



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **85656** (13) **C2**
(51) **МПК (2009)**
C08F 271/00
C08L 33/00
C01B 31/04 (2008.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ГРАФІТОНАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРІВ

1

(21) а200806875
(22) 19.05.2008
(24) 10.02.2009
(46) 10.02.2009, Бюл.№ 3, 2009 р.
(72) СУБЕРЛЯК ОЛЕГ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA,
ГРИЦЕНКО ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ, UA,
СКОРОХОДА ВОЛОДИМИР ЙОСИПОВИЧ, UA,
ГІЩАК ХРИСТИНА ЯРОСЛАВІВНА, UA
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА", UA
(56) SU, 1641841840, A1, 15.04.1991
UA, 11818, U, 16.01.2006
RU, 2166477, C1, 10.05.2001
RU, 2004114853, A, 10.09.2005
US, 6268407, B1, 31.07.2001

2

(57) 1. Спосіб одержання електропровідних графітонаповнених полімерів, що включає полімеризацію мономера з одночасним наповненням графітом, який **відрізняється** тим, що як мономер використовують мономер-полімерну суміш гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом у співвідношенні 60-80 : 20-40, полімеризацію здійснюють при кімнатній температурі в присутності солей металів змінного ступеня окислення, а графіт беруть в кількості 50-300 мас. % від маси мономер-полімерної суміші.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як сіль металу змінного ступеня окислення використовують FeSO₄ у кількості 0,01-0,05%.

Винахід відноситься до високомолекулярних сполук, зокрема одержання нових електропровідних графітонаповнених полімерних композиційних матеріалів, які можуть бути використані в медицині, наприклад, як матеріали для встановлення надійного контакту між організмом людини та електромедичною апаратурою, для імітації тканин організму людини, в електротехніці, наприклад, як матеріали для виготовлення чутливих елементів вимірювальних пристроїв, електропровідних клеїв.

Відомий спосіб одержання електропровідних графітонаповнених матеріалів на основі поліпропілену [И.А. Чмутин и др. Электрические и электрохимические свойства композитов на основе полипропиленовых полимеров и электропроводящего наполнителя // ВМС. - 2001 - Серия А, том 43, №45. - С. 861-868]. Але за цим способом композиційні матеріали одержують за порошковою технологією пресування при температурі, вищій за температуру топлення поліпропілену, розподіл наповнювача є неоднорідним, спосіб ускладнений технологічно, а одержаний матеріал негідрофільний, тому недостатньо чутливий до змін вологості.

Відомий спосіб одержання електропровідних графітонаповнених композицій, що включає полімеризацію мономера з одночасним наповненням графітом [П.М. Недорезова. Полимеризационно наполненные электропроводящие композиции

полипропилен-графит, полученные с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов // ВМС. -2004. - Серия А, 2004, том 46, №3. - С. 426-436]. Як мономер використовують пропілен.

Але за цим способом електропровідні графітонаповнені матеріали одержують в дві стадії: полімеризація пропілену на поверхні графіту в середовищі рідкого мономера в присутності металоценових катализаторів в реакторі з подальшим пресуванням одержаного порошкоподібного продукту полімеризації при T=190-210°C та тиску 150атм. Такі умови забезпечують підтоплення поліпропілену та утворення монолітного композиту в результаті пресування. Але це ускладнює спосіб технологічно, він є довготривалим, багатоступеневим і характеризується обмеженими можливостями регулювання режимів та експлуатаційних властивостей полімеру.

В основу винаходу поставлено завдання створити спосіб одержання електропровідних графітонаповнених полімерів, в якому використання нового мономера та солей металів змінного ступеня окислення завдяки фізичній взаємодії компонентів забезпечили б проведення процесу полімеризації при кімнатній температурі, без складного технологічного устаткування, за короткий час і одержання матеріалів з кращим комплексом експлуатаційних

(13) **C2**

(11) **85656**

(19) **UA**

властивостей, а також з можливістю їх регулювання.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі одержання електропровідних графітонаповнених полімерів, що включає полімеризацію мономера з одночасним наповненням графітом, згідно з винаходом, як мономер використовують мономер-полімерну суміш гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом у співвідношенні 60...80 : 20...40, полімеризацію здійснюють при кімнатній температурі в присутності солей металів змінного ступеня окиснення, наприклад, FeSO_4 у кількості 0,01...0,05%, а графіт беруть в кількості 50...300мас.% від маси мономер-полімерної суміші.

Здійснення способу з використанням вказаних компонентів у заявлених кількостях та умовах забезпечує отримання електропровідних полімерів в одну стадію тривалістю 10-30хв, що забезпечується фізичною взаємодією між компонентами реакційного середовища, яка полягає в утворенні комплексу з переносом заряду між компонентами вихідної суміші, що і є причиною її високої реакційної здатності. Змішування компонентів системи проходить без ускладнень, завдяки невисокій в'язкості, тому розподіл наповнювача є однорідним. Полімеризація проходить з високою швидкістю навіть при концентрації FeSO_4 0,01%, при кімнатній температурі, на повітрі в присутності кисню, на світлі, що дає можливість значно спростити та здешевити процес, скоротити його тривалість і розширити можливості його використання. В результаті одержані нові електропровідні матеріали з кращими експлуатаційними властивостями, здатні змінювати електропровідність в залежності від температури та вологості середовища. Зміна композиційного складу, вмісту наповнювача та умов

полімеризації дозволяє в широких межах регулювати час одержання полімерів та їх властивості.

Для полімеризації використовували: гідроксіетилметакрилат (ГЕМА), очищений та перегнаний у вакуумі (залишковий тиск 130Н/м^2 , $K_{\text{кип}} = 351\text{К}$); полівінілпіролідон (ПВП) - високої очистки з молекулярною масою 10..50тис., феруму (II) сульфат марки х.ч., як наповнювач - графіт марки ГЛС-3 ГОСТ 5420-74.

Одержані полімери аналізували на питому електропровідність (γ_v), яку визначали через вимірювання питомого опору композитів (ρ_v), граничне водопоглинання (W), яке визначали ваговим методом за зміною маси зразка полімеру та коефіцієнт набрякання (k), який визначали за зміною розмірів сухого та набряклого зразків; поверхневу твердість (F) оцінювали за кінчною точкою текучості на консистометрі Хеплера; час життєздатності композицій ($\tau_{\text{ж}}$) - час, протягом якого композиція зберігає текучість.

Приклад 1. Мономер-полімерну композицію готували із співвідношенням ГЕМА : ПВП = 80 : 20мас.ч., вміст $[\text{FeSO}_4] = 0,05\%$. При цьому ПВП розчиняли в частині ГЕМА з додаванням 50мас% наповнювача графіта, в решті ГЕМА розчиняли FeSO_4 . Розчини змішували. Після цього, одержану суміш заливали у полімеризаційну форму. Полімеризацію проводили при кімнатній температурі, на повітрі в присутності кисню, на світлі. В результаті одержали композиційний графітонаповнений кополімер з наступними фізико-механічними та електричними характеристиками: $\rho_v = 35,3\text{Ом}\cdot\text{м}$, $\gamma_v = 2,8 \times 10^{-2}\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, $F = 190\text{МПа}$, $W = 55\%$, $k = 1,32$, $\tau_{\text{ж}} = 10\text{хв}$ (таблиця). Приклади 2-8 готували аналогічно прикладу 1.

Таблиця

Електричні та фізикомеханічні характеристики графітонаповнених полімерів

№ при-кл.	Склад композиції, мас.ч		$[\text{FeSO}_4]$,мас.%	Вміст графіту мас.%	ρ_v , Ом·м	γ_v , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	F, МПа	W,%	K	$\tau_{\text{ж}}$, хв.
	ГЕМА	ПВП								
1.	80	20	0,05	50	35,3	$2,8 \times 10^{-2}$	190	55	1,32	10
2.	70	30	0,01	50	31,5	$3,2 \times 10^{-2}$	280	55	1,30	18
3.	70	30	0,05	50	29,5	$3,4 \times 10^{-2}$	184	61	1,34	10
4.	60	40	0,05	50	21,0	$4,8 \times 10^{-2}$	262	69	1,61	5
5.	70	30	0,05	20	6309,6	$1,6 \times 10^{-4}$	201	59	1,33	10
6.	70	30	0,05	100	0,29	3,5	155	61	1,34	5
7.	70	30	0,05	200	0,06	17,9	104	64	1,56	3
8.	70	30	0,05	300	0,03	33,3	71	66	1,59	3

Даний інтервал вмісту компонентів вихідної композиції та наповнювача вибраний з огляду її підвищеної в'язкості та найвищої швидкості полі-

меризації, що перешкоджатиме осіданню частинок наповнювача та забезпечить високу швидкість завершення процесу.