



(51) МПК

C08L 79/08 (2006.01)*C08K 3/14* (2006.01)*C08K 3/04* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004137229/04, 20.12.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2004

(45) Опубликовано: 27.07.2006 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2189998 А, 27.09.2002. AU 3374884
А, 18.04.1985. RU 2061713 А, 10.06.1996.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет, отдел
информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Ишков Алексей Владимирович (RU),
Белоусов Александр Михайлович (RU),
Кононов Иван Семенович (RU),
Головань Олег Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет (RU)

(54) ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электропроводящим полимерным композиционным материалам. Изобретение может быть использовано для изготовления электропроводящих покрытий, токосъемников, теплоотражающих покрытий, резистивных нагревателей и пр. Электропроводящий полимерный материал включает 15-50 мас.% полиаминимидного связующего ПАИС-104, в качестве проводящего наполнителя 15-20 мас.% нестехиометрического

карбида титана TiC_x , где $0,5 \leq x < 1,0$, и 70-30 мас.% углеродного наполнителя в виде порошка графита, сажи, нефтяного или каменноугольного кокса. Способ получения материала включает смешение компонентов с последующим горячим прессованием и термоотверждением. Изобретение обеспечивает увеличение стойкости электропроводящего полимерного композиционного материала к воздействию влаги и нефтепродуктов, а также снижение его стоимости. 2 н.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 79/08 (2006.01)*C08K 3/14* (2006.01)*C08K 3/04* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004137229/04, 20.12.2004**(24) Effective date for property rights: **20.12.2004**(45) Date of publication: **27.07.2006 Bull. 21**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Ishkov Aleksej Vladimirovich (RU),
Belousov Aleksandr Mikhajlovich (RU),
Kononov Ivan Semenovich (RU),
Golovan' Oleg Valer'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Altajskij gosudarstvennyj universitet (RU)

(54) **CONDUCTIVE POLYMERIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: conductive polymeric composite materials useful in production of conductive coatings, plows, heat reflecting coatings, resistive heaters, etc.

SUBSTANCE: claimed material contains 15-20 mass % of polyamineimide binder; 15-20 mass % of non-stoichiometric titanium carbide TiC_x , wherein $0.5 \leq x \leq 1.8$ as conductive filler; and 70-30 mass

% of carbon filler such as graphite powder, carbon black, oil or coal coke. Method for production of said material includes component mixing followed by hot pressing and heat curing.

EFFECT: conductive polymeric composite material of increased resistance against moisture and mineral oils and decreased cost.

2 cl, 2 tbl, 4 ex

RU 2 280 657 C1

RU 2 280 657 C1

Изобретение относится к полимерным материалам с особыми свойствами, а именно к электропроводящим полимерным композиционным материалам и способам их получения. Оно может использоваться для изготовления электропроводящих покрытий, токосъемников, теплоотражающих покрытий, резистивных нагревателей и пр.

5 Известны различные электропроводящие полимерные материалы, содержащие полимерную матрицу и проводящий наполнитель в виде порошка графита, сажи или металла. Так полимерная композиция для токопроводящих покрытий по аналогу [А.с. СССР №525722, МКИ С 08 L 23/06, 1976] содержит, мас. %: мелкодисперсную медь от 70 до 80 в качестве проводящей основы; порошковый термопласт от 15 до 27 в качестве полимерной
10 основы; и п-диоксибензол от 3 до 5 в качестве восстановителя оксидной пленки на поверхности металла. Композицию получают порошковым способом, напыляя готовую смесь на алюминиевую фольгу.

Однако аналог имеет недостатки: недостаточно высокую электропроводность и ограниченный диапазон применения композиции.

15 Из известных материалов наиболее близким по технологической сущности к предлагаемому (прототипом) является электропроводящий полимерный материал на основе связующего и проводящего наполнителя, где в качестве проводящего наполнителя использованы нестехиометрические нитриды титана TiN_x , (где $0,5 \leq x < 0,95$) от 60 до 95 мас. %, а в качестве связующего - полиаминимидное связующее ПАИС-104 от 5 до 40%
20 [Пат. РФ №2189998, МКИ С 08 L 79/08, 2002]. Материал приготавливают смешением порошков связующего и наполнителя с последующим горячим прессованием смеси. Прототип дополнительно может содержать различные целевые добавки. Применением прототипа удается повысить электропроводность материала и расширить диапазон его применения. Однако использование в составе материала от 60 до 95 мас. % указанного
25 наполнителя повышает его стоимость по сравнению с известными материалами схожего назначения. Другим недостатком прототипа является его низкая стойкость к воздействию влаги и нефтепродуктов из-за высокой пористости материала.

Техническим результатом, на достижение которого направлено изобретение, является одновременное снижение стоимости материала и увеличение его стойкости к воздействию
30 влаги и нефтепродуктов без потери высоких электрофизических характеристик.

Технический результат достигается тем, что электропроводящий полимерный материал на основе полимерного связующего и проводящего наполнителя в качестве полимерного связующего содержит полиаминимидное связующее ПАИС-104, а в качестве проводящего
35 наполнителя - нестехиометрический карбид титана и углеродный наполнитель при следующем соотношении компонентов, мас. %: связующее ПАИС-104 от 15 до 50, карбид титана TiC_x (где x $0,5 \leq x < 1,0$) от 15 до 20, углеродный наполнитель в виде порошка сажи, графита или кокса от 70 до 30.

Для достижения технического результата электропроводящий полимерный материал получают следующим образом: сначала отдельно смешивают 2/3 части полимерного
40 связующего с углеродным наполнителем и 1/3 полимерного связующего с карбидом титана, затем проводят горячее прессование и отверждение первой смеси при температуре 200°C и давлении 10 МПа в течение часа, материал измельчают и смешивают со второй смесью, после чего проводят окончательное отверждение материала при температуре 180°C и давлении 10 МПа в течение 0,5 часа и при 200°C и давлении 5 МПа еще в течение 0,5 часа.

45 Нестехиометрический карбид титана, использованный в предлагаемом материале, получают взаимодействием порошкообразного губчатого титана марки ПТМ с сажой ПМ-50 в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для этого в шаровой мельнице в течение 0,5÷1,0 ч смешивают порошок титана с сажой в мольном соотношении 1 к п, где п больше или равно 0,5, но меньше 1,0. Из полученной смеси
50 прессуют таблетки диаметром 1÷2 см и высотой 3÷5 см, которые затем сжигают в токе аргона. Полученные материалы измельчают в шаровой мельнице и отбирают фракцию с диаметром частиц меньше 100 мкм.

В качестве углеродного наполнителя для осуществления изобретения используют

порошок графита, сажу нефтяного или каменноугольного кокса с размером частиц менее 100 мкм.

Стойкость материала к воздействию влаги и нефтепродуктов исследуют, определяя водо- и маслопоглощение образцов материала 3×10×50 мм после воздействия на них дистиллированной воды и масла И-20 в течение 24 часов при температуре 25°С.

Испытания электрофизических характеристик материала проводят на образцах, представляющих собой пластинки 3×10×50 мм. После полировки и металлизации торцов образцов измеряют их электропроводность потенциометрическим методом и рассчитывают удельное объемное электросопротивление ρ_V .

Использование в предлагаемом материале связующего ПАИС-104 обеспечивает термостойкость материала не хуже прототипа.

Наполнение полиаминимидного связующего смешанным наполнителем позволяет снизить стоимость материала: во-первых, вследствие более низкой стоимости используемого нестехиометрического карбида титана по сравнению с нитридом в прототипе, во-вторых, вследствие замены большей части нестехиометрического наполнителя дешевым углеродным наполнителем (табл.2).

Сохранение значений электрофизических параметров материала на уровне прототипа (табл.2) достигается предлагаемым способом получения материала в две стадии. При этом в электропроводящем композиционном материале происходит образование устойчивых проводящих структур, содержащих значительное количество (до 85-90 мас.%) карбида титана TiC_x , имеющего высокую электропроводность, разделенных частицами проводящего материала, содержащего углеродный наполнитель. Так как разделяющие частицы в структуре материала обладают электропроводностью, то при формировании проводящей сетки внутри всего материала не происходит резкого падения проводимости при разрыве проводящего канала из материала, содержащего карбид титана.

Предлагаемым способом получения материала достигается также увеличение его стойкости к воздействию влаги и нефтепродуктов, так как пористая структура высоконаполненного проводящего композита образуется не по всему объему образца, а лишь в той части объема, где образуется сетка проводящих каналов из материала, содержащего карбид титана. Объем, занятый материалом, наполненным углеродным наполнителем, характеризуется более низкой пористостью вследствие меньшего содержания наполнителя (табл.2).

Уменьшение содержания карбида титана в композиции ниже 15 мас.% и углеродного наполнителя ниже 30 мас.% нецелесообразно, так как при этом резко снижается электропроводность материала. Увеличение содержания углеродного наполнителя выше 70 мас.% вызывает потерю материалом механической прочности вследствие нарушения монолитности, то же происходит при уменьшении содержания связующего ниже 15 мас.%. При увеличении содержания связующего выше 50 мас.% электрофизические характеристики материала уступают прототипу.

Изобретение иллюстрируется на следующих примерах.

Пример 1. Для приготовления серии образцов электропроводящего полимерного материала используют порошок связующего ПАИС-104 с диаметром частиц 50÷100 мкм, фракцию порошка карбида титана состава $TiC_{0,5}$, полученного сжиганием смеси порошков титана марки ПТМ и сажи ПМ-50 в мольном соотношении 1 к 0,5 в режиме СВС, с диаметром частиц менее 100 мкм и порошок скрытокристаллического графита ГЛС-3 с диаметром частиц менее 50 мкм. Состав материала отражен в табл.1.

Приготовление материала осуществляют в два этапа по следующей технологии. На первом этапе путем смешения в шаровой мельнице готовят две смеси: первая смесь - 2/3 части полимерного связующего смешивают с углеродным наполнителем, вторая смесь - 1/3 часть полимерного связующего смешивают с карбидом титана.

На втором этапе сначала производят отверждение первой смеси в пресс-форме при температуре 200°С и давлении 10 МПа в течение 1 часа, затем полученный материал измельчают до размеров частиц менее 100 мкм и смешивают в лопастном смесителе со

второй смесью, после чего проводят окончательное отверждение электропроводящего композиционного материала при температуре 180°C и давлении 10 МПа в течение 0,5 часа и при 200°C и давлении 5 МПа еще в течение 0,5 часа.

5 Готовые изделия представляют собой пластинки 3×10×50 мм. У части образцов определяют водо- и маслопоглощение. После полировки и металлизации торцов другой части образцов измеряют их электропроводность и рассчитывают удельное объемное электросопротивление ρ_v .

10 Пример 2. По методике, описанной в примере 1, готовят серию композиций, используя в качестве проводящего наполнителя порошок карбида титана, состава $TiC_{0.75}$, полученного в режиме СВС из смеси порошков титана ПТМ и сажи в мольном соотношении 1 к 0,75, с размером зерен 50-100 мкм и сажу ПМ-50. Образцы получают, обрабатывают и исследуют так же, как и в примере 1.

15 Пример 3. В состав материала по примеру входит тот же карбид титана, что и в примере 2. В качестве углеродного наполнителя используется электропроводящий углерод ПМЭ-100В. Материал приготавливают аналогично примеру 1.

20 Пример 4. По методике, описанной в примере 1, готовят серию композиций, используя в качестве проводящего наполнителя порошок карбида титана, состава $TiC_{0.9}$, полученного в режиме СВС из смеси порошков титана ПТМ и сажи в мольном соотношении 1 к 0,9, с размером зерен 50-100 мкм и каменноугольный или нефтяной кокс с размером частиц менее 100 мкм. Состав и характеристики полученных материалов приведены в таблицах 1 и 2.

25 Как видно из таблицы 2, предлагаемый электропроводящий композиционный материал характеризуется электрофизическими характеристиками, схожими с прототипом. По сравнению с прототипом увеличивается стойкость материала к воздействию влаги и нефтепродуктов, так как водо- и маслопоглощение материала в 2-12 раз меньше, кроме того, происходит удешевление материала от 4,5 до 14,3 раз.

30

Таблица 1. Состав электропроводящего материала по примерам.					
Ингредиент	Содержание в материале, мас. %				
	прототип	1	2	3	4
ПАИС-104	10	15	25	25	50
$TiN_{0.5}$	90	-	-	-	-
Углеродный наполнитель:					
графит ГЛС-3	-	70	-	-	-
сажа ПМ-50	-	-	58	-	-
35 углерод ПМЭ-100В	-	-	-	58	-
нефтяной или	-	-	-	-	30
каменноугольный кокс	-	-	-	-	-
$TiC_{0.5}$	-	15	-	-	-
$TiC_{0.75}$	-	-	17	17	-
40 $TiC_{0.9}$	-	-	-	-	20

45

50

Таблица 2. Характеристики электропроводящего материала.

Материал по прим.	Стоимость, отн. ед.	Водопоглощение, %	Маслопоглощение, %	Удельное объемное электросопротивление, Ом · см
прототип	1,00	2,5	5,6	$3,1 \times 10^{-3}$
1	0,22	1,2	0,5	$2,9 \times 10^{-3}$
2	0,15	1,1	0,6	$4,4 \times 10^{-3}$
3	0,17	1,2	0,5	$5,7 \times 10^{-3}$
4	0,07	1,0	0,7	$7,3 \times 10^{-3}$

примечание: стоимость электропроводящего материала (отн. ед.)

рассчитывают по формуле $C_m = (C_{пол} W_{пол} + C_k W_k + C_{ун} W_{ун}) / 100 C_{пр}$, где C_m , $C_{пр}$

– стоимость материала и прототипа соответственно; $C_{пол}$, C_k , $C_{ун}$ – цена полимера, карбида титана и углеродного наполнителя, руб/кг; $W_{пол}$, W_k , $W_{ун}$ – массовая доля полимера, карбида титана и углеродного наполнителя в материале, %.

Формула изобретения

1. Электропроводящий полимерный материал на основе связующего и проводящего наполнителя, содержащий в качестве связующего полиаминимидное связующее ПАИС-104, отличающийся тем, что в качестве проводящего наполнителя он содержит нестехиометрический карбид титана TiC_x , где $0,5 \leq x \leq 1,0$, и углеродный наполнитель в виде порошка графита, сажи, нефтяного или каменноугольного кокса при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Связующее ПАИС-104	15-50
Углеродный наполнитель	70-30
Карбид титана TiC_x	15-20

2. Способ получения электропроводящего полимерного материала, включающий смешение компонентов с последующим горячим прессованием и термоотверждением, отличающийся тем, что сначала отдельно смешивают 2/3 части связующего с углеродным наполнителем, а также 1/3 часть связующего с карбидом титана, затем проводят горячее прессование и отверждение первой смеси при температуре 200°C и давлении 10 МПа в течение часа, полученный материал измельчают и смешивают со второй смесью, после чего проводят окончательное отверждение материала при давлении 10 МПа и температуре 180°C в течение 0,5 ч и при 200°C и давлении 5 МПа в течение еще 0,5 ч.