину покриттів (Δ, мкм) за допомогою магнітного товщиноміру МТ-41НЦ, а величини їх лінійного електроопору (R_x, Ом) вимірювали цифровим вольтметром В7-35. Після цього розраховували значення питомого об'ємного електроопору (ρ, Ом·см) за рівнянням:

$$\rho = R_x \cdot S_0 / L, \qquad (1)$$

де S_0 — площа поперечного перерізу покриття, $см^2$; L — довжина покриття, см.

Електрофізичні характеристики нанесених електропровідних покриттів визначали за ДСТ 20214-74. Крім того, про якість СПП судили за наносимістю композицій, однорідністю, твердістю (за шкалою 2М–2Т) та адгезією висушених при 20 °С та прожарених при 400 °С покриттів, які оцінювали відповідно за ГОСТ 8784-75, ГОСТ Р 54586-2011 та ГОСТ 15140-78. Як стандарт для порівняння використовували японський препарат Hitasol GA-290S, призначений для струмопровідного покриття циліндра кінескопів.

Стан агрегативної рівноваги у дисперсіях об'єктів дослідження було вивчено нами за методами нефелометрії (фотоколориметр-нефелометр ЛМФ-72М), реології та електрокінетики. Про стійкість дисперсій судили по зміні величини їх ζ-потенціалу та оптичної густини (D), вимірюваних у розведеному (1 : 100) стані, але при таких самих концентраціях стабілізатора, що й реологічні та електрофізичні властивості композицій та покриттів. Як фоновий електроліт застосовували 0,005–0,01 моль/л KCl. Величини pH, що визначають заряд частинок та стабільність дисперсій, змінювали у широких межах комбінацією точно виготовлених розчинів HCl, KCl та KOH концентрацією 0,01 моль/л. Композиції з визначеними масовою часткою твердої фази, pH, концентрацією ПАР та адгезиву готували на бідистильованій воді з питомою електропровідністю $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ См/см. Реологічні виміри дисперсій були виконані за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest-2 (Німеччина) в інтервалі швидкостей зсуву $\gamma = 0–1312\ с^{-1}$. Попередній аналіз реологічних кривих досліджуваних графітовмісних композицій показав, що вони є типовими в'язко-пластичними дисперсіями з досить високими значеннями граничної напруги зсуву та залежністю динамічної в'язкості від швидкості деформації. Тому консистенцію дисперсій оцінювали за величинами пластичної в'язкості (η) та також межі текучості по Бінгаму ($\tau_в$), одержаних графічно із залежностей $\eta = f(\tau, \gamma)$ та кривих течії $\gamma = f(\tau_г)$, а також за допомогою рівняння Шведова-Бінгама [16]:

$$\tau = \tau_в + \eta\ (d\gamma/dt), \qquad (2)$$

де τ — напруга зсуву; $\tau_в$ — межа текучості по Бінгаму; η — пластична в'язкість; $d\gamma/dt$ — швидкість деформації (течії).

Оскільки стійкість та стан агрегативної рівноваги водних дисперсій багато в чому контролюється подвійним електричним шаром (ПЕШ) заряджених частинок, за методом мікроелектрофорезу визначали електрокінетичний ζ-потенціал

розведених композицій як функцію концентрації стабілізатора та pH середовища в умовах постійної іонної сили ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л KCl). Величини ζ-потенціалу розраховували за рівнянням Гельмгольця-Смолуховського [17]:

$$\zeta = 4 \pi \eta_0 V_{ef} / \varepsilon_0 E, \quad (3)$$

де η_0 — в'язкість води; V_{ef} — лінійна швидкість електрофорезу частинок; ε_0 — діелектрична проникність води; E — градієнт потенціалу, В/см, який визначали як $E = I / K \omega$, де I — величина струму, мкА; K — питома електропровідність дисперсії, См/см; ω — площа поперечного перерізу комірки, $см^2$.

Питому електропровідність дисперсій (K) визначали за допомогою моста перемінного струму Р-5021 («Точелектроприлад», Київ) у термостатованій комірці з платиновими електродами площею 1 $см^2$ та постійною комірки 0,3 $см^{-1}$. Щоб не вводити поправки на поляризацію ПЕШ у формулу Гельмгольця-Смолуховського для ζ, параметри експерименту вибиралися такими, що задовольняють умові $\chi \cdot r \geq 100$ та критерію:

$$Rel \approx [\exp (e \zeta / 2 k T) - 1] / (\chi r) << 1, \quad (4)$$

де Rel — поляризаційний критерій [17]; k — постійна Больцмана; T — абсолютна температура; χ — величина, обернена до товщини ПЕШ; r — радіус часточок графіту.

Величину питомої поверхні графіту ($S_{пит}$) визначали за адсорбцією метиленового блакитного з розчинів.

Величину pH дисперсії вимірювали за допомогою іономера ЭВ–74.

Результати та їх обговорення

Вплив хімічної природи та концентрації стабілізатора на агрегативну стійкість та реологічні властивості провідних композицій

Фізико-механічні, електрофізичні, теплофізичні та інші властивості композиційних матеріалів залежать від природи наповнювача, дисперсності та форми його частинок, ступеня наповнення [1]. Ці властивості можна регулювати зміною адгезії між матрицею та наповнювачем, кількісним співвідношенням між компонентами, ріюванням природою поверхні наповнювача, його дисперсністю та формою його частинок. Проте структура та властивості таких композитів, як струмопровідні покриття на основі колоїдного графіту та інших вуглецевих тіл, найбільш критично залежать від стану агрегативної рівноваги та реологічного поводження рідких вихідних композицій. Останні властивості, як відомо [1], визначаються природою та концентрацією стабілізатора композиції. Ефективними стабілізаторами вивчених електропровідних композицій виявилися деякі ПАР та карбоксильні полімери [18–21].

На рис.1 показано вплив концентрації аніонактивного ПАР (додецилсульфату натрію) на оптичну густину (D) та ζ-потенціал розведених дисперсій, на пластичну в'язкість (η) графітовмісних композицій, а також на величину питомого електроопору (ρ) відповідних покриттів. Як видно, зі збільшенням концентрації стабілізатора оптична густина та негативний ζ-потенціал дисперсій різко зростають, проходячи через мак- симум при концентрації стабілізатора C = 0,5 % (мас.), що відповідає утворенню моношару молекул ПАР. Така синхронність у зміні D та ζ свідчить про електростатичний механізм ста-

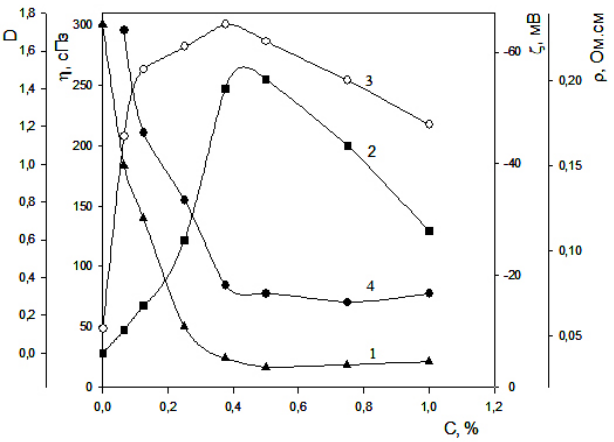


Рис. 1. Залежності пластичної в'язкості (1), оптичної густини (2), ζ-потенціалу композицій (3) та питомого об'ємного електроопору відповідних покриттів (4) від концентрації додецилсульфату натрію.

Figure 1. Dependences of plastic viscosity (1), optical density (2), ζ-potential (3) of graphite-containing compositions and specific volume electrical resistance of the corresponding coatings (4) from the concentration of sodium dodecyl sulfate.

білізації. Подальше зменшення D та ζ пояснюється зростанням іонної сили дисперсії та стисненням подвійного електричного шару. У той же час, як випливає з рис.1, із зростанням концентрації ПАР спостерігається таке саме різке падіння в'язкості композиції та питомого об'ємного електроопору покриттів з досягненням мінімальних значень при С = 0,5 % (мас.).

Зіставлення одержаних залежностей вказує на існування чіткої зворотної кореляції між ζ-потенціалом і агрегативною стійкістю, з одного боку, та в'язкістю композицій і питомим опором покриттів, з іншого боку: чим вище агрегативна стійкість (оптична густина) дисперсій, тим нижче в'язкість композицій та питомий електроопір покриттів. Ясно, що у даному випадку явище пептизації та падіння в'язкості має іонно-електростатичну природу.

Рис. 2 ілюструє вплив концентрації неіонної ПАР (оксиетильовані жирні спирти) на ті самі властивості графітовмісних композицій. У цьому випадку по мірі підвищення концентрації стабілізатора ζ-потенціал часток зменшується, що є наслідком зсуву межі ковзання від поверхні на товщину адсорбційного шару ПАР [18]. Проте, судячи зі зміни оптичної густини, стійкість дисперсії різко зростає та виходить на «плато» при концентрації 0,5 % (мас.), що відповідає утворенню насиченого моношару ПАР. Очевидно, що механізм стабілізації композицій у цьому випадку має нелектричну природу та зв'язаний з утворенням орієнтованих адсорбційних шарів та гидрофілізацією поверхні часток [18]. Однак незалежно від механізму стабілізації зріст стійкості композицій супроводжується настільки ж сильним зменшенням їхньої в'язкості та питомого об'ємного електроопору (ρ) відповідних покриттів. Наступне невелике зростання ρ після досягнення мінімуму при $C_{ДС-10}$ = 0,5 % (мас.) пов'язане з потовщенням непровідного адсорбційного слою ПАР. Спільний аналіз одержаних залежностей призводить до висновку про те, що виявлені ефекти розрідження графітовмісних композицій та різкого зростання електропровідності покриттів під впливом адсорбції ПАР пов'язані з розпадом графіт/SiO_2-агрегатів на первинні частинки з подальшим спонтанним виникненням між ними двох типів контактів взаємопроникних ланцюжкових структур: графіт-графіт та SiO_2-SiO_2 — внаслідок стабілізуючої дії дифільних молекул ПАР.

На рис. 3 показано вплив концентрації сополімеру СДМК на оптичну густину (D) та пластичну в'язкість (η) графітовмісних композицій. Як видно, незважаючи на полімерну природу засто-

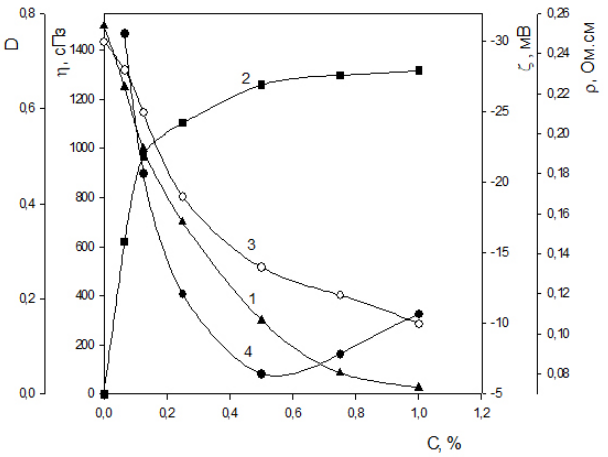


Рис. 2. Залежності пластичної в'язкості (1), оптичної густини (2), ζ-потенціалу (3) графітовмісних композицій та питомого об'ємного електроопору (4) відповідних покриттів від концентрації неіонної ПАР (ДС-10).

Figure 2. Dependences of plastic viscosity (1), optical density (2), ζ-potential (3) of graphite-containing compositions and specific electrical resistance (4) of the respective coatings on the concentration of nonionic surfactant (DS-10).

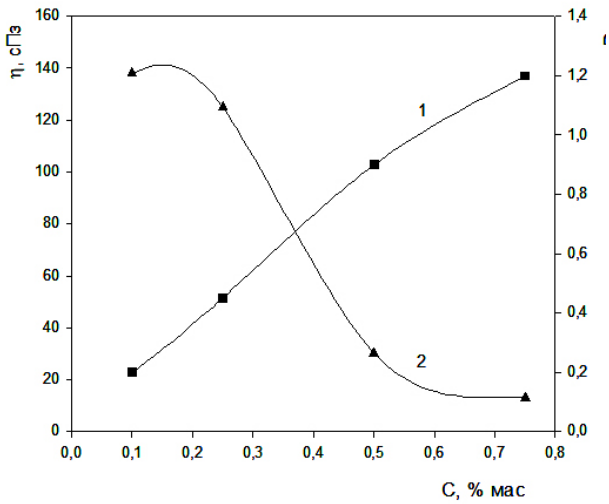


Рис. 3. Залежності оптичної густини (1) та пластичної в'язкості (2) провідних композицій від концентрації полімерного стабілізатора (СДМК).

Figure 3. Dependencies of optical density (1) and plastic viscosity (2) of conductive compositions on the concentration of a polymer stabilizer (SDMK).

совуваного стабілізатора зі збільшенням його концентрації спостерігається приблизно такий самий антибатний характер залежності агрегативної стійкості та пластичної в'язкості композицій. Як показано у низці наших робіт [19–21] та інших дослідників [22], зміщення агрегативної рівноваги агрегація ↔ пептизація у дисперсіях графіту вправо при підвищенні концентрації полімеру пов'язано з електростатичним та стеричним відштовхуванням між частинками, покритими адсорбційним шаром полімеру. Приймаючи до уваги результати більш ранніх робіт [18–23], можна зробити висновок, що відзначені ефекти стабілізації та зниження в'язкості досліджуваних композицій у присутності добавок ПАР та полімерів обумовлені зміною природи міжфазних контактів та діючих між ними поверхневих сил відштовхування (електростатичних та структурних) поряд із силами притягання Ван-дер-Ваальса.

Таким чином, варіюючи природою та концентрацією стабілізатора, можна цілеспрямовано регулювати стійкість та реологічні властивості провідних композицій, що має першорядне значення для одержання високоякісних покриттів.

Залежність агрегативної стійкості та реологічних властивостей провідних композицій, стабілізованих СДМК, від pH середовища

Для регулювання властивостей графітовмісних композицій, стабілізованих водорозчинними полімерами, першорядне значення має ще один параметр, а саме: pH середовища. Це пов'язано з тим, що застосовувані водорозчинні полімери містять ряд функціональних груп, здатних до дисоціації у тих чи інших умовах та до складних конформаційним переходам їхніх макромолекул. Тому стабілізуюча дія цих полімерів найчастіше виявляється у визначеному діапазоні pH.

На рис. 4 наведені залежності агрегативної стійкості (D), ζ-потенціалу розведених дисперсій та пластичної в'язкості графітовмісних композицій для покриттів від pH при постійній концентрації фонового електроліту, адгезиву та сополімеру СДМК 0,5 % (мас.). Як видно, агрегативна стійкість композицій виявляє екстремальну залежність від pH середовища з максимумом при pH = 8,5–9,0, що пояснюється з урахуванням амфотерної природи СДМК та характеру зміни ζ-потенціалу. Спостережуване аномальне зміщення ізоелектричної точки (іет) поліамфолітту в композиції від pH 6,0 до 7,5 під впливом адсорбції на графіті у присутності електролітів KCl та K_2SiO_3, можливо, пояснюється специфічним зв'язуванням аніонів Cl^- та SiO_3^{2-} із зарядженими третинними аміногрупами. При значеннях pH рівних та нижче ізоелектричної точки ($pH_{іет} \approx 7,5$) модифіковані СДМК композиції нестійкі, характеризуються нульовим чи низьким позитивним ζ-потенціалом та відповідно високою в'язкістю. Після проходження $pH_{іет}$ внаслідок дисоціації карбоксильних груп СДМК ζ-потенціал здобуває високі негативні значення при pH = 8,5–9,0, що і надає композиціям максимальну стійкість. Одночасно з цим в'язкість композицій змінюється антибатно, виявляючи мінімум при pH 8–9. Ця область pH відповідає повній іонізації кислих функціональних груп полімеру [15]:

$$R–COOH + KOH = R–COO^- \ldots K^+ + H_2O.$$

Наступні зменшення стійкості та збільшення в'язкості композицій при pH > 9,0 пов'язані з ростом іонної сили OH^--аніонів, зменшенням фактору електростатичної взаємодії та пов'язаного з ним конформаційним переходом макромолекул полімеру в більш розвернутий стан [15] та слабою флокуляцією частинок.

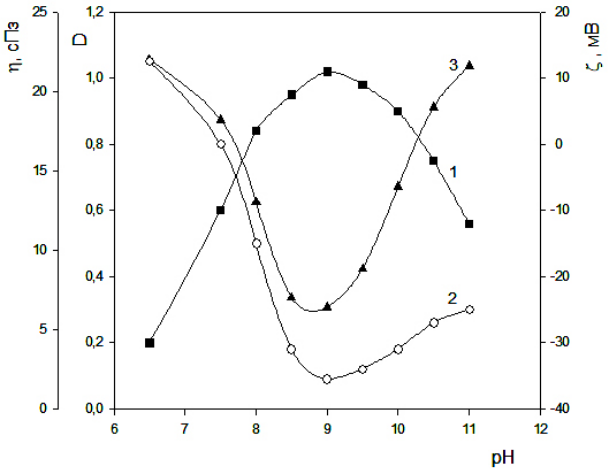


Рис. 4. Залежності оптичної густини D (1), ζ-потенціалу (2) та пластичної в'язкості (3) графітовмісних композицій, стабілізованих сополімером СДМК, від pH середовища.

Figure 4. Dependences of the optical density D (1), ζ-potential (2) and plastic viscosity (3) of graphite-containing compositions stabilized by SDMK copolymer on the pH of the medium.

Взаємозв'язок між агрегативною стійкістю, реологічними властивостями композицій та електрофізичними характеристиками струмопровідних покриттів

Стан агрегативної рівноваги у графітовмісних системах сильно впливає не тільки на реологічне поводження композицій, але й на їх здатність до нанесення та до суцільності покриття, а також на структурно-механічні та електрофізичні властивості струмопровідних покриттів, одержаних на їхній основі. Яскравим підтвердженням сказаного є залежності, що наведені на рис. 5. Як видно, зі збільшенням концентрації полімерного стабілізатора у композиційній системі (водний розчин СДМК — графіт — оксид кремнію — силікат калію) в'язкість складу зменшується, а лінійний електроопір злегка зростає. Зростання лінійного електроопору покриттів по мірі збільшення концентрації полімеру пов'язане із потовщенням непровідного адсорбційного шару стабілізатора на поверхні частинок графіту [14]. Питомий об'ємний електроопір (ρ) спочатку падає, потім трохи зростає, проходячи через максимум, та нарешті різко знижується в області, де в'язкість композицій мінімальна. Це пояснюється тим, що при малих концентраціях полімеру система знаходиться у слабо флокульованому стані (у вигляді ізометричних агрегатів графіт-SiO_2) й

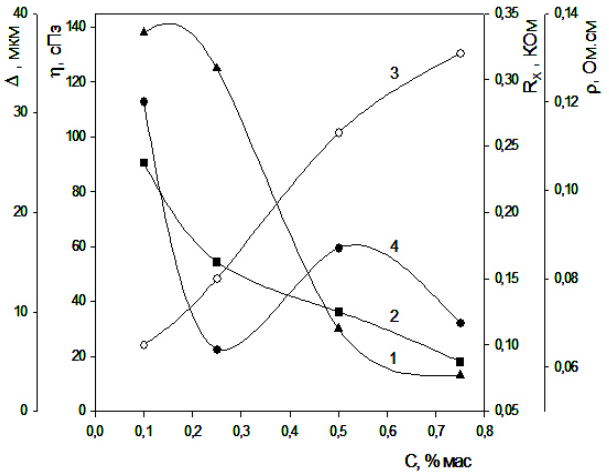


Рис. 5. Зміна в'язкості композицій (1), товщини (2), лінійного електроопору (3) та питомого об'ємного електроопору (4) покриттів як функція концентрації полімерного стабілізатора СДМК.

Figure 5. Change in the viscosity of the compositions (1), thickness (2), linear electrical resistance (3) and specific volume electrical resistance (4) of the coatings as a function of the concentration of the SDMK polymer stabilizer.

одержувані покриття мають пухку структуру з високими η та ρ.

По мірі стабілізації композицій та зсуву агрегативної рівноваги агрегація ↔ пептизація убік пептизації внаслідок розпаду агрегатів зростає

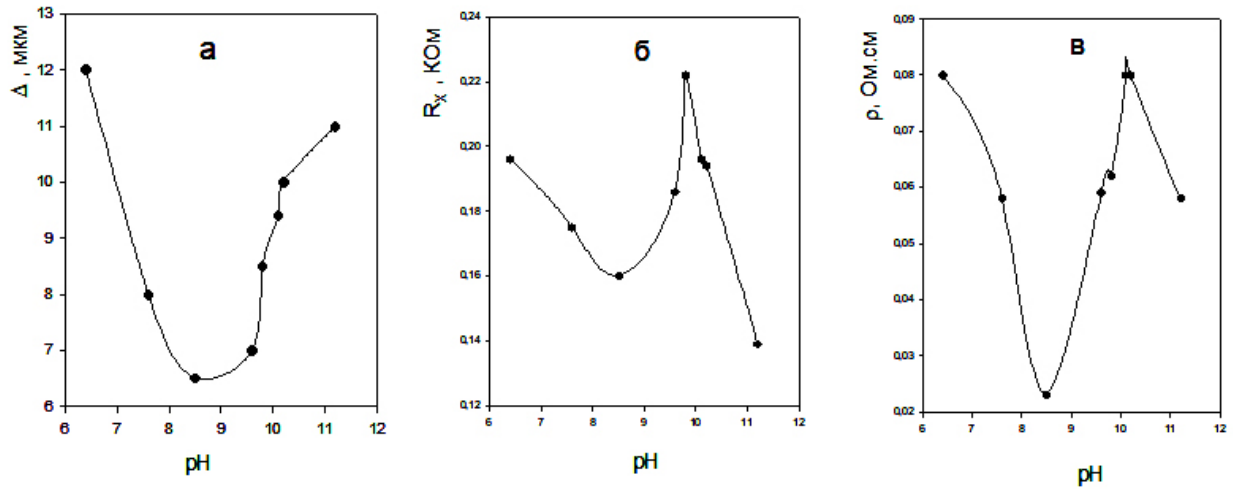


Рис. 6. Вплив pH композицій, стабілізованих полімером СДМК, на товщину (а), лінійний омічний електроопір (б) та питомий об'ємний електроопір (в) графітовмісних струмопровідних покриттів.

Figure 6. Effect of pH of SDMK polymer-stabilized compositions on the thickness (a), linear ohmic electrical resistance (b) and specific volume electrical resistance (c) of graphite-containing conductive coatings.

кількість первинних частинок графіту та їх контактів в одиниці об'єму, полегшується їх взаємна орієнтація та їх перебудова в ланцюжки. В результаті цього питомий електроопір відповідних покриттів різко падає (провідність зростає) (див. рис. 5), що відбиває тенденцію до формування більш компактної структури покриттів. Це підтверджується різким поліпшенням здатності до нанесення композицій та зменшенням товщини плівки (див. рис. 5), що позитивно впливає на якість покриттів.

Подібним чином, зміна реологічних та електрофізичних властивостей композицій та покриттів у широкому діапазоні pH цілком контролюється станом агрегативної рівноваги у системі (порівняйте рис. 4 та рис. 6). При цьому величина питомого електроопору (так само, як електропровідності) композиційних графітовмісних покриттів залежить, ймовірніше за все, від щільності провідних каналів у матриці, яка, у свою чергу, сильно залежить від концентрації та здатності частинок струмопровідної фази до формування нескінченного кластера.

Як випливає зі спільного аналізу одержаних залежностей (див. рис. 4–6), максимальна стійкість композицій поблизу pH 8,5 обумовлює мінімальну в'язкість системи, оптимальну здатність до нанесення при мінімальній товщині (Δ) та питомого електроопору (ρ) покриттів. Таким чином, одержані кореляції між стійкістю та реологічними характеристиками композицій, з одного боку, та між реологічним поводженням композицій і електрофізичними характеристиками провідних покриттів, з іншого боку, дають можливість прогнозувати оптимальні властивості нових композиційних матеріалів.

Висновки

З метою регулювання структури та властивостей тонких струмопровідних покриттів вивчено вплив хімічної природи та концентрації стабілізатора на агрегативну стійкість та реологічні властивості водних графітовмісних композицій.

Встановлено, що незалежно від природи стабілізатора (ПАР або полімер) та механізму стабілізуючої дії збільшення його концентрації у композиції спричиняє одночасне підвищення агрегативної стійкості та зниження пластичної в'язкості композицій, тобто між стійкістю та реологічним поводженням провідних композицій існує чітка антибатна кореляція. Розріджуючий ефект, що відбувається через введення ПАР або полімеру в дисперсію, пояснюється сильним зменшенням агрегації частинок графіту та SiO_2 в результаті утворення на їх поверхні стабілізуючого адсорбційного шару. Зі зростанням концентрації стабілізатора відбувається різке покращання якісних показників композицій: здатність до утворення та нанесення покриття, а також адгезія та твердість утворених покриттів. Але покращання характеристик композицій та покриттів має місце лише до певної оптимальної концентрації даного змочувача, після чого спостерігається погіршення їх якості: надмірне піноутворення, слабка адгезія та твердість струмопровідних покриттів, погана наносимість.

Вивчено залежність агрегативної стійкості та реологічних властивостей полімерних струмопровідних композицій від pH середовища. Показано, що агрегативна стійкість композицій проходить через максимум, а їхня в'язкість — через мінімум при pH = 8,5–9,0, що відповідає pH повної іонізації функціональних груп полімерного стабілізатора.

Встановлено, що такі характеристики композицій, як в'язкість, здатність до нанесення, суцільність покриття, а також товщина та питомий об'ємний електроопір відповідних провідних покриттів у широкому діапазоні pH контролюються станом агрегативної рівноваги агрегація ↔ пептизація та між ними існує тісний взаємозв'язок.

Одержані кореляції дають можливість науково обґрунтувати підхід до регулювання та прогнозування електрофізичних характеристик провідних покриттів.

Список літератури

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов : Справочное пособие. Пер. с англ. под ред. П.Г.Бабаевского. Москва : Химия, 1981. 736 с.

2. Roldughin V.I., Vysotskii V.V. Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity. *Progress in Organic Coatings*. 2000. Vol. 39, № 2–4. P. 81–100.

3. Jäger K-M., McQueen D.H. Fractal agglomerates and electrical conductivity in carbon black polymer composites. *Polymer*. 2001. Vol. 42, № 23. P. 9575–9581.

4. Ezquerra T.A., Connor M.T., Roy S., Kulescza M., Fernandes-Nascimento J., Baltá-Calleja F.J. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber polymeric composites. *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61, № 6. P. 903–909.

5. Read J., Foster D., Wolfenstine J., Behl W. SnO_2-carbon composites for lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources.* 2001. Vol. 96. P. 277–281.

6. Charles B. Duke, Jaan Noolandi, and Tracy Thieret. The surface science of xerography. *Surface Science.* 2002. Vol. 500, № 1–3. P. 1005–1023.

7. Raos G., Allegra G., Assecondi L., Croci C. Rigid filler particles in a rubber matrix: effective force constants by multipolar expansion. *Computational and Theoretical Polymer Science*. 2000. Vol. 10. P. 149–157.

8. Matilde Luque, Angel Rios, Miguel Valcarcel. A poly(vinyl choloride) graphite composite electrode for flow injection amperometric determination of antioxidants. *Analytica Chimica Acta*. 1999. Vol. 395. P. 217–223.

9. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci*. 2007. № 42. P. 3408–3418.

10. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol*. 2009. № 69. P. 1486–1498.

11. Seo M.K., Park S.J. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. *Chem. Phys. Letter*. 2004. № 395. P. 44–48.

12. Морару В.Н. Применение наножидкостей для экстренного аварийного охлаждения энергетического оборудования. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2016. № 4. С. 14–23.

13. Кравець В.Ю., Морару В.Н., Гуров Д.І. Вплив різних факторів на теплопередавальні характеристики мініатюрних двофазних термосифонів з нанорідинами. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2022. № 4. С. 50–61.

14. Moraru V.N., Lebovka N.I., Shevchenko D.G. Structural Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Graphite. *Colloids & Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. Vol. 242, № 1. P. 181–187.

15. Желтоножская Т.Б., Поп Г.С., Еременко Б.В., Усков И.А. Исследование свойств и конформаций в растворе сополимера стирола с N,N-диэтиламинопропилмоноамидом малеиновой кислоты. *Высокомолекулярные соединения*. 1981. Vol. А23, № 11. С. 2425–2435.

16. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Ленинград : Химия, 1981. 172 с.

17. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. Москва : Наука, 1976. 327 с.

18. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Кобылинская Л.И., Кармазина Т.В. Адсорбция оксиэтилированных неионных ПАВ и ее влияние на стабильность водных дисперсий графита. *Коллоидный журнал*. 1984. Т. 46, № 6. С. 1148–1153.

19. Морару В.Н., Морару Д.В., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция полиметакриловой кислоты и ее влияние на устойчивость и электроповерхностные свойства дисперсий графита. 1. Влияние молекулярной массы. *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60, № 4. С. 512–519.

20. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Морару Д.В., Яремко З.М. Адсорбция полиметакриловой кислоты и ее влияние на устойчивость и электроповерхностные свойства дисперсий графита. 2. Влияние фонового электролита. *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60, № 4. С. 520–526.

21. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Морару Д.В. Адсорбция полиметакриловой кислоты и ее влияние на устойчивость и электроповерхностные свойства дисперсий графита. 3. Влияние pH среды. *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60, № 4. С. 527–532.

22. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. Москва : Мир, 1986. 487 с.

23. Tadros Th.F. Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactionsю *Advances in Colloid and Interface Science*. 1996. Vol. 68. P. 97–200.

Надійшла до редакції 13.02.2023

Moraru V.N., *Candidate of Chemical Sciences, ORCID: 0000-0002-8174-8031*
The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
39, Degtyarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: vasily.moraru@gmail.com

The relationship between the state of aggregative equilibrium, the rheology of graphite-containing compositions and the electrophysical properties of conductive coatings based on them

The influence of the chemical nature and concentration of the stabilizers (surfactants and water-soluble polymer) on the aggregative stability and rheological behavior of graphite-containing compositions, as well as on the quality and electrophysical properties of conductive coatings based on them, was studied. It is shown that the state of aggregative equilibrium in graphite-containing composite systems strongly affects the rheology of the compositions and the electrophysical properties of the corresponding conductive coatings. Established correlations between the state of aggregative equilibrium and the rheological and electrosurface parameters of aqueous graphite-containing compositions make it possible to purposefully regulate the structure and properties of conductive coatings based on them. *Bibl. 23, Fig. 6, Tab. 1.*
Keywords: graphite-containing water compositions, aggregative stability, ζ-potential, rheological properties, conductive coatings, electrophysical properties.

References

1. Napolnytely dlia polymernikh kompozytsyonnikh materyalov : Spravochnoe posobye. Perevod s angl. pod red. P.H.Babaevskoho. Moscow : Khymyia, 1981. 736 p. (Rus.)

2. Roldughin V.I., Vysotskii V.V. Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity. *Progress in Organic Coatings*. 2000. 39 (2–4). pp. 81–100.

3. Jäger K-M., McQueen D.H. Fractal agglomerates and electrical conductivity in carbon black polymer composites. *Polymer.* 2001. 42 (23). pp. 9575–9581.

4. Ezquerra T.A., Connor M.T., Roy S., Kulescza M., Fernandes-Nascimento J., Baltá-Calleja F.J. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon-black and carbon-fiber polymeric composites. *Composites Science and Technology.* 2001. 61 (6). pp. 903–909.

5. Read J., Foster D., Wolfenstine J., Behl W. SnO_2-carbon composites for lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources*. 2001. 96. pp. 277–281.

6. Charles B. Duke, Jaan Noolandi, and Tracy Thieret. The surface science of xerography. *Surface Science*. 2002. 500 (1–3). pp. 1005–1023.

7. Raos G., Allegra G., Assecondi L., Croci C. Rigid filler particles in a rubber matrix: effective force constants by multipolar expansion. *Computational and Theoretical Polymer Science*. 2000. 10. pp. 149–157.

8. Matilde Luque, Angel Rios, Miguel Valcarcel. A poly(vinyl choloride) graphite composite electrode for flow injection amperometric determination of antioxidants. *Analytica Chimica Acta.* 1999. 395. pp. 217–223.

9. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci*. 2007. No. 42. pp. 3408–3418.

10. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol*. 2009. No. 69. pp. 1486–1498.

11. Seo M.K., Park S.J. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. *Chem. Phys. Letter*. 2004. No. 395. pp. 44-48.

12. Moraru V.N. Primenenie nanozhidkostej dlya ekstrennogo avarijnogo ohlazhdeniya energeticheskogo oborudovaniya. *Energotehnologii i resursosberezhenie. [Energy Technologies and Resource Saving].* 2016, No. 4. pp. 14–23. (Rus.)

13. Kravec V.Yu., Moraru V.N., Gurov D.I. Vpliv riznih faktoriv na teploperedavalni harakteristiki miniatyurnih dvofaznih termosifoniv z nanoridinami. *Energotehnologii i resursosberezhennja. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2022 No. 4. pp. 50–61. (Ukr.)

14. Moraru V.N., Lebovka N.I., Shevchenko D.G. Structural Transitions in Aqueous Suspensions of Natural Graphite. *Colloids & Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. 242 (1). pp. 181–187.

15. Zheltonozhskaya T.B., Pop G.S., Eremenko B.V., Uskov I.A. Issledovanie svojstv i konformacij v rastvore sopolimera stirola s N,N-dietilaminopropilmonoamidom maleinovoj kisloty. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1981. A23 (11). pp. 2425–2435. (Rus.)

16. Bibik E.E. Reologija dispersnyh sistem. Leningrad : Himija, 1981. 172 p. (Rus.)

17. Duhin S.S., Deryagin B.V. Elektroforez. Moscow : Nauka, 1976. 327 p. (Rus.)

18. Moraru V.N., Ovcharenko F.D., Kobylynskaia L.Y. Adsorbtsyia oksyetylyrovannykh neyonnikh PAV y ee vlyianye na stabylnost vodnikh dyspersyi grafyta. *Kolloyd. zhurn*. 1984. 46 (6). pp. 1148–1153. (Rus.).

19. Moraru V.N., Moraru D.V., Ovcharenko F.D. Adsorbtsyia polymetakrylovoi kysloty y ee vlyianye na ustoichyvost y elektropoverkhnostnye svoistva dyspersyi grafyta. 1. Vlyianye molekuliarnoi massy. *Kolloyd. zhurn*. 1998. 60 (4). pp. 512–519. (Rus.)

20. Moraru V.N., Ovcharenko F.D., Moraru D.V., Yaremko Z.M. Adsorbtsyia polymetakrylovoi kysloty y ee vlyianye na ustoichyvost y elektropoverkhnostnye svoistva dyspersyi grafyta. 2. Vlyianye fonovogo electrolyta. *Kolloyd. Zhurn*. 1998. 60 (4). pp. 520–526. (Rus.)

21. Moraru V.N., Ovcharenko F.D., Moraru D.V. Adsorbtsyia polymetakrylovoi kysloty y ee vlyianye na ustoichyvost y elektropoverkhnostnye svoistva dyspersyi grafyta. 3. Vlyianye pH sredy. *Kolloyd. zhurn*. 1998. 60 (4). pp. 527–532. (Rus.)

22. Nepper D. Stabylyzatsyia kolloydnikh dyspersyi polymeramy. Moscow : Myr, 1986. 487 p. (Rus.)

23. Tadros Th. F. Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Advances in Colloid and Interface Science.* 1996. 68. pp. 97–200.

Received February 13, 2023