

УДК 541.64:532.135:537.3

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ САЖЕНАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

© 1994 г. Е. П. Мамуня, В. Ф. Шумский, Е. В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 01.07.93 г.

При наполнении полипропилена и полиэтилена низкой плотности сажей в расплаве композиции при небольшом содержании наполнителя ($\phi \approx 2$ об. %) возникает коагуляционная структура, представляющая собой пространственный каркас из частиц сажи, разделенных тонкими прослойками полимера. Вследствие этого появляется предел текучести, величина которого не зависит от вида полимера. При увеличении концентрации наполнителя на пороге переколяции ϕ_c возникает конденсационная структура с фазовым контактом частиц сажи, что приводит к лавинообразному росту электропроводности композиции. Концентрация наполнителя ϕ_c , необходимая для появления конденсационной структуры, зависит от вида полимера (5 об. % для ПП и 9 об. % для ПЭНП). Это объясняется различиями во взаимодействии полимера с поверхностью сажевых частиц. Предложено уравнение для описания концентрационной зависимости электропроводности на основе переколяционной модели, которое включает параметры конкретных систем ПП-сажа и ПЭНП-сажа, в том числе характеризующие взаимодействие полимер-сажа.

При получении полимерных композиций из расплава происходит формирование объемной структуры фазы дисперсного наполнителя. Пространственное распределение проводящих частиц наполнителя зависит от многих факторов (взаимодействия поверхности наполнителя с полимером, наличия неоднородностей матрицы, условий переработки композиций) и влияет как на вязкостные характеристики расплава [1, 2], так и на электрические параметры композиций [3]. Образование проводящей структуры наполнителя происходит в расплаве, а электропроводящие свойства определяются в охлажденной до твердого состояния композиции при температуре эксплуатации. Отсюда следует, что особенности реологического поведения расплавов могут отражаться на электрических параметрах композиций. Цель настоящей работы – нахождение взаимосвязи между реологическими свойствами расплавов и электропроводностью саженаполненных композиций на основе ПП и ПЭНП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве компонентов композиций использовали промышленные образцы ПП марки 21020-10, ПЭНП марки 16204-020 и технический углерод (сажу) ПМ-100. Композиции получали путем смешения полимеров с сажей в экструдере при 200°C. Экструдаты дробили и затем при 200°C из них прессовали пленки, которые использовали для электрических и реологических измерений.

Скорость охлаждения пленок 10 - 15 град/мин. Вязкость наполненных расплавов определяли при 200°C на ротационном реометре ПИРСП-03 [4]. Измерение электропроводности композиций проводили при комнатной температуре по ГОСТ 20214-74 и ГОСТ 6433.2-71 (BS 2044). Поверхностное натяжение полимеров определяли методом лежачей капли [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении в полимерную матрицу небольших количеств токопроводящего наполнителя электропроводность композиции S сохраняется на уровне проводимости полимера S_p . Когда объемное содержание наполнителя ϕ достигает критической величины ϕ_c , называемой порогом переколяции (либо порогом протекания), в системе возникает проводимость (протекание) по фазе наполнителя вследствие формирования бесконечного кластера – структуры, состоящей из непрерывной цепочки контактирующих друг с другом проводящих частиц наполнителя, а также тупиковых ветвей, куда входят частицы, не принимающие участия в проводимости. При дальнейшем увеличении объемного содержания сажи ($\phi > \phi_c$) электропроводность резко возрастает на несколько порядков. Максимальная электропроводность композиции S_m достигается в случае предельного наполнения, когда $\phi = F$, где F – коэффициент плотности упаковки наполнителя, соответствующий наибольшему содержанию

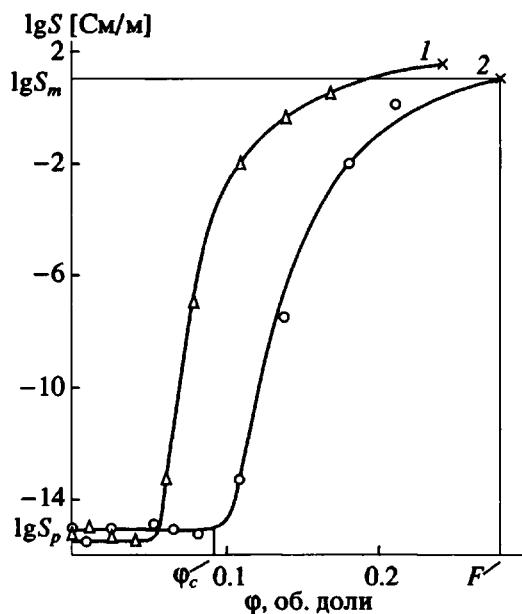


Рис. 1. Концентрационная зависимость электропроводности саженаполненных композиций на основе ПП (1) и ПЭНП (2). Точки – экспериментальные значения, кривые – расчет по уравнениям (2) и (3).

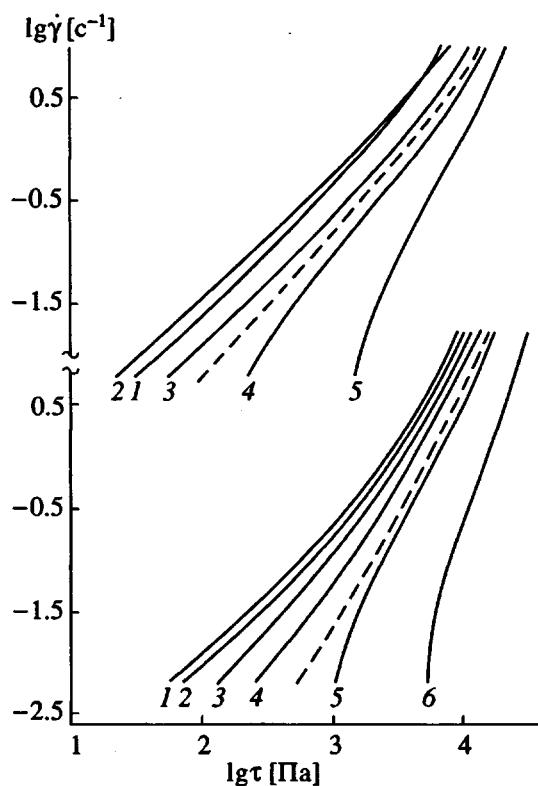


Рис. 2. Кривые течения саженаполненного ПП (вверху) и ПЭНП (внизу). Штриховая линия соответствует течению композиции при $\phi = \phi_c$. Объемная доля сажи в композиции ПП-сажа составляет 0 (1), 0.026 (2); 0.04 (3); 0.08 (4); 0.14 (5) и в композиции ПЭНП-сажа – 0 (1); 0.01 (2); 0.026 (3); 0.053 (4); 0.11 (5) и 0.18 (6).

наполнителя в системе при данном типе его упаковки. Типичная зависимость $\lg S - \phi$ имеет вид, показанный на рис. 1 с характерными параметрами ϕ_c , F и соответствующими им значениями электропроводности S_p и S_m .

На кривых течения системы, содержащей структурный каркас наполнителя, можно выделить три области: а – течение с неразрушенной структурой каркаса с вязкостью композиции, на несколько порядков превышающей вязкость полимерной матрицы; б – переход через предел текучести, которому соответствует напряжение сдвига τ_c ; в – течение с разрушенной структурой наполнителя. Прочность структурного каркаса зависит от прочности прослойки полимера между частицами в случае коагуляционной структуры или от прочности фазовых контактов частиц друг с другом в случае конденсационной структуры каркаса. Переход из области "а" в область "в" через предел текучести сопровождается падением вязкости на несколько порядков из-за разрушения структурного каркаса наполнителя. В том случае, когда взаимодействие между частицами наполнителя мало, интервал перехода через τ_c расширяется на некоторую область напряжений сдвига [1, 6].

На рис. 2 показаны кривые течения саженаполненных ПП и ПЭНП, которые в области небольших концентраций наполнителя имеют обычный вид с характером течения расплава, близким к ньютоновскому при малых скоростях сдвига и с усиливающейся аномалией вязкости при высоких скоростях. Увеличение содержания наполнителя сопровождается возникновением (при малых скоростях сдвига) на кривых течения участков, свидетельствующих о появлении предела текучести, причем этот эффект усиливается по мере приближения ϕ к F . Наличие предела текучести соответствует возникновению в системе коагуляционной структуры, образующей пространственный каркас из частиц наполнителя, разделенных тонкими прослойками полимера и обусловливающей течение композиции с высокой вязкостью при малых скоростях сдвига. При увеличении напряжения сдвига каркас разрушается и течение композиции принимает обычный характер.

Уравнение Кэессона дает возможность рассчитать величину предела текучести расплава τ_c из кривой течения [1]

$$\tau_c^{0.5} = \tau^{0.5} + a\dot{\gamma}^{0.5},$$

где τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. На рис. 3 изображена зависимость предела текучести композиции от концентрации наполнителя в ПП и ПЭНП. Как видно, предел текучести появляется при небольшом содержании сажи (~2 об. %), причем его значение не зависит от вида полимерной матрицы. Ранее было показано, что величина

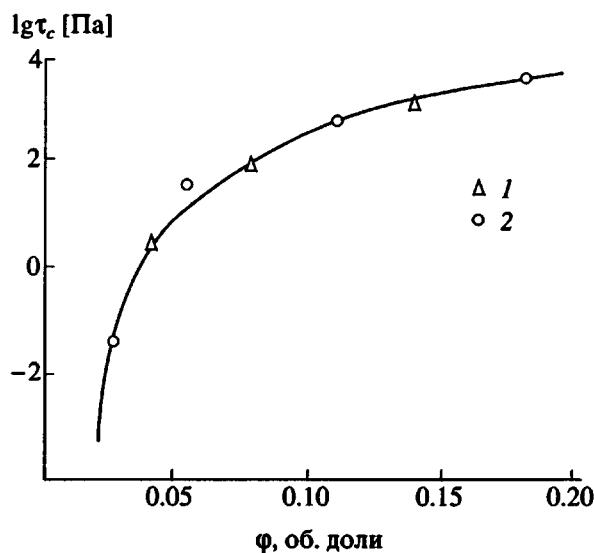


Рис. 3. Зависимость предела текучести от объемной доли наполнителя в композициях на основе ПП (1) и ПЭНП (2).

предела текучести расплава не зависит и от ММ полимера [1].

Наряду с коагуляционной структурой при $\phi = \phi_c$ (на пороге переколяции) возникает пространственный каркас, представляющий собой конденсационную структуру без полимерных прослоек между частицами, в результате чего осуществляется фазовый контакт частиц и образуется непрерывная объемная проводящая сетка, соответствующая бесконечному кластеру. Отсюда следует, что можно ожидать корреляции между появлением электропроводности в композиции и наличием предела текучести в ее расплаве. Впервые на соответствие между значением предела текучести и величиной удельного объемного электросопротивления полимерных композиций обратили внимание авторы работы [7]. На рис. 2 видно, что в области содержания наполнителя $\phi > \phi_c$, т.е. в области проводимости систем полимер–сажа, кривые течения имеют хорошо выраженные участки перехода через предел текучести. Необходимо подчеркнуть, что в отличие от коагуляционной, образование конденсационной структуры зависит от природы полимерной матрицы – значения ϕ_c различны для композиций на основе ПП и ПЭНП.

При появлении конденсационной структуры фазу наполнителя можно разделить на два объема: проводящий объем ϕ_1 , включающий частицы сажи, входящие в конденсационную структуру, и непроводящий объем ϕ_2 , состоящий из частиц, входящих в коагуляционную структуру, причем $\phi = \phi_1 + \phi_2$. По мере увеличения содержания наполнителя вследствие процессов коалесценции происходит изменение соотношения между объемами ϕ_1 и ϕ_2 в пользу ϕ_1 . Это можно интерпрети-

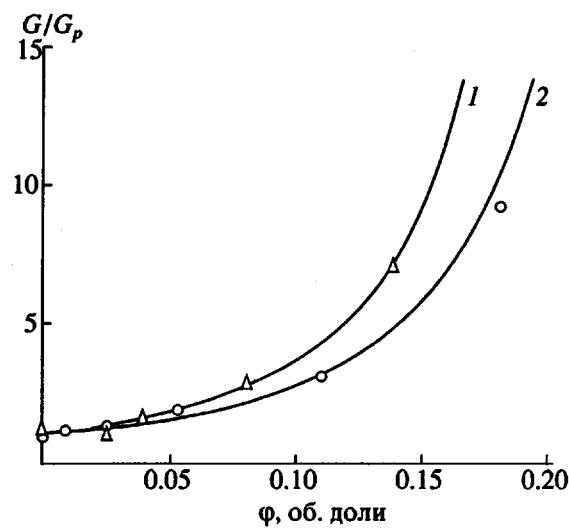


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости от объемной доли сажи в ПП (1) и ПЭНП (2). Точки – экспериментальные значения, кривые – расчет по уравнению (1).

ровать как переход частиц наполнителя из объема ϕ_2 в объем ϕ_1 , вследствие чего растет проводимость композиции. В предельном случае, когда $\phi = F$, вся фаза наполнителя содержит проводящие частицы и $\phi_1 = F$, $\phi_2 = 0$, а электропроводность системы S достигает максимального значения S_m . Другой причиной перехода частиц из ϕ_2 в ϕ_1 является термическая усадка полимера при охлаждении композиции от расплава до твердого состояния, приводящая к уменьшению объема, в котором расположены частицы наполнителя [8].

Из кривых течения при различных ϕ наполнителя можно определить коэффициент плотности упаковки F , соответствующий пределу наполнения системы

$$F = \frac{V_a}{V_a + V_b},$$

где V_a – объем, занимаемый частицами наполнителя при их максимальном содержании; V_b – объем свободного пространства между частицами, занятой средой (полимером). Теоретическое значение F для монодисперсных сферических частиц при их статистической упаковке равно 0.64. Переход к полидисперсным частицам увеличивает F , а способность частиц образовывать агломераты и цепочечные структуры снижает величину F . Чем более разветвленную структуру имеет фаза наполнителя, тем меньше величина F вследствие возрастания объема V_b . Согласно уравнению Федорса [9]

$$\frac{G}{G_p} = \left(\frac{1.25\phi}{F - \phi} \right)^2 \quad (1)$$

(G , G_p – эффективная вязкость композиции и

полимера соответственно) построена зависимость относительной вязкости G/G_p от ϕ (рис. 4). Видно, что экспериментальные значения хорошо соответствуют рассчитанным по уравнению (1) при $F = 0.24$ для ПП и $F = 0.28$ для ПЭНП. Используя модель перехода частиц сажи из непроводящего объема Φ_1 в проводящий Φ_2 , основанную на положениях теории переколяции, можно предложить уравнение, описывающее изменение электропроводности композиции S при наполнении полимера

в области $\phi < \phi_c$

$$S = S_p, \quad \lg S = \lg S_p, \quad (2)$$

в области $\phi > \phi_c$

$$\lg S = \lg S_p + (\lg S_m - \lg S_p) \left(\frac{\Phi - \Phi_c}{F - \Phi_c} \right)^{\frac{K\Phi_c}{(\Phi - \Phi_c)^{0.75}}}. \quad (3)$$

Композиции саженаполненных ПП и ПЭНП имеют следующие параметры.

	ПП	ПЭНП
Величина порога переколяции ϕ_c	0.05	0.09
Коэффициент плотности упаковки F	0.24	0.28
Электропроводность полимерной матрицы $\lg S_p$ [См/м]	-15.5	-15.0
Максимальная электропроводность композиций $\lg S_m$ [См/м]	1.6	1.2
Коэффициент K в уравнении (3)	0.50	0.56
Поверхностное напряжение полимеров σ_p , мДж/м ²	30.2	35.3
Поверхностное напряжение сажи σ_c , мДж/м ²	55.0	

На рис. 1 показаны экспериментально измеренные значения электропроводности композиций для разных содержаний наполнителя и расчетные величины $\lg S$, полученные из уравнений (2) и (3). Как видно, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и теоретических значений электропроводности во всем интервале варьирования ϕ . Приведенные данные показывают, что проводящая структура в ПП является более разветвленной и характеризуется меньшим коэффициентом плотности упаковки. Соответственно электропроводность возникает при более низкой величине порога переколяции. Это связано с разной степенью взаимодействия полимерной матрицы с поверхностью сажи. Лучшее смачивание частиц сажи расплавом полимера (в случае ПЭНП) приводит к большей агрегативной устойчивости системы и более равномерному распределению частиц. Вследствие этого конденсационная структура возникает при более высокой концентрации наполнителя. Количественно степень взаимодействия можно охарактеризо-

вать величиной дисперсионной составляющей межфазного поверхностного напряжения σ_{cp} по Фауксу [10]

$$\sigma_{cp} = \sigma_c + \sigma_p - 2(\sigma_c \sigma_p)^{0.5},$$

откуда следует, что чем ближе значение σ_p к σ_c , тем меньше межфазное напряжение σ_{cp} и тем лучше расплав полимера смачивает поверхность сажи. Коэффициент K из уравнения (3) связан с σ_{cp} линейным соотношением

$$K = 0.65 - 0.04\sigma_{cp}.$$

Из представленных данных следует, что в области малого наполнения ($\phi < \phi_c$) в системе полимер–сажа возникает коагуляционная структура наполнителя, которая приводит к изменению характера течения расплава и появлению предела текучести, величина которого не зависит от вида полимера. При переходе к высоконаполненной системе ($\phi > \phi_c$) происходит лавинообразное увеличение электропроводности вследствие образования конденсационной структуры наполнителя с фазовым контактом частиц. Концентрация наполнителя ϕ_c , необходимая для появления конденсационной структуры, определяется видом полимерной матрицы, что связано с разной степенью взаимодействия полимеров с поверхностью сажевых частиц. Уравнение, описывающее концентрационную зависимость электропроводности, основано на переколяционной модели и включает в себя параметр, характеризующий взаимодействие между полимером и сажей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malkin A.Y. // Adv. Polym. Sci. 1990. № 96. Р. 69.
2. Мамуня Е.П., Прундар-Тудор О.К., Лебедев Е.В., Савенков И.А. Композиц. полимерные материалы. 1990. № 45. С. 53.
3. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
4. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Кулаков А.К., Богомолов В.Н., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
5. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982.
6. Мамуня Е.П., Мишак В.Д., Шумский В.Ф., Лебедев Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 839.
7. Ghofraniha M., Salovey R. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 1. P. 58.
8. Sherman R.D., Middleman L.M., Jacobs S.M. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 1. P. 36.
9. Fedors R.F. // J. Colloid. Int. Sci. 1974. V. 46. № 3. P. 545.
10. Wu S. // J. Macromol. Sci. C. 1974. V. 10. № 1. P. 1.

Rheological Properties and Electric Conductivity of Carbon Black Reinforced Composites on the Basis of Polyethylene and Propylene

E. P. Mamunya, V. F. Shumskii, and E. V. Lebedev

*Institute of Macromolecular Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine*

Abstract – Coagulation structure forms upon filling polypropylene and low density polyethylene with carbon black in a melt of composite at low content of filler ($\varphi = 2$ vol %). This structure is a spatial frame of carbon black particles, separated by thin interlayers of polymer. As a result, flow limit appears, that is independent of the polymer type. Increase in the concentration of filler at the percolation threshold φ_c brings about the formation of condensation structure with the contacting particles of carbon black, resulting in an avalanche-like growth of electric conductivity of composite. Filler concentration φ_c , necessary for the appearance of condensation structure, depends on the type of polymer (5 vol % for PP and 9 vol % for LDPE), because of the differences in polymer interaction with the surface of carbon black particles. On the strength of percolation model, the equation is suggested for the description of concentration dependence of electric conductivity. The model includes the parameters of concrete systems PP–carbon black and LDPE–carbon black, that describe, in particular, the interaction between polymer and carbon black.