

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 12

УДК 541.64:537.311

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ САЖЕНАПЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Ю. И. Василенок, А. С. Деянова, Б. А. Коноплев,
П. А. Ильченко, М. А. Мартынов*

В работе обнаружено повышение электропроводности (понижение сопротивления) саженаполненного полиэтилена (ПЭ) низкой и высокой плотности на 0,5–3,0 порядка от введения в них небольших количеств мелкодисперсных неорганических солей или окислов, органических кислот, многоатомных спиртов и поверхностно-активных веществ. Показано уменьшение средних размеров сферолитов ПЭ от введения добавок, повышающих электропроводность саженаполненного ПЭ. Предполагается, что причиной увеличения электропроводности исследованных образцов саженаполненного ПЭ является уменьшение размеров сферолитов, что ведет к увеличению протяженности их границ и более равномерному распределению частиц электропроводящего наполнителя – сажи – в аморфной части полимера.

Известно, что электропроводность композиционных полимерных материалов в основном определяется электрическими свойствами наполнителей, их дисперсиостью, структурой полимера и способом введения наполнителей в полимер [1, 2]. При введении электропроводящих наполнителей – сажи, графита, порошков металлов в полимеры наблюдается значительное изменение их физико-механических свойств. Поэтому большое значение имеет повышение электропроводности при минимальном содержании наполнителя, т. е. «оптимизация» структуры электропроводных материалов, что достигается путем введения сажи в латекс каучука [3]; использования магнитного поля для ориентации частиц ферромагнитного наполнителя [4]; покрытия частиц полимера частицами сажи и последующего смешивания с полимером, содержащим летучую смазку [5]; подбора полимерного связующего, препятствующего образованию крупных ассоциатов сажи [6]; введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в саженаполненные полимеры [7, 8]. Нами было обнаружено повышение электропроводности (понижение удельного сопротивления) саженаполненного полиэтилена (ПЭ) от введения в него небольших количеств мелкодисперсных неорганических солей или окислов, органических кислот, многоатомных спиртов и ПАВ, которые могут рассматриваться как зародыши сферолитизации. Отмечено также влияние каучука на электропроводность саженаполненного полиэтилена.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили промыпленные образцы полиэтилена низкой (ПЭНП) и высокой плотности (ПЭВП). В качестве компонентов композиции применили ацетиленовую сажу с размером частиц ~0,073 мкм и каучук (полиизобутилен марки П-118 или бутадиенитрильный каучук СКН-26). Добавками, повышающими электропроводность, были неорганические соли (сернокислый барий, хлорнокислый магний, хлористый литий, хлористый алюминий, сернистый кальций), неорганические окислы (аэросил А-175, окись кальция, цемент), органические кислоты (абиетиновая, сульфосалициловая, лимонная, никотиновая, кротоновая, малеиновая), многоатомные спирты (сорбит) и ПАВ (алкамон ОС-2, оксанол ЦС-17) марки ч. до х.ч.

Компоненты композиций смешивали на вальцах при $135 \pm 5^\circ$ (ПЭНП) и $155 \pm 5^\circ$ (ПЭВП) в течение 20 мин.

Прессование пленок и пластин осуществляли при $160-180^\circ$, давлении $70-85 \text{ кГ/см}^2$ и выдержке 15 мин.

Удельное объемное (ρ_v) и поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) определяли по ГОСТ 6433-65 без заземления охраниого кольца и нижнего высоковольтного электрода соответственно с погрешностью $\pm 5\%$.

Образцы полимеров в виде прессованных пленок толщиной $\sim 100 \text{ мкм}$ исследовали в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа типа МБР-3. Те же полимеры в виде прессованных пластин толщиной 1 мм изучали рентгенографически на установке УРС-50 ИМ при CuK_α -излучении, фильтрованном никелем. По фотографиям пленок определяли средние поперечные размеры сферолитов с точностью $\pm 1 \text{ мкм}$.

По рентгеновским дифракционным кривым рассчитывали степень кристалличности по методике [9] и среднюю величину кристаллитов [10]. Абсолютная ошибка при определении степени кристалличности составляла $\pm 2\%$, размеров кристаллов $\pm 10 \text{ \AA}$.

Результаты и их обсуждение

Состав саженаполненных композиций ПЭ и их удельное электрическое сопротивление приведены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что введение исследованных неорганических и органических добавок в саженаполненные композиции ПЭ понижает ρ_s и ρ_v образцов на 0,5–3,0 порядка. Удельное электрическое сопротивление композиций при одинаковом содержании ацетиловой сажи в наибольшей степени снижается в присутствии аэросила, сернокислого бария, сернистого кальция, хлорнокислого магния, цемента, сорбита и лимонной кислоты. При этом максимальное влияние на повышение электропроводности образцов оказывают аэросил и сорбит при содержании 1%, абиситновая кислота – 5%, тогда как действие сернокислого бария равноценно в количестве 0,25–5,0%. Обращает на себя внимание усиление действия добавок (сернокислый барий) в присутствии полизобутилена. Также наблюдается понижение удельного электрического сопротивления саженаполненных композиций ПЭНП, имеющих в своем составе каучук СКН-26.

Известно, что введение аэросила, полизобутилена, ПАВ и других добавок в кристаллические полимеры способствует образованию мелких надмолекулярных структур, что повышает однородность системы [11–14]. Поэтому естественно было предположить, что обнаруженное нами повышение электропроводности от введения 0,25–7,0 вес.% исследованных добавок связано с изменением надмолекулярной структуры ПЭ.

Так как исследовать саженаполненные полимеры в оптическом микроскопе было невозможно, то действие добавок на надмолекулярную структуру полиэтилена мы изучали косвенным образом на образцах, не содержащих сажи. Те же образцы, но с введением 20% сажи, исследовали рентгенографически.

Структурные параметры композиций ПЭНП представлены в табл. 2, из которой видно, что на рентгеновском уровне в структуре ПЭНП существенных изменений не наблюдается. Степень кристалличности и размеры кристаллитов при введении добавок и наполнителей не меняются, за исключением образца 3, где введение 40% аморфного каучука, естественно, уменьшает кристалличность смеси в целом [12]. По-видимому, этот факт свидетельствует о том, что вещества, перечисленные в табл. 2, не препятствуют кристаллизации полимера и распределяются в основном в аморфной фазе. Приведенные данные показывают, что на оптическом уровне надмолекулярной структуры наблюдается во всех случаях уменьшение средних поперечных размеров сферолитов примерно на одну треть по сравнению с исходным ПЭ. Это явление было описано ранее [11, 13, 15–19] и заключается в том, что частицы наполнителя увеличивают в образце число физических неоднородностей, служащих центрами кристаллизации, на которых развиваются сферолиты. Поскольку число сферолитов в том же са-

Таблица 1

Удельное электрическое сопротивление саженаполненных композиций ПЭНП и ПЭВП

Состав композиции *						
структурообразующая добавка		ПЭ, вес. %	ацетиленовая сажа, вес. %	полизобутилен, вес. %	ρ_s , ом	ρ_v , ом·см
наименование	количество, вес. %					
ПЭНП						
—	—	80	20	—	$5,0 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^6$
—	—	60	20	20	$9,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$
—	—	70	15	15	$6,8 \cdot 10^9$	$7,6 \cdot 10^8$
Алкамон ОС-2	2,0	78	20	—	$9,8 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^5$
Оксанол ЦС-17	2,0	78	20	—	$4,6 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^5$
Аэросил А-175 (окись кремния)	0,25	79,75	20	—	$6,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^5$
Сернокислый барий	1,0	79	20	—	$4,0 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$
	5,0	75	20	—	$2,0 \cdot 10^5$	$9,5 \cdot 10^5$
	0,25	79,75	20	—	$6,4 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^5$
	1,0	79	20	—	$5,7 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^5$
	5,0	75	20	—	$3,8 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^5$
Сернистый кальций	2,0	53	25	20	$4,8 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$
Хлористый литий	1,0	59	20	20	$6,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$
Цемент	1,0	59	20	20	$9,0 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^4$
Абietиновая кислота	0,25	79,75	20	—	$2,8 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^6$
	1,0	79	20	—	$1,2 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^6$
	5,0	75	20	—	$1,4 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^5$
Никотиновая кислота	5,0	55	20	20	$8,0 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$
Малеиновая кислота	0,5	59,5	20	20	$7,3 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^5$
Лимонная кислота	1,0	69	15	15	$4,0 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^6$
	5,0	65	15	15	$8,0 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^8$
Сульфосалициловая кислота	5,0	70	15	10	$2,0 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^7$
Сорбит	0,25	79,75	20	—	$2,3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^6$
	1,0	79	20	—	$3,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$
	5,0	75	20	—	$1,2 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^5$
Бутадиеннитрильный каучук СКН-26	5,0	75	20	—	$7,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$
	15,0	65	20	—	$4,0 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^5$
	40,0	40	20	—	$5,5 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^5$
ПЭВП						
—	—	80	20	—	$3,9 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^6$
—	—	60	20	20	$8,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^6$
Аэросил А-175 (окись кремния)	1,0	59	20	20	$7,4 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^3$
	7,0	53	20	20	$1,9 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^3$
Окись кальция	5,0	55	20	20	$8,0 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^5$
Сернокислый барий	0,25	79,75	20	—	$8,4 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^5$
	1,0	79	20	—	$5,9 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^5$
	1,0	59	20	20	$5,2 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$
	5,0	75	20	—	$3,8 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^5$
	5,0	55	20	20	$1,5 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^3$
Хлорнокислый магний	1,0	59	20	20	$3,0 \cdot 10^5$	$9,0 \cdot 10^4$
Хлористый алюминий	0,25	69,75	20	10	$8,4 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
	0,5	54,5	20	25	$5,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$
Цемент	1,0	59	20	20	$2,7 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$
Абietиновая кислота	5,0	75	20	—	$3,4 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^5$
	5,0	55	20	20	$6,0 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$
Себациновая кислота	1,0	59	20	20	$8,5 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$
	5,0	50	25	20	$7,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$
Кротоновая кислота	5,0	50	20	25	$6,5 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$
Сорбит	1,0	59	20	20	$5,0 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$
	5,0	55	20	20	$8,0 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$

* В композиции, содержащие полизобутилен, вводили 0,1 вес.% стеарата кальция.

Таблица 2

Структурные параметры композиций ПЭНП

Образец, №	Добавка к ПЭНП	Содержание, %	Средние размеры сферолитов, мкм	Степень кристалличности, %	Размеры кристаллов, А
1	Исходный	—	12	36	120
2	ЮКН-26	5	8	35	125
3	»	40	8	21	115
4	Алкамон ОС-2	2	10	36	125
5	Аэросил А-175	0,25	7	35	115
6	»	5	7	30	120
7	Сернокислый барий	0,25	9	35	120
8	То же	5	9	34	135
9	Оксанол ЦС-17	0,3	7	34	120

мом объеме полимера увеличивается, их средние диаметры уменьшаются и структура материала становится более однородной.

На основании тех же работ можно предположить, что большая часть наполнителей распределяется в наименее плотных областях полимера — на периферии и границах сферолитов. Это относится и к электропроводящему наполнителю — саже, которая распределяется главным образом в аморфной фазе кристаллического полимера [20]. Уменьшение размеров сферолитов ведет к увеличению протяженности их границ и более равномерному распределению частиц электропроводящего наполнителя в полимере. Возможно, этот последний факт является причиной увеличения электропроводности исследованных нами образцов саженаполненного ПЭ.

Различное действие добавок на электропроводность саженаполненного ПЭ, по-видимому, объясняется прежде всего их неодинаковым влиянием на формирование надмолекулярных структур полимера. Усиление же действия сернокислого бария в присутствии полизобутилена, вероятно, связано с тем, что последний в свою очередь также способствует уменьшению размеров надмолекулярных образований ПЭ [12].

Хотя мы не наблюдали увеличения степени кристалличности ПЭ от введения исследованных добавок (табл. 2), однако наличие факта повышения степени кристалличности полипропилена на 19% при введении 5% аэросила [15] может свидетельствовать о том, что повышение электропроводности саженаполненных кристаллических полимеров при введении других зародышей кристаллизации может, кроме того, обусловливаться увеличением доли кристаллической фазы.

Следует также отметить, что введение в исходный ПЭ до 7 вес. % исследованных кислот и солей уменьшает ρ_e полимера только до 10^8 – 10^{14} ом·см, а поэтому на понижение электрического сопротивления саженаполненного ПЭ в пределах 10^8 – 10^2 ом·см не может влиять собственная электропроводность этих добавок.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию:
20 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, Н. С. Майзель, Л. З. Шеффиль, В. С. Журлев, Н. Г. Шибря, Электропроводящие полимерные материалы, «Химия», 1968, стр. 48.
2. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965, стр. 112.
3. S. de Meij, Kautschuk und Gummi, 11, 148, 1958.
4. В. Е. Гуль, Л. З. Шеффиль, Г. К. Мельникова, Пласт. массы, 1965, № 6..
5. Англ. пат. 1037306, 1966.

6. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, Высокомолек. соед., 4, 649, 1962.
7. Ю. И. Василенок, А. С. Деянова, Б. А. Коноплев, В. Н. Лагунова, Ш. Л. Лельчук, Е. И. Сажин, Пласт. массы, 1970, № 5, 57.
8. Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев, Ш. Л. Лельчук, Авт. свид. 248968, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 24, 88.
9. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 15.
10. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 392.
11. В. М. Южин, И. С. Шишова, М. А. Мартынов, Р. И. Белова, Пласт. массы, 1967, № 4, 10.
12. М. А. Мартынов, В. М. Южин, А. И. Малушин, Г. Ф. Ткаченко, Пласт. массы, 1965, № 10, 6.
13. Е. И. Наливайко, А. Г. Сирота, П. А. Ильченко, И. С. Шишова, Механика полимеров, 1968, 67.
14. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 149.
15. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
16. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
17. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 7, 2108, 1965.
18. М. С. Акутин, Г. М. Озеров, В. А. Каргин, Пласт. массы, 1966, № 12, 32.
19. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Высокомолек. соед., 8, 104, 1966.
20. Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, «Химия», 1968, стр. 449.