

УДК 541.64:537.3

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

© 1999 г. А. Е. Заикин, Р. Ю. Миндубаев, В. П. Архиреев

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 20.01.98 г.

Принята в печать 27.07.98 г.

Изучена морфология и электропроводность ряда наполненных техническим углеродом смесей ПЭ с эластомерами. Для всех исследованных гетерогенных смесей полимеров при определенных условиях наблюдали эффект сверхаддитивной электропроводности. Если концентрация технического углерода в каждой фазе смеси ниже критической, эффект обусловлен перераспределением части технического углерода на границу раздела полимерных фаз. При концентрации технического углерода в одной из фаз смеси выше критической эффект в значительной степени, а в отсутствие упомянутого перераспределения полностью объясняется локализацией технического углерода в одной из полимерных фаз смеси.

Явление сверхаддитивной электропроводности гетерогенных смесей полимеров, наполненных техническим углеродом (ТУ), имеет практическое значение [1, 2]. Однако это явление сравнительно мало исследовано. Имеющиеся экспериментальные данные далеко неоднозначны, а объяснения как наличия, так и отсутствия указанного явления весьма противоречивы [1–6]. Одни исследователи [4–6] считают, что оно обусловлено локализацией основной части или всего ТУ в одной из полимерных фаз смеси. Другие [1–3] сверхаддитивную электропроводность объясняют исключительно локализацией ТУ на границе раздела полимерных фаз. Различны и требования, предъявляемые к условиям достижения данного эффекта [1–6].

Имеющиеся противоречия не позволяют целенаправленно и обоснованно использовать указанное явление при разработке электропроводящих полимерных материалов и достигать максимально возможной электропроводности. Поэтому представляло интерес изучить причины и условия повышенной электропроводности гетерогенных смесей полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили наполненные ТУ смеси ПЭВД с рядом эластомеров.

Использовали: ПЭ марки 10803-020, характеризующийся  $M = 3.55 \times 10^4$  показателем текучести расплава  $2.1 \text{ г}/10 \text{ мин}$  (463 К, нагрузка  $2.16 \text{ кГ}$ ); плотностью  $d = 0.922 \text{ г}/\text{см}^3$ , удельным объемным электросопротивлением  $\rho = 1 \times 10^{17} \text{ Ом см}$ ; полизобутилен марки П = 118 с  $M = 1.2 \times 10^5$ ,  $d = 0.91 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho = 2 \times 10^{16} \text{ Ом см}$ , вязкостью  $\eta = 11.3 \text{ кПа с}$  (413 К,

$15 \text{ с}^{-1}$ ); СКН марки СКН-40, содержащий 39% акрилонитрильных групп, характеризующийся  $M = 2.2 \times 10^5$ ,  $d = 0.986 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho = 3 \times 10^9 \text{ Ом см}$ ; НК с  $M = 1.4 \times 10^6$ ,  $d = 0.91 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho = 8 \times 10^{15} \text{ Ом см}$ ; ПУ на основе полиокситетраэтиленгликоля 1000, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола, характеризующийся  $M = 3.5 \times 10^4$ ,  $d = 1.21 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $\rho = 8 \times 10^{10} \text{ Ом см}$ ,  $\eta = 3.5 \text{ кПа с}$  (413 К,  $15 \text{ с}^{-1}$ ). Кроме того, в качестве полимерного компонента смесей использовали порошок сшитого радиационно-химическим способом ПЭВД с размером частиц менее 0.063 мм. Доза облучения при сшивании порошка составляла 1 МГр, содержание гель-фракции в ПЭ 95% (*o*-ксилол, 393 К),  $\rho = 4 \times 10^{13} \text{ Ом см}$ .

В качестве электропроводящего наполнителя использовали ТУ марки П-267, который характеризуется удельной адсорбционной поверхностью  $225 \pm 25 \text{ м}^2/\text{г}$ , средним размером первичных агрегатов 28 нм и их плотностью  $1.85 \text{ г}/\text{см}^3$ , а также  $\rho = 0.15 \text{ Ом см}$  (при уплотнении порошка до  $0.5 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Смешение полимеров с наполнителем и друг с другом осуществляли на лабораторных вальцах при  $418 \pm 5 \text{ К}$ . Смешение вели в две стадии. Предварительно весь ТУ смешивали с одним из полимеров, а затем добавляли второй полимер. Время смешения на каждой стадии составляло 5 мин.

Образцы для измерения  $\rho$  готовили прессованием при 443 К и выдержке под давлением 30 МПа в течение  $300 \pm 5 \text{ с}$ . Величину  $\rho$  определяли при 293 К потенциометрическим методом по ГОСТу 20214-74 (ISO 1853-75), а при  $\rho > 1 \times 10^8 \text{ Ом см}$  – по ГОСТу 6433.2-71 (ISO 2878-78) при помощи термоамперметра Е6-13А.

Распределение ТУ в смесях изучали как при помощи оптического микроскопа МБИ-9 в проходящем свете на тонких срезах образцов по описанной ранее методике [6], так и с помощью электронного микроскопа "Tesla WS-500". Препарирование образцов для электронной микроскопии и наблюдение полученных реплик проводили по известной методике [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение ТУ между фазами гетерогенных смесей полимеров неравномерно и сложным образом зависит от целого ряда факторов [8–10]. В таких условиях анализировать причины повышенной электропроводности смесей крайне сложно.

Однако ТУ можно практически полностью локализовать в одной из фаз, если его предварительно смешать с любым из полимерных компонентов смеси [8–11]. Поэтому смеси получали используя единожды приготовленный концентрат ТУ в одном полимере, добавляя к нему различные количества второго полимера. Такой способ приготовления смеси выглядит как разбавление концентрата ТУ в одном полимере вторым полимером.

Понятно, что при увеличении содержания второго полимера концентрация ТУ в смеси уменьшается. Естественно ожидать, что при этом  $\rho$  полимерной композиции будет повышаться [12]. Однако полученные зависимости показывают, что это не всегда так (рис. 1 и 2, таблица).

Экспериментальные данные позволяют констатировать, что все исследуемые системы на основе смеси двух различных полимеров, при определенных концентрациях ТУ и соотношении полимеров, обладают во много раз более высокой электропроводностью, чем системы на основе одного полимера. Так, если при разбавлении ПЭ, содержащего 8 об. % ТУ, таким же ПЭ система становится диэлектриком уже при содержании в ней менее 6.2 об. % ТУ, то при разбавлении того же концентрата (ПЭ + 8% ТУ) любым из выбранных эластомеров электропроводность сохраняется даже при содержании в смеси 3.2 об. % ТУ (рис. 1). Аналогичные закономерности характерны и для систем, полученных путем разбавления концентратов ТУ в эластомерах ПЭ (таблица). Наблюдаются эффект сверхаддитивной электропроводности смесей полимеров.

Однако в зависимости от природы используемого эластомера и концентрации ТУ величина эффекта различна (рис. 1, 2). При уменьшении концентрации ТУ в предварительно наполненном полимере эффект сверхаддитивной электропроводности для таких смесей, как ПЭ + ПИБ, ПЭ + НК, исчезает (рис. 2), а для систем (ПЭ + ТУ) + ПУ и (ПЭ + ТУ) + СКН становится более заметным (заключение компонентов в скобки означает их предварительное смешение).

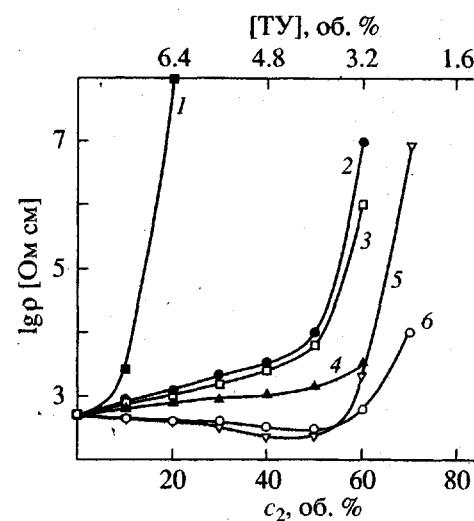


Рис. 1. Изменение  $\rho$  смеси на основе ПЭ + 8 об. % ТУ в зависимости от содержания  $c_2$  в ней второго компонента – ПЭ (1), ПИБ (2), НК (3), порошка спеченного ПЭ (4), ПУ (5) и СКН (6).

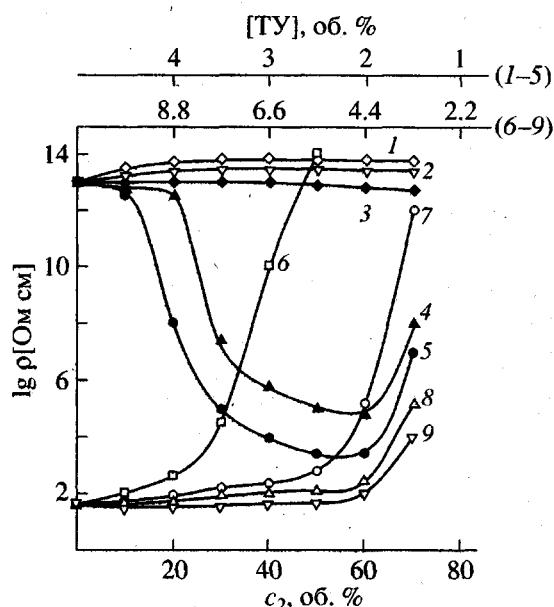


Рис. 2. Изменение  $\rho$  системы ПЭ + 5 об. % ТУ (1–5) и системы ПЭ + 11 об. % ТУ (6–9) при добавлении к ним второго компонента – ПЭ (1, 6), ПИБ (2, 7), порошка спеченного ПЭ (3, 8), СКН (4), ПУ (5, 9).

Так, значения  $\rho$  систем (ПИБ + ТУ) + ПЭ, (ПУ + ТУ) + ПЭ значительно ниже, чем  $\rho$  ПИБ или ПУ при соответствующем содержании в них ТУ, но несколько выше, чем  $\rho$  систем (ПИБ + ТУ) + + спеченный ПЭ и (ПУ + ТУ) + спеченный ПЭ. При локальной концентрации ТУ в фазе ПИБ или ПУ немного ниже критической, которая для ПИБ

Электросопротивление систем на основе смесей полимеров (содержание ПЭ 50 об. %)

Система	Концентрация ТУ, об. %		$\lg \rho$ , Ом см
	в первом полимере	в смеси	
(ПИБ + ТУ) + сшитый ПЭ	15	7.5	4.68
(ПИБ + ТУ) + ПЭ	15	7.5	5.1
ПИБ + ТУ	7.5	7.5	13.2
ПИБ + ТУ	15	15	4.1
(ПИБ + ТУ) + ПЭ	11	5.5	14.1
ПИБ + ТУ	11	11	13.1
(ПИБ + ТУ) + сшитый ПЭ	15	7.5	2.58
(ПУ + ТУ) + ПЭ	15	7.5	3.2
ПУ + ТУ	7.5	7.5	10.5
ПУ + ТУ	15	15	2.1
(ПУ + ТУ) + ПЭ	9	4.5	10.9
ПУ + ТУ	9	9	10.1

равна 12 об. %, а для ПУ 10–10.5 об. %, эффект сверхаддитивной электропроводности не наблюдается.

Необходимо отметить, что электропроводность используемых исходных полимеров несопоставима с электропроводностью смесей с ТУ и поэтому не могут существенным образом влиять на их  $\rho$ .

Для выяснения причин наблюдаемых закономерностей были изучены морфология смесей и распределение в них ТУ.

Как и следовало ожидать, все исследуемые системы на основе смесей полимеров гетерогенны, и распределение ТУ в них неравномерно (рис. 3). На снимках системы (ПЭ + ТУ) + сшитый ПЭ (рис. 3а) наблюдаются прозрачные частицы сшитого ПЭ, окруженные ПЭ с равномерно распределенным в нем ТУ.

ТУ в смесях (ПЭ + ТУ) + СКН и (ПЭ + ТУ) + ПУ практически полностью находится в фазе одного из полимеров. Кроме того, в этих смесях наблюдается локализация небольшой части ТУ на границе раздела полимерных фаз (рис. 3б, 3в), благодаря чему эта граница четко видна. ТУ в смеси (ПУ + ТУ) + ПЭ полностью сконцентрирован в фазе одного из полимеров, и локализация его на границе фаз отсутствует (снимок не приводится).

Для систем (ПЭ + ТУ) + ПИБ и (ПЭ + ТУ) + НК распределение ТУ на оптических микроснимках (рис. 3г) кажется сравнительно равномерным. Это обусловлено малым размером полимерных зон (0.5–1 мкм) и менее четким контрастом между ними из-за отсутствия локализации ТУ на межфазной границе. Однако на электронных микро-

снимках указанных систем четко видно неравномерное распределение ТУ между полимерными фазами (рис. 3д, 3е). Аналогичное распределение ТУ характерно и для системы (ПИБ + ТУ) + ПЭ (снимки не приводятся).

Проанализируем сначала несколько упрощенную систему (ПЭ + 8 об. % ТУ) + сшитый ПЭ (рис. 1). ТУ в данной смеси полностью локализован в фазе линейного ПЭ и не может находиться в частицах сшитого ПЭ. Поэтому при любом содержании сшитого ПЭ концентрация ТУ в фазе ПЭ неизменна и равна 8 об. %, что выше критической концентрации ТУ в ПЭ. Фаза (ПЭ + ТУ) обладает довольно высокой электропроводностью. В результате протекание электрических зарядов происходит по непрерывной фазе (ПЭ + ТУ), порог перколяции для которой наступает (рис. 1) при ее содержании в смеси ~30 об. %.

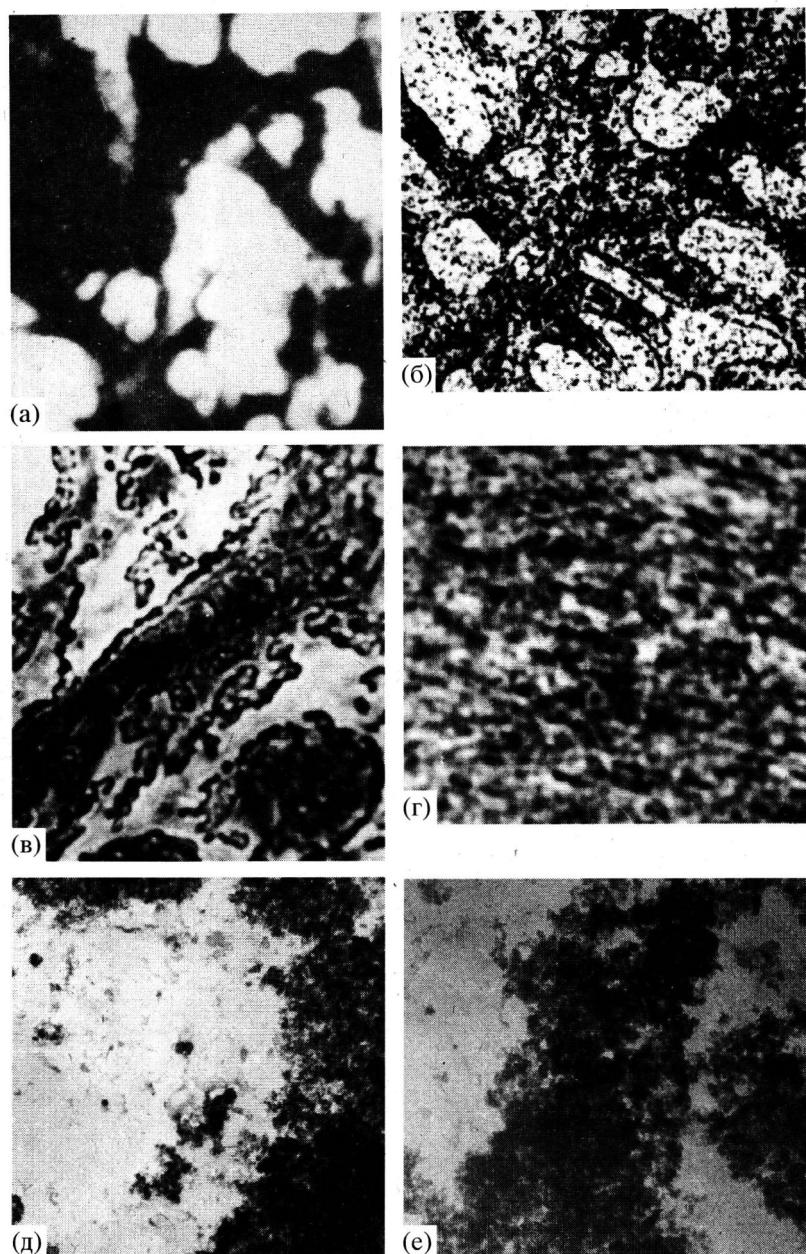
Благодаря локализации всего ТУ в фазе линейного ПЭ рассматриваемая смесь обладает более высокой электропроводностью, чем система (ПЭ + ТУ) + ПЭ с равномерно распределенным ТУ.

Аналогичный характер распределения ТУ наблюдается и в системах (ПЭ + ТУ) + ПИБ, (ПЭ + ТУ) + НК, (ПИБ + ТУ) + ПЭ и (ПУ + ТУ) + ПЭ. Поэтому наиболее вероятно, что причиной повышенной электропроводности данных смесей также является наблюдаемая локализация ТУ в фазе одного из полимерных компонентов (рис. 3). Других очевидных причин сверхаддитивной электропроводности смесей нет. Такой причиной могло бы стать перераспределение небольшой части ТУ на границу раздела между полимерными фазами. Но соответствующего перераспределения в этих системах не наблюдается (рис. 3).

Однако при таком объяснении непонятно, почему разбавление концентратов ТУ в ПЭ, ПИБ, НК или в ПУ частицами сшитого ПЭ вызывает меньший рост  $\rho$ , чем разбавление их линейным полимером (рис. 1 и 2, таблица).

Одной из причин может являться различие в степени непрерывности электропроводящей фазы в сравниваемых смесях. Так, если в смесях с сшитым ПЭ фаза наполненного ТУ полимера всегда является дисперсионной средой, то в смеси двух линейных полимеров оба компонента могут образовать непрерывные фазы при их содержании от 30 до 70 об. % и даже в более широких интервалах [9].

В результате этого в смеси появляются полуизолированные и изолированные (окклюдируемые) вторым полимером участки электропроводящей фазы, которые не участвуют в переносе зарядов, что ведет к увеличению электросопротивления системы. С повышением содержания второго полимера доля таких участков увеличивается, и различие величин  $\rho$  сравниваемых систем растет. В связи с этим концентрационный



**Рис. 3.** Картина распределения ТУ в системах (ПЭ + ТУ) + сшитый ПЭ (а), (ПЭ + ТУ) + ПУ (б), (ПЭ + ТУ) + СКН (в), (ПЭ + ТУ) + ПИБ (г, д), (ПЭ + ТУ) + НК (е), полученная при помощи оптической (а–г) и электронной (д, е) микроскопии.  $\times 330$  (а), 1000 (б–г) и 10000 (д, е).

предел переколяции фазы (ПЭ + ТУ) в смесях с ПИБ или НК выше, чем в смеси с сшитым ПЭ и составляет ~40 об. % (рис. 1 и 2).

Другой причиной повышенного электросопротивления систем (ПЭ + ТУ) + ПИБ, (ПЭ + ТУ) + НК, (ПИБ + ТУ) + ПЭ и (ПУ + ТУ) + ПЭ по сравнению с системами, содержащими сшитый ПЭ, может быть переход небольших количеств ТУ из предварительно наполненного полимера в фазу второго полимера в процессе смешения [10, 11]. Такой переход ТУ в твердые частицы

сшитого ПЭ невозможен, а в фазу линейного полимера не исключен.

Рассмотрим теперь системы (ПЭ + ТУ) + ПУ и (ПЭ + ТУ) + СКН. Они отличаются тем, что их электропроводность выше, чем у смесей с ПИБ и НК, и даже выше, чем у смеси с сшитым ПЭ (рис. 1 и 2). Следовательно, их сверхаддитивная электропроводность не может быть объяснена только лишь локализацией ТУ в фазе ПЭ. Но в указанных смесях наблюдается локализация небольшой части ТУ на границе раздела полимерных фаз

(рис. 2б, 2в). Это может являться дополнительной причиной их повышенной электропроводности.

Другие причины более высокой электропроводности данных систем маловероятны. Можно предположить, что это вызвано более крупным размером полимерных зон в смесях с ПУ и СКН, чем в системах с ПИБ и НК. Но помимо того, что такое предположение лишено логического обоснования, оно еще противоречит некоторым фактам. Так, система (ПЭ + ТУ) + сшитый ПЭ имеет еще более крупный размер полимерных зон, но обладает меньшей электропроводностью.

Фазовая морфология смесей (ПЭ + ТУ) + ПУ и (ПЭ + ТУ) + СКН гораздо ближе к морфологии смесей (ПЭ + ТУ) + ПИБ или (ПЭ + ТУ) + НК, чем к морфологии смеси (ПЭ + ТУ) + сшитый ПЭ. Следовательно, в отсутствие локализации ТУ на межфазной границе значения  $\rho$  систем (ПЭ + ТУ) + + ПУ, (ПЭ + ТУ) + СКН должны быть близки к значениям  $\rho$  систем (ПЭ + ТУ) + ПИБ или (ПЭ + ТУ) + НК. Из этого следует, что снижение  $\rho$  от значений, характерных для системы (ПЭ + + ТУ) + ПЭ, до значений, которые имеют системы (ПЭ + ТУ) + ПИБ и (ПЭ + ТУ) + НК, обусловлено локализацией ТУ в фазе ПЭ. Дальнейшее снижение  $\rho$  до значений, характерных для систем (ПЭ + ТУ) + ПУ и (ПЭ + ТУ) + СКН, обусловлено дополнительной локализацией ТУ на границе раздела полимерных фаз.

Последний вывод позволяет оценить вклад каждого из видов локализации ТУ в общее снижение  $\rho$  систем.

При концентрации ТУ в фазе ПЭ 8 об. % вклад, вносимый в снижение  $\rho$  перераспределением ТУ на границу фаз, невелик по сравнению с вкладом, вносимым локализацией ТУ в фазе ПЭ (рис. 1).

Повышение локальной концентрации ТУ в ПЭ до 11 об. % (рис. 2, кривые 6–9) дополнительно уменьшает долю вклада, вносимую в снижение  $\rho$  перераспределением ТУ на границу полимеров.

Однако если концентрация ТУ в фазе ПЭ немного ниже критической (5 об. %) (рис. 2, кривые 1–5), то эффект повышенной электропроводности имеет место только для смесей (ПЭ + ТУ) + + ПУ и (ПЭ + ТУ) + СКН, в которых наблюдается перераспределение части ТУ на межфазную границу. Для всех прочих систем, если концентрация ТУ в наполненной фазе меньше критической, то эффект повышенной электропроводности не наблюдается (рис. 1, 2, таблица). Следовательно, весь эффект снижения  $\rho$  смесей при этой концентрации обусловлен исключительно перераспределением части ТУ на границу раздела полимерных фаз.

Фаза наполненного полимера (при концентрации в ней ТУ ниже критической) является диэлектриком и не может сообщать электропроводя-

щие свойства всей смеси. В этих условиях весь эффект сверхаддитивного снижения  $\rho$ , если таковой имеется, может быть вызван только перераспределением части ТУ на границу фаз, где его концентрация, по-видимому, несколько превышает критическую.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект сверхаддитивной электропроводности наполненных ТУ гетерогенных смесей полимеров может быть обусловлен как локализацией ТУ в фазе одного из полимерных компонентов, так и локализацией части ТУ на границе раздела полимерных фаз.

В то время как локализация ТУ в одной из фаз гетерогенной смеси полимеров практически неизбежна [8–11] даже при введении ТУ в заранее приготовленную смесь полимеров, перераспределение ТУ на границу раздела полимерных фаз [1, 8] – явление сравнительно редкое и мало исследованное.

Это означает, что для большинства гетерогенных смесей эффект сверхаддитивной электропроводности обусловлен локализацией ТУ в фазе одного из ее полимерных компонентов. Для достижения этого эффекта необходимо, чтобы наполненная полимерная фаза образовывала дисперсионную среду, и локальная концентрация ТУ в ней была выше критической.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sircar A.K. // Rubber Chem. Technol. 1981. V. 54. № 4. P. 820.
2. Gubbels F., Jerome R., Teyssie Ph. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1972.
3. Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева Н.А., Лебедев Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1483.
4. Sumita M., Sakota K., Hayakawa Y., Asai S., Miyasaka K., Tanemuro M. // Colloid. Polym. Sci. 1992. V. 270. № 2. P. 134.
5. Павлин В.Г., Заикин А.Е., Кузнецова Е.В., Михайлова Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 5. С. 84.
6. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1920.
7. Лебедев Е.В., Липатов Ю.С., Безрук Л.И. // Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975. С. 3.
8. Marsh P.A., Voet A., Price L.D., Mullens J.S. // Rubber Chem. Technol. 1968. V. 41. № 2. P. 344.
9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
10. Hess W.M., Wiedenhafer J. // Rubber World. 1982. № 6. P. 15.

11. Callan J.E., Hess W.M., Scott C.E. // Rubber Chem. Technol. 1971. V. 44. № 3. P. 814.
12. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. С. 87.

## Electric Conductivity of Heterogeneous Polymer Blends Filled with Carbon Black

A. E. Zaikin, R. Yu. Mindubaev, and V. P. Arkhireev

Kazan State Technological University,  
ul. Karla Marksа 68, Kazan, 420015, Tatarstan, Russia

**Abstract**—The electric conductivity and morphology of a series of polyethylene blends with elastomers filled with carbon black were studied. For all the heterogeneous blends investigated the phenomenon of superadditive electric conductivity was observed under certain conditions. If the concentration of carbon black in each phase is lower than the critical value, this phenomenon is caused by a partial transfer of carbon black to the polymer interfaces. When the carbon black concentration in one of the blend phases is above the critical value, the observed phenomenon is explained to a marked extent by the localization of carbon black in one of the polymer blend phases, while the absence of the above-mentioned transfer is completely related to this process.