

УДК 541.64:546.26

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА С СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

© 1995 г. А. Е. Заикин, В. А. Нигматуллин, В. П. Архиреев

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 10.11.94 г.

Исследовано распределение технического углерода между фазами гетерогенных смесей сополимеров этилена с винилацетатом друг с другом и с полиэтиленом. Установлено, что в процессе смешения наблюдается перераспределение определенной части техуглерода из предварительно наполненного полимера в фазу другого, ненаполненного, полимера. Перераспределение обусловлено частичной взаиморастворимостью полимеров и количественно его определяется. В результате этого процесса с увеличением взаиморастворимости полимеров распределение техуглерода в смеси становится более равномерным, что снижает электропроводность композиции.

Известно, что некоторые наполнители, такие как техуглерод или силикагель, могут неравномерно распределяться между полимерными фазами в гетерогенных смесях полимеров [1 - 7]. Известен ряд факторов, влияющих на распределение наполнителя [1, 2]: это последовательность смешения компонентов, соотношение вязкости полимеров, сродство полимеров к поверхности наполнителя. Однако не до конца ясна наблюдаемая картина распределения наполнителя между полимерными фазами. Так, в частности, существуют разногласия по поводу возможности перераспределения техуглерода из предварительно наполненного полимера в фазу другого полимера в процессе их смешения. Одни исследователи [3 - 5] считают, что перераспределение имеет место, другие [6] отрицают такую возможность. Указанный переход техуглерода маловероятен и возможен как исключение в некоторых определенных случаях [2, 7], если в предварительно полученной маточной смеси на основе одного полимера взаимодействие между полимером и техуглеродом слишком слабое. Последнее происходит, если маточная смесь имеет минимальную тепловую или механическую предысторию. Решающую роль здесь играют адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности наполнителя.

Вместе с тем вполне возможно ожидать переход частиц техуглерода из предварительно наполненного полимера в ненаполненный в результате взаиморастворимости полимеров при смешении, т.е. без протекания десорбционных процессов на наполнителе. Влияние взаиморастворимости полимеров на характер распределения наполнителя в их смесях в упомянутых выше работах не учитывалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПЭНД с различными сополимерами этилена с винилацетатом (СЭВА), а также смеси СЭВА, содержащего 28.9 мас. % винилацетата (ВА) с другими СЭВА с меньшим содержанием ВА. Известно, что фазовые диаграммы этих смесей характеризуются ВКТС, и в зависимости от содержания ВА в СЭВА взаиморастворимость полимеров изменяется [8]. В качестве наполнителя использовали печной электропроводящий техуглерод марки П267-Э с удельной адсорбционной поверхностью 250 м²/г, средним размером первичных агрегатов ~28 нм и кажущейся плотностью первичных агрегатов 1.85 г/см³. Применили СЭВА с содержанием ВА 6; 13.5; 22 и 28.9 мас. % для СЭВА-6, СЭВА-13, СЭВА-22 и СЭВА-28 соответственно; $M \times 10^{-3} = 75; 58; 18.5$ и 16.5 ; значения показателя текучести расплава при 190°C и нагрузке 2.16 кг составляла 3.5; 7.5; 31 и 180 г/10 мин; плотность образцов 0.925; 0.935; 0.940 и 0.960 г/см³. Также использовали ПЭНД марки 273-79; $M_n = 16 \times 10^3$, $M_w = 260 \times 10^3$; показатель текучести расплава при 190°C и нагрузке 5 кг равен 0.3 г/10 мин; плотность полимера 0.927 г/см³.

Смешение компонентов осуществляли на обогреваемых лабораторных вальцах при $160 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. При этом композиции получали предварительным смешением всего техуглерода с одним из полимеров смеси с последующим смешением со вторым полимером. Распределение техуглерода в композициях изучали на оптическом микроскопе МБИ-9 в проходящем свете. Структуру ненаполненных смесей полимеров исследовали на том же микроскопе, но для достижения контраста между полимерными фазами использовали фазоконтрастную приставку ФК-5. Образцы

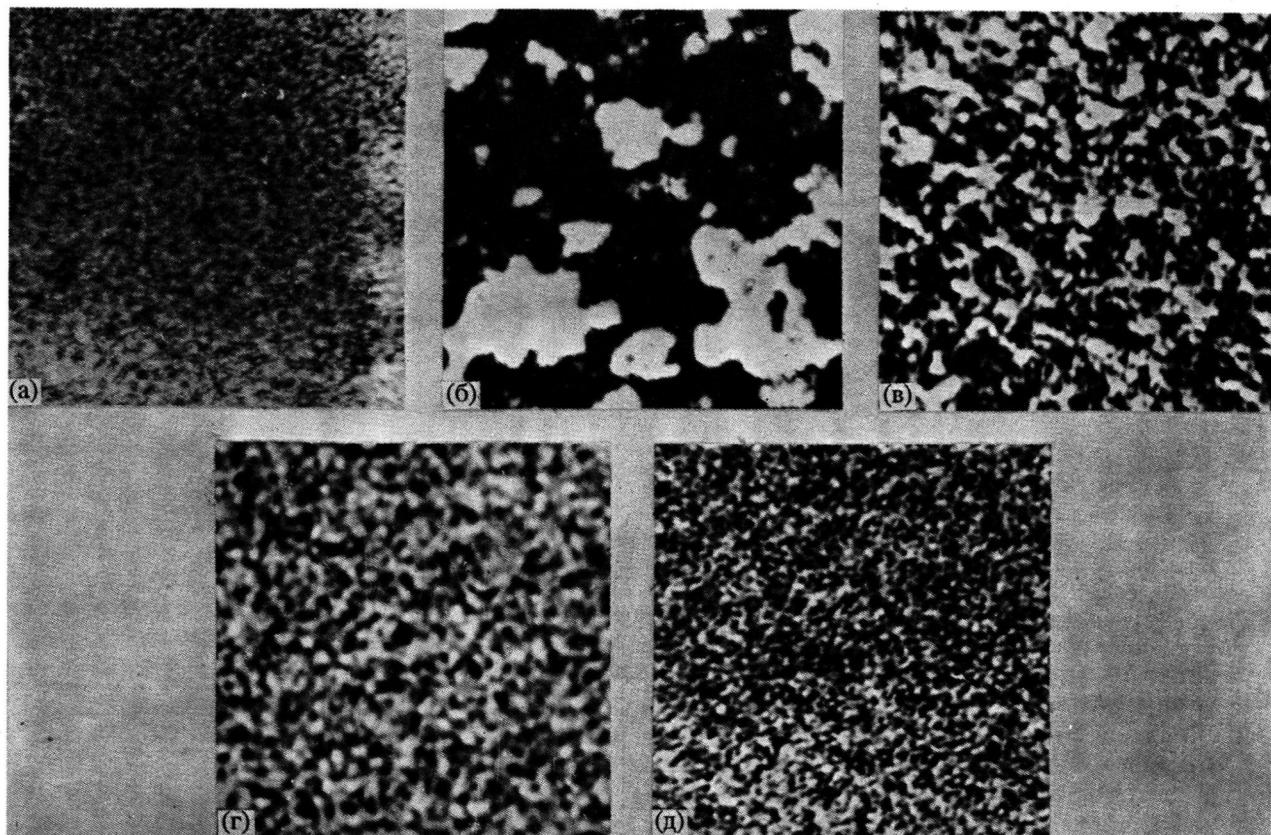


Рис. 1. Картина распределения техуглерода в ПЭНД (а) и в смесях СЭВА-28 с ПЭНД (б), СЭВА-6 (в), СЭВА-13 (г), СЭВА-22 (д). Содержание СЭВА-28 в смесях 60 мас. %. Содержание техуглерода 10 мас. %. Техуглерод был предварительно введен в ПЭНД или в различные СЭВА кроме СЭВА-28. $\times 1200$.

для оптических исследований получали на микроскопе "Tesla WS-500". Толщина пленок 5 - 10 мкм. Размер полимерных зон определяли на том же микроскопе с использованием измерительного окуляра АМ-9-4 и объективного микрометра ОМП методом масштабирования.

Содержание техуглерода в каждой полимерной фазе смеси определяли экстрагированием одного из полимеров вместе с содержащимися в нем частицами техуглерода селективным растворителем, с дальнейшим определением концентрации дисперсии техуглерода в полученном растворе по его оптической плотности с использованием градуировочного графика. В качестве растворителя использовали хлороформ (плотность 1.49 г/см³), в котором растворяется СЭВА-28 без остатка, а остальные исследуемые полимеры не растворяются. Градуировочный график строили, измеряя оптическую плотность растворов с известной концентрацией техуглерода и СЭВА-28.

Образцы для определения удельного объемного электросопротивления ρ получали прессованием на гидравлическом прессе при 160°C и выдержке под давлением в течение 5 мин. Удельное объемное электросопротивление измеряли четырехэлектродным методом по ГОСТ 20.214-74

при 20°C. Электропроводность при повышенной температуре (160°C) определяли на специальной установке, в которой композицию в виде таблетки помещали между двумя поршневидными электродами, сделанными из нержавеющей стали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На снимках, полученных методом оптической микроскопии, видно, что распределение техуглерода в исследуемых смесях менее равномерное, чем в индивидуальных полимерах (рис. 1). Картина распределения существенно зависит от содержания ВА в СЭВА. Так, для смеси СЭВА-28: ПЭНД видны непрозрачные (содержащие техуглерод) и прозрачные (не содержащие техуглерод) зоны смеси размером 1 - 10 мкм с четкой границей между ними (рис. 1б). При замене ПЭ на СЭВА-6 в этой смеси размер темных и светлых зон уменьшается, граница становится менее четкой, более размытой (рис. 1в). Дальнейшее увеличение содержания ВА в СЭВА ведет к еще более заметному уменьшению размера зон и контраста между ними, и для смеси СЭВА-28: СЭВА-22 картина распределения становится близкой к таковой в индивидуальном полимере (рис. 1а, 1д).

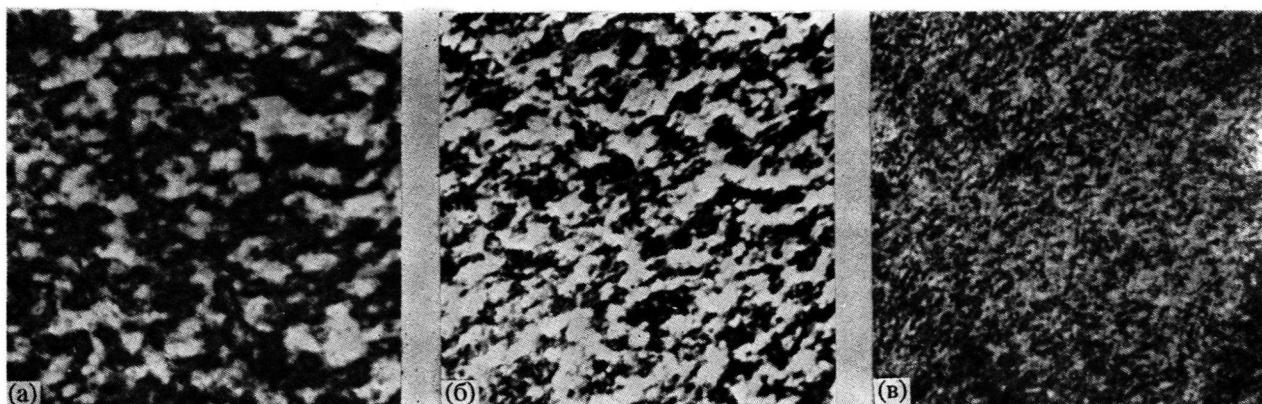


Рис. 2. Структура (наблюдаемая в фазоконтрастном микроскопе) смесей СЭВА-28 с ПЭНД (а), СЭВА-6 (б), СЭВА-22 (в). Содержание СЭВА-28 60 мас. %. $\times 1200$.

Аналогичные изменения распределения наблюдаются для смесей ПЭНД с различными СЭВА, но при уменьшении содержания ВА в СЭВА с 28.9 до 6 мас. %. Можно заключить, что чем больше разница в содержании ВА между смешиаемыми полимерами, тем больше размер темных и прозрачных зон смеси и четче граница между ними. Учитывая [1 - 7], что техуглерод преимущественно остается в том полимере гетерогенной смеси, в который он был введен первоначально, можно ожидать, что прозрачные зоны композиции представляют собой фазы, образованные ненаполненным полимером, а непрозрачные зоны – фазы предварительно наполненного полимерного компонента. Такой характер распределения техуглерода подтверждается и тем, что размер прозрачных и непрозрачных участков в наполненных смесях согласуется с размером зон в ненаполненных смесях при соответствующем содержании ВА в СЭВА (рис. 2).

Уменьшение размера полимерных зон приближении концентраций ВА в смешиемых полимерах можно объяснить одновременным уменьшением соотношения вязкостей этих полимеров и межфазного натяжения между ними [1].

Однако на основании микроскопических исследований нельзя четко определить, имеется ли техуглерод в ненаполненной полимерной фазе, что связано с очень малым размером фаз в ряде смесей. Для доказательства перераспределения техуглерода необходимо определить его концентрацию в каждой полимерной фазе смеси. Предварительные исследования показали, что в хлороформе без остатка растворяется как наполненный, так и ненаполненный СЭВА-28, а ПЭ, СЭВА-6, СЭВА-13 и СЭВА-22 не растворяются, и техуглерод из них в растворитель не переходит. В связи с этим указанные исследования проводили для композиций, одним из полимерных компонентов которых был СЭВА-28, а вторым полимером – любой другой из исследуемых (полимер 2).

Весь техуглерод предварительно вводили во второй полимерный компонент, а затем смешивали с СЭВА-28. В результате после экстрагирования в растворе оказывался только тот техуглерод, который перешел из предварительно наполненного полимера в СЭВА-28. Концентрация техуглерода в предварительно наполненном полимере была всегда неизменной и составляла 4.8 мас. %. Оказалось, что полное экстрагирование СЭВА-28 из смеси возможно, если его концентрация составляет не менее 75 мас. %. Это, по-видимому, обусловлено тем, что лишь при такой и большей концентрации СЭВА-28 образует дисперсионную среду, а второй полимер – дисперсную фазу. При повышении содержания второго полимера образованная им фаза становится также непрерывной, что затрудняет экстрагирование СЭВА-28. Далее приведены данные для смесей с ограниченным содержанием не растворимого в хлороформе полимера (таблица).

Исследования показали, что экстрагированная фаза содержит техуглерод (таблица). Это является доказательством перераспределения техуглерода из предварительно наполненного полимера в ненаполненный. С ростом растворимости предварительно наполненного полимера в СЭВА-28 (в ряду ПЭНД, СЭВА-6, СЭВА-13, СЭВА-22) концентрация техуглерода в экстрагированной фазе увеличивается. Кроме того, доля перераспределившегося техуглерода повышается при увеличении концентрации СЭВА-28 в смеси (таблица, образцы 1 - 8). Но наиболее важно то, что удельная концентрация техуглерода в экстрагированной фазе для каждой пары полимеров мало зависит от их соотношения в смеси. Поскольку первоначальная концентрация техуглерода в предварительно наполненном полимере неизменна, такое возможно, если перераспределение техуглерода определяется растворимостью наполненного полимера в СЭВА-28. Это согласуется с правилом, что состав существующих фаз не за-

Содержание техуглерода в экстрагированной фазе смесей СЭВА-28 с различными СЭВА и ПЭНД

Образец, №	Состав смеси, мас. %			Содержание техуглерода в 15 мл раствора, мг	Удельная концентрация техуглерода в экстрагированной фазе, %	Доля перераспределившегося техуглерода, %	Расчетная растворимость полимера 2 в СЭВА-28, %				
	СЭВА-28	полимер 2 (СЭВА или ПЭ)									
		%	содержание ВА в СЭВА, %								
1	79.2	19.8	22.5	1.0	0.52	1.3	100	19.8			
2	79.2	19.8	13.5	1.0	0.334	0.83	66.8	14.3			
3	79.2	19.8	6	1.0	0.134	0.33	26.8	6.3			
4	79.2	19.8	0	1.0	0.015	0.03	3.0	0.75			
5	74	24.7	22.5	1.24	0.632	1.68	100	24.7			
6	74	24.7	13.5	1.24	0.293	0.78	47.2	13.6			
7	74	24.7	6	1.24	0.12	0.32	21.27	6.7			
8	74	24.7	0	1.24	0.008	0.02	1.3	1			
9	69.2	29.7	22.5	1.0	0.133	0.38	26.6	29.7			

висит от соотношения полимеров, а определяется их взаиморастворимостью. Расхождение, на первый взгляд, экспериментальных данных для смеси СЭВА-22 с СЭВА-28 с приведенными выше рассуждениями (таблица, образцы 1, 5, рассчитанное для них количество перераспределившегося техуглерода равно 100 мас.%) связано с тем, что упомянутые образцы полностью без остатка растворились в хлороформе. Однако СЭВА-28 в хлороформе нерастворим, а лишь сильно набухает. По-видимому, добавляемые количества СЭВА-22 полностью растворимы в СЭВА-28 и СЭВА-22 не образует в смеси отдельную фазу, а образующаяся гомогенная смесь полимеров растворима в хлороформе. Увеличение содержания СЭВА-22 в смеси до 30 мас.% приводит к образованию после экстрагирования в хлороформе нерастворимого остатка и резкому снижению доли перераспределившегося техуглерода (таблица, образец 9). Но значение количества перераспределившегося техуглерода явно занижено из-за недостаточного экстрагирования СЭВА-22 из смеси.

Если техуглерод был предварительно введен в один из полимерных компонентов смеси, то можно представить следующий механизм перераспределения его во второй полимер в процессе их смешения. Определенная доля предварительно наполненного полимера растворяется в ненаполненном полимере, в результате вместе с макромолекулами наполненного полимера происходит перенос адсорбционно связанных с ним частиц техуглерода в ненаполненный полимер. В результате некоторая часть техуглерода оказывается в фазе, состоящей преимущественно из ранее ненаполненного полимера. Одновременно растворение части ненаполненного полимера в наполненном понижает концентрацию техуглерода в образующейся фазе наполненного полимера. Следовательно,

концентрация техуглерода в ней становится ниже, чем в исходной маточной смеси. С увеличением взаиморастворимости полимеров концентрации техуглерода в полимерных фазах сближаются.

На основании имеющихся данных можно рассчитать растворимость исследуемых полимеров в СЭВА-28 при условиях смешения (160°C), но только приблизительно, без учета растворимости

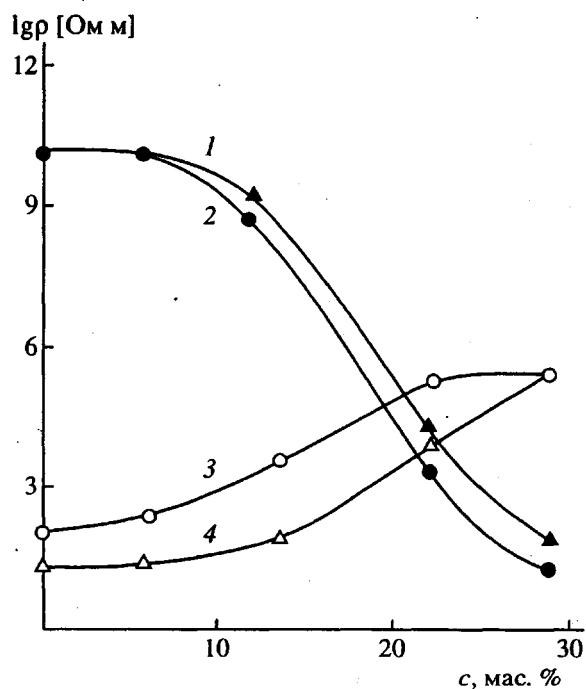


Рис. 3. Зависимость ρ смесей ПЭНД : СЭВА = 1 : 2 (1, 2) и СЭВА-28 : СЭВА = 2 : 1 (3, 4) от концентрации с ВА в СЭВА. Техуглерод предварительно введен в ПЭНД (1), СЭВА (2, 3) и СЭВА-28 (4). Содержание техуглерода 10 мас. %.

СЭВА-28 во втором полимере (таблица). Как видно, полученные результаты не противоречат имеющимся литературным данным [8].

Известно, что композиции на основе гетерогенных смесей полимеров обладают высокой электропроводностью, чем на основе индивидуальных полимеров, при равном содержании техуглерода [2, 4, 9]. Такой эффект объясняют различными причинами, в частности локализацией техуглерода вдоль границы раздела полимерных фаз [4] и концентрацией техуглерода в одной из полимерных фаз [9]. Последняя причина очевидна и не вызывает сомнений. Так, если весь техуглерод сконцентрирован в фазе одного полимера смеси, то его удельная концентрация в этой фазе оказывается существенно выше его средней концентрации в смеси. В результате между частицами техуглерода образуется большее число контактов и электропроводность смеси возрастает. Следовательно, чем равномернее распределен техуглерод между полимерными фазами смеси, тем ниже ее электропроводность.

Исходя из изложенных позиций, следует ожидать, что композиции на основе исследуемых полимеров должны иметь более высокую электропроводность, чем композиции на основе отдельно взятых ПЭ и СЭВА. При этом, чем выше взаиморастворимость полимеров, тем ниже должна

быть электропроводность композиции. Именно это и наблюдается на практике. Так, ρ композиции тем выше, чем больше растворимость полимеров друг в друге, независимо от того, в какой полимер смеси был предварительно введен техуглерод (рис. 3). Аналогичные зависимости, но с несколько пониженным абсолютным значением ρ, наблюдаются для расплавов этих смесей при 160°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Hess W.M., Wiedenhaefer J. // Rubber World. 1982. V. 186. № 6. P. 9.
3. Hess W.M., Scott C.E., Callan J.E. // Rubber. Chem. Technol. 1967. V. 40. № 2. P. 371.
4. Gubbel F., Jerome R., Teyssie P.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1972.
5. Sircar A.K., Lamond T.G. // Rubber. Chem. Technol. 1973. V. 46. № 1. P. 178.
6. Marsh P.A., Mullens I.J., Price L.D. // Rubber. Chem. Technol. 1970. V. 43. № 2. P. 400.
7. Callan J.E., Hess W.M., Scott C.E. // Rubber. Chem. Technol. 1971. V. 44. № 3. P. 814.
8. Дружь Н.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 101.
9. Павлов В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Михайлова Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 5. С. 84.

Distribution of Carbon Black in Polyethylene Blends with Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers

A. E. Zaikin, V. A. Nigmatullin, and V. P. Arkhireev

Kazan' State Technological University
ul. K. Markska 68, Kazan', 420015 Russia

Abstract – The distribution of carbon black between the phases of heterogeneous blends of ethylene-vinyl acetate copolymers with one another and with polyethylene was studied. In the course of mixing, a fraction of carbon black is partially transferred from the phase premixed with carbon to another, unfilled phase. The redistribution of carbon black is related to and quantitatively controlled by partial mutual solubility of the polymers. With an increase in mutual solubility of the polymers, the distribution of carbon black in the mixture becomes more uniform; this, in effect, reduces the electrical conductivity of the composite.