

УДК 541.64:546.26

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ПОЛИМЕРНЫХ ФАЗ

© 2007 г. А. Е. Заикин*, Е. А. Жаринова**, Р. С. Бикмуллин*

*Общество с ограниченной ответственностью "ХайТек Консалтинг"
420087 Казань, ул. Родины, 7

**Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 18.05.2006 г.
Принята в печать 25.09.2006 г.

Установлены термодинамические и кинетические причины локализации частиц технического углерода на межфазной границе в смесях полимеров. Выявлены существенные различия в условиях локализации частиц на границе двух высокомолекулярных и двух низкомолекулярных жидкостей, проявляющиеся в определяющем влиянии на локализацию последовательности смешения наполнителя с полимерными компонентами смеси. Это обусловлено неравновесным положением частиц технического углерода на межфазной границе, вызванным в основном высокой энергией десорбции макромолекул с твердой поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Локализация технического углерода (ТУ) на границе раздела полимерных фаз в гетерогенных смесях полимеров вызывает интерес как способ повышения электропроводности полимерных материалов [1–12] и улучшения механических свойств смесей полимеров с низкой межфазной адгезией [13–15]. Работ, посвященных изучению причин этого явления, мало.

Sircar с соавторами [2] исследовали большой ряд наполненных ТУ резин на основе бинарных смесей эластомеров. Они обнаружили, что электропроводность смесей хлорбутилкаучука (ХБК) с бутадиен-нитрильным каучуком (СКН), ХБК с полихлоропреном (ПХП), СКН с ПХП и НК с ПХП выше электропроводности отдельно взятых полимерных компонентов с аналогичным содержанием ТУ. Ссылаясь на работы Marsh [1], он объяснил повышение электропроводности локализацией ТУ на границе между полимерами. Локализация имеет место только для пар полимеров, существенно отличающихся по химическому строению. Было высказано предположение, что локализация наблюдается в тех смесях полимеров, компоненты которых имеют большую разницу в энергиях взаимодействия с ТУ. В четырех перечисленных выше смесях такая разница, по

мнению авторов, имеется, хотя ее никак не определяли. Однако Sircar не смог объяснить отсутствие локализации ТУ на границе раздела фаз для смесей ПВХ с ХБК, ПВХ с СКН и синтетический каучук этиленпропилендиеновый (СКЭПТ) с СКН, хотя, как он считал [2], эти смеси отвечают выдвинутому выше условию. Отсутствие локализации в этих парах Sircar связал с очень высокой вязкостью ПВХ и СКЭПТ.

Другой коллектив авторов [5–8] на основании измерения электропроводности и результатов электронной микроскопии смесей ПС с ПЭ, ПС со СКЭПТ и ПС с полизопреном (ПИП) выдвинул противоположную гипотезу: локализация ТУ на границе раздела между полимерными фазами имеет место только в том случае, когда полимерные компоненты смеси характеризуются низкими и приблизительно равными энергиями взаимодействия с поверхностью наполнителя. Вывод о близости энергий взаимодействия ПС и ПЭ с поверхностью ТУ был сделан на основании квантово-химических расчетов. Отсутствие локализации ТУ на границе в смеси между ПС и ПБ авторы объяснили более высоким сродством ПБ к поверхности ТУ по сравнению с ПС [8]. Однако это сродство они никак не оценивали.

Липатов с сотрудниками [3] наблюдали при помощи электронной микроскопии локализацию

E-mail: azaikin@mail.ru (Заикин Александр Евгеньевич).

Таблица 1. Характеристики используемых полимеров

Полимер	Плотность, г/см ³	Эффективная вязкость, Па с (413 К, 15 с ⁻¹)	$M \times 10^{-3}$	Примечание
ПЭВД	0.922	2900	37 (η)	ПТР 2.1 г/10 мин (463 К, 2.16 кг)
ПП	0.91	2500 (463 К)	—	ПТР 3.2 г/10 мин (503 К, 2.16 кг)
ПУ	1.21	3500	—	OH : NCO = 1.01
ПИБ	0.91	11300	118 (η)	
ПС	1.05	9800 (433 К)	190 (w)	
ПММА	1.19	11200 (433 К)	150 (η)	
СЭВА	0.950	980	15.5 (w)	Содержит 28.9 мас. % винилацетата
СКН	0.986	Муни 54 (373 К)	220 (w)	Содержит 40 мас. % акрилонитрила
ПВА	1.19	—	140 (η)	
ПДМС	0.98	—	560 (η)	
ПХП	1.22	—	170 (η)	Вязкость по Муни 62 (373 К)

Примечание. ПТР – показатель текучести расплава, η – средневязкостная ММ, w – среднемассовая ММ. ПУ на основе полиокситетраэтиленгликоля, 4,4-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола. СЭВА – сополимер этилен–виналиацетат.

ТУ на границе между фазами смеси ПЭ с сополимером формальдегида с диоксоланом, причем локализация имела место только в случае предварительного смешения ТУ с сополимером формальдегид–диоксалан. Они предположили, что наполнитель вытесняется на границу раздела полимерных фаз в процессе кристаллизации компонентов смеси.

Sumita с соавторами [9] наблюдали повышенную электропроводность смесей ПЭ с ПММА и ПП с ПММА по сравнению с отдельно взятыми полимерами при равном содержании в них ТУ. Они высказали предположение, что в смесях имеет место локализация ТУ на межфазной границе. По их мнению, условия и причины такой локализации аналогичны известным термодинамическим условиям локализации твердых частиц на границе двух жидкостей [16]:

$$-1 < (\sigma_{13} - \sigma_{23})/\sigma_{12} = \cos\theta < 1, \quad (1)$$

где σ_{13} – поверхностное натяжение на границе первой жидкости с твердой поверхностью, σ_{23} – поверхностное натяжение на границе второй жидкости с твердой поверхностью, σ_{12} – поверхностное натяжение между жидкостями, θ – угол смачивания.

Однако позже [10], прибегнув к электронной микроскопии, эти авторы пришли к выводу, что повышенная электропроводность той же смеси

связана с локализацией ТУ в одной из полимерных фаз.

Представляло интерес изучить явление локализации дисперсных частиц наполнителя на границе раздела фаз в гетерогенных смесях полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исследуемых полимеров приведена в табл. 1.

Использовали также образцы ПЭ высокого давления с другими значениями показателя текучести расплава.

Применяли печной масляный ТУ марки П267 с удельной адсорбционной поверхностью 250 м²/г, средним размером первичных агрегатов 28 нм, их плотностью 1.8 г/см³ и удельным объемным электрическим сопротивлением $\rho = 1.5 \times 10^{-3}$ Ом см (при уплотнении порошка ТУ до 0.5 г/см³). Низкомолекулярные жидкости очищали перегонкой.

Теплоту смачивания ΔH технического углерода жидкостями определяли на калориметре DAK1-1A при 298 К. ТУ предварительно сушили, запаивали под вакуумом в тонкостенную стеклянную ампулу, которую затем разбивали в среде жидкости, и определяли количество выделившегося тепла на единицу поверхности наполнителя.

Смешение полимеров с ТУ осуществляли на лабораторных вальцах в расплаве полимеров при 433 ± 5 К (для ПП при 453 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.

Полимерные образцы для измерения удельного объемного электрического сопротивления ρ готовили прессованием на гидравлическом прессе при 443 ± 3 К (для ПП при 463 К) и выдержке под давлением 30 МПа в течение 300 ± 5 с. Величину ρ при ее значении менее 1×10^6 Ом см определяли при 293 К потенциометрическим методом (ISO 1853-75) на полосках длиной 100 мм, шириной 10 мм и толщиной 1.2 мм; разность потенциалов снималась с участка 20 мм. Разброс результатов между параллельными опытами при этом составил $\pm 18\%$. При электросопротивлении полимера более 1×10^6 Ом см значение ρ находили по ISO 2878-78 на пластинах толщиной 1.2 мм и площадью 16 см². При этом электроды из нержавеющей стали припрессовывали к пластине с обеих сторон по всей площади. Измерение проводили при помощи тераомметра Е6-13А при разности потенциалов на электродах 10 В. Разброс значений ρ между параллельными опытами $\pm 31\%$.

Распределение ТУ в смесях полимеров изучали с помощью оптического микроскопа МБИ-9 в проходящем свете на тонких срезах прессованных образцов [11]. Срезы толщиной 3–5 мкм получали, используя микротом “Tesla WS-500”. Степень увеличения устанавливали масштабированием по снимкам микрометрической линейки ОМП, полученным при тех же условиях, что и снимки смесей полимеров.

Прочность связи между наполнителем и полимером определяли по приращению усилия отслаивания ΔF исследуемого полимера от частиц наполнителя, закрепленных в матрице из другого полимера – ПП, при повышении содержания наполнителя в матрице с 0 до 42 об. % [14]. Для этого ТУ смешивали с расплавом ПП, и из этой смеси прессовали пластинку. С поверхности пластинки удаляли при помощи абразива слой полимера для обнажения поверхности ТУ. Затем на пластинку наносили из раствора слой исследуемого полимера. После удаления растворителя измеряли уси-

лие отслаивания нанесенного полимера от поверхности пластины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что полимеры, наполненные ТУ, проводят электрический ток только при концентрации ТУ выше порога перколяции $\Phi_{\text{пер}}$ (табл. 2). Известно также, что в гетерогенной смеси полимеров ТУ распределяется неравномерно между полимерными фазами: ТУ почти полностью остается в фазе того полимерного компонента, с которым был смешан предварительно [1, 2, 10–12]. Если концентрация ТУ в одной из полимерных фаз смеси равна нулю или очень мала, а во второй фазе она меньше $\Phi_{\text{пер}}$, то смесь может проводить электрический ток только при условии, что часть ТУ локализована на границе фаз, его концентрация там достигла порога перколяции, и граница фаз непрерывна [12]. Это позволяет по уровню электропроводности смесей с таким содержанием и распределением ТУ судить о наличии локализации ТУ на межфазной границе.

При условии, что ТУ локализован в одной из полимерных фаз и его концентрация в данной фазе немного ниже $\Phi_{\text{пер}}$, было проанализировано большое количество бинарных смесей наполненных полимеров (табл. 2). Для локализации ТУ в одной из фаз смеси изменяли последовательность смешения ТУ с полимерами. ТУ сначала вводили в один из полимерных компонентов смеси, а только потом добавляли второй полимерный компонент.

Из табл. 2 видно, что повышенная электропроводность имеет место только для тех смесей и последовательностей смешения компонентов, для которых ТУ локализуется на границе раздела фаз (рис. 1). Локализация ТУ на границе между полимерами имеет место далеко не во всех смесях. Для подавляющего большинства смесей наличие или отсутствие локализации зависит от последовательности смешения компонентов.

Все смеси, приведенные в табл. 2, по наличию эффекта сверхаддитивной электропроводности и влиянию на нее последовательности смешения компонентов можно разделить на три группы.

К первой группе относятся смеси, для которых эффект сверхаддитивной электропроводности

Таблица 2. Электропроводность систем (П 1 + ТУ) + П 2

Фаза П 1 + ТУ (50 об. %)	Фаза П 2 (50 об. %)	$\Phi_{\text{пер}}$ ТУ для П 1, об. %	Содержание ТУ в фазе П 1, об. %	ρ фазы П 1 + ТУ, Ом см	ρ фазы П 2, Ом см	ρ смеси, Ом см
Смеси, в которых локализация ТУ на границе фаз имеет место только из одной из фаз						
ПЭ + ТУ	ПУ	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	3×10^{10}	1.3×10^4
ПУ + ТУ	ПЭ	10	8.5	7×10^7	$>1 \times 10^{12}$	9×10^8
ПЭ + ТУ	СКН	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	3×10^9	5.9×10^4
СКН + ТУ	ПЭ	16.5	15.5	4×10^7	$>1 \times 10^{12}$	2×10^9
ПЭ + ТУ	ПХП	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	3×10^{10}	2×10^4
ПХП + ТУ	ПЭ	18	16	3×10^8	$>1 \times 10^{12}$	1×10^{11}
ПС + ТУ	ПММА	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	3.21×10^3
ПММА + ТУ	ПС	15.5	14	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
СЭВА + ТУ	ПС	5	2.7	1.5×10^{11}	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПС + ТУ	СЭВА	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	7×10^{11}	7.2×10^2
ПЭ + ТУ	ПДМС	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	3×10^4
ПДМС + ТУ	ПЭ	4	3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПС + ТУ	ПДМС	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	2.2×10^3
ПДМС + ТУ	ПС	4	3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПИБ + ТУ	ПДМС	8.6	6.5	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	2×10^7
ПДМС + ТУ	ПИБ	4	3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
Смеси, в которых локализация ТУ на границе фаз имеет место из обеих фаз						
ПЭ + ТУ	ПС	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	6×10^9
ПС + ТУ	ПЭ	11.5	9.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	4×10^4
ПП + ТУ	ПС	5.3	4.2	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	6.3×10^8
ПС + ТУ	ПП	4.2	3.6	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	6.9×10^3
ПЭ + ТУ	СЭВА	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	8×10^{11}	1×10^7
СЭВА + ТУ	ПЭ	5	2.7	1.5×10^{11}	$>1 \times 10^{12}$	5×10^8
Смеси, в которых локализация ТУ на границе фаз очень незначительна						
ПЭ + ТУ	ПИБ	6.8	5.3	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПИБ + ТУ	ПЭ	8.6	6.5	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПЭ + ТУ	ПП	5.9	4.8	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$
ПП + ТУ	ПЭ	5.3	4.2	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$

Примечание. П 1 – полимер 1, П 2 – полимер 2 в смеси.

характерен лишь при определенной последовательности смешения компонентов.

Вторая группа включает смеси, для которых пониженное значение ρ наблюдается при предварительном введении ТУ в любой из полимерных компонентов, но последовательность смешения компонентов оказывает очень сильное влияние на степень снижения ρ .

В третью группу входят смеси, не обладающие электропроводящими свойствами ни при одной из двух последовательностей смешения компонентов.

Логично предположить, что процесс локализации частиц твердого наполнителя на границе между полимерами, как и между низкомолекулярными фазами, полностью определяется термодинамикой конкурентного смачивания твердой частицы этими фазами, как и предполагал Sumita [9].

Явление локализации твердых частиц между низкомолекулярными фазами достаточно хорошо изучено, например, при стабилизации эмульсий высокодисперсными порошками (бентонитовыми глинами, кремнеземами) или при флотации порошков (на границе вода–воздух, масло–вода) [16].

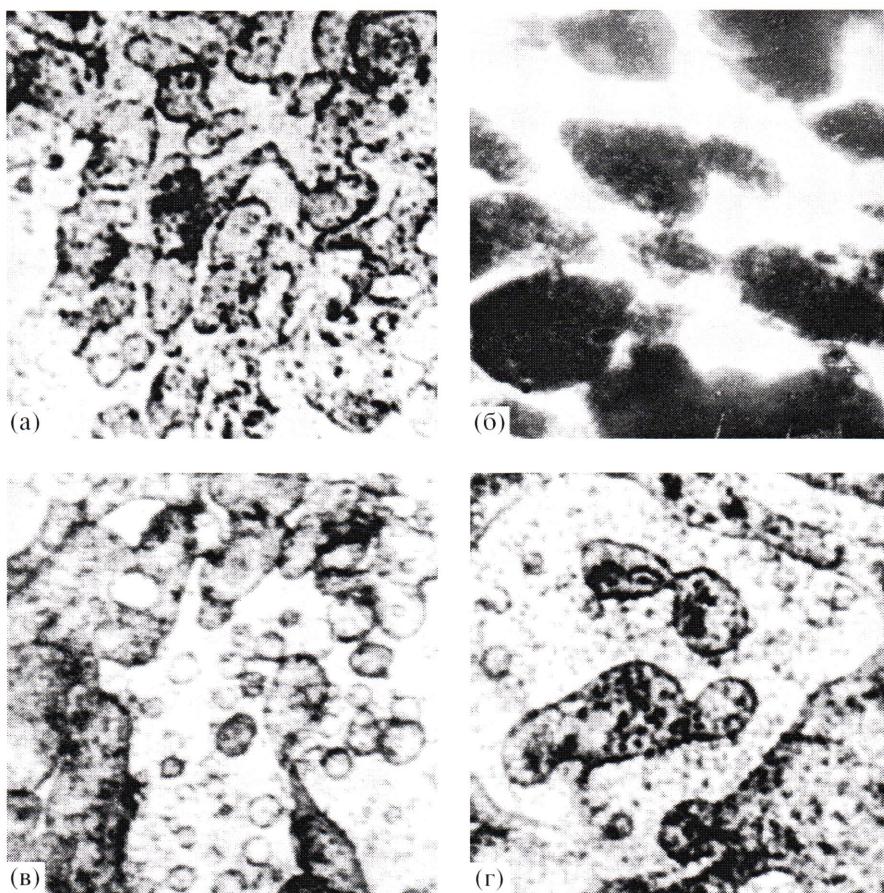


Рис. 1. Распределение ТУ в смесях (ПЭ + ТУ) + ПУ (а), (ПУ + ТУ) + ПЭ (б), (ПС + ТУ) + ПЭ (в), (ПЭ + ТУ) + ПДМС (г). Увеличение 1200. Здесь и на рис. 4 и 5 взятие компонентов в скобки означает их предварительное смешение.

Термодинамические условия (1) локализации твердых высокодисперсных частиц между низкомолекулярными фазами (рис. 2) вытекают из закона Юнга [16]. Полимеры при смешении и прессовании тоже являются высоковязкими жидкостями, следовательно, это правило должно быть применимо и к ним.

Из приведенных условий $-1 < \cos \theta < 1$ ($0^\circ < \theta < 360^\circ$) следует, что такая локализация термодинамически выгодна при любом угле смачивания твердой поверхности жидкими фазами, кроме значения угла θ , равного нулю (рис. 2). Значит, в подавляющем большинстве случаев наполнитель должен локализоваться на границе раздела фаз.

Выполнимость условия (1) для смесей полимеров трудно проверить, поскольку отсутствуют данные о межфазном натяжении на границе наполнитель–полимер. Но имеется экспериментальный факт, который даже на качественном

уровне не согласуется с данным условием – это наличие зависимости локализации ТУ на границе от последовательности смешения компонентов. При выполнении условия (1) локализация твердых частиц на границе должна наблюдаться независимо от порядка смешения компонентов. Из-

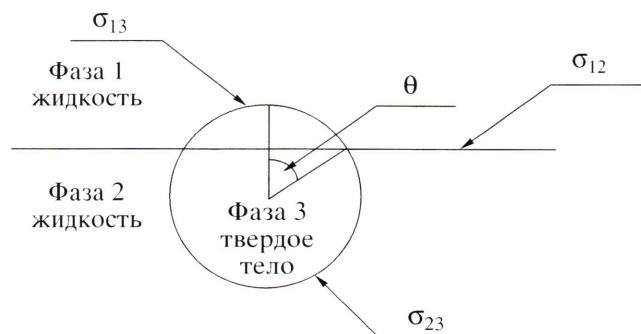


Рис. 2. Схематическое представление твердой частицы сферической формы на границе раздела двух жидкостей.

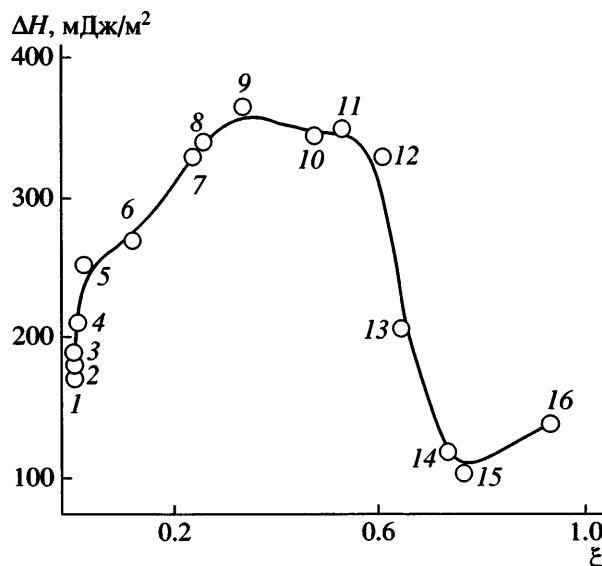


Рис. 3. Зависимость теплоты смачивания ТУ марки П267 жидкостями от их полярности: 1 – четыреххлористый углерод, 2 – н-гексан, 3 – 2,2,4-триметилпентан, 4 – этилбензол, 5 – толуол, 6 – 1-хлорбутан, 7 – ММА, 8 – ТГФ, 9 – этилацетат, 10 – гексанол-1, 11 – ДМФА, 12 – акетонитрил, 13 – этанол, 14 – этиленгликоль, 15 – глицерин, 16 – вода.

вестно, что локализация ТУ на границе двух низкомолекулярных жидкостей не зависит от последовательности смешения компонентов [16].

Справедливость условия (1) не вызывает сомнения лишь в том случае, когда частица наполнителя занимает на границе наиболее выгодное термодинамическое положение (рис. 2), т.е. когда в системе имеет место термодинамическое равновесие. Равновесное положение частицы (рис. 2) не зависит от того, из какой фазы частица перераспределилась на границу между полимерами. Влияние последовательности смешения на положение частицы на границе свидетельствует о том, что в исследуемых полимерных системах и при используемых режимах приготовления образцов (смешение и прессование) термодинамически равновесного расположения частицы на границе не достигается. Такая ситуация весьма характерна для высокомолекулярных систем вследствие их очень высокой вязкости.

Следует отметить, что в большинстве цитируемых выше работ [2, 4, 5–10] ТУ вводили в готовую смесь полимеров, и вопрос о влиянии последовательности смешения наполнителя с полимер-

ными компонентами на его локализацию на границе фаз никак не затрагивался.

Для выявления особенностей локализации ТУ на межфазной границе в смесях полимеров очевидна необходимость определения энергии адсорбционного взаимодействия полимеров с поверхностью ТУ (энергии адгезии полимер–наполнитель). Однако простых и достоверных методов оценки эффективности взаимодействия полимеров с поверхностью высокодисперсных порошков не разработано. Вместе с тем понятно, что энергия адсорбционного взаимодействия низкомолекулярных аналогов полимеров с твердой поверхностью, зависящая от поверхностной энергии твердого тела и химической природы адсорбента, сопоставима с энергией взаимодействия, характерной для полимеров [18, 19]. Это позволяет по энергиям взаимодействия низкомолекулярных аналогов качественно судить об относительной эффективности адсорбционного взаимодействия соответствующих полимеров с поверхностью ТУ. Эффективность взаимодействия жидкостей (низкомолекулярных аналогов полимеров) с поверхностью ТУ оценивали по теплоте смачивания (теплоте адгезии).

Как видно из рис. 3, теплота смачивания ΔH поверхности ТУ сложным образом зависит от полярности ξ жидкости. Полярность полимеров и жидкостей рассчитывалась как

$$\xi = (\delta_p^2 + \delta_h^2)/\delta^2, \quad (2)$$

где δ – параметр растворимости жидкости (Хансена) [20, 21], δ_p и δ_h – его полярная и обусловленная водородной связью составляющие.

С увеличением ξ теплота смачивания ТУ марки П267 изменяется экстремально с максимумом в области $\xi = 0.33$. Эта величина неплохо согласуется с литературными значениями полярности поверхности двух других марок ТУ, для которых величина $\xi = 0.43$ и 0.38 [20, 21]. Рост ΔH до определенного значения ξ обусловлен образованием помимо дисперсионных еще и водородных, а также донорно-акцепторных связей с кислородсодержащими группами на поверхности ТУ. Дальнейшее снижение ΔH вызвано, по-видимому, уменьшением энергии дисперсионного взаимодействия высокополярных жидкостей. Экстремальная зависимость энергии взаимодей-

Таблица 3. Характеристики взаимодействия полимеров и их низкомолекулярных аналогов с ТУ марки П267

Полимер	ξ [17, 20, 21, 23]	ΔF^* , кН/м	Низкомолекулярный аналог	ξ [20, 21, 23]	ΔH , мДж/м ²
ПЭ	0	0.025	н-Гексан	0	170
ПИБ	0	0.02	2,2,4-Триметилпентан	0	175
ПС	0.012	0.015	Этилбензол	0.0076	205
СКД	0.003	0.15	Гексен-1	—	180
ПДМС	0.04**	0.03	Октаметилциклотрасилоксан	0.04	200
СЭВА	—	0.3	—	—	—
СКН	—	0.46	—	—	—
ПХП	0.11**	0.65	1-Хлорбутан	0.11	270
ПУ	—	1.17	—	—	—
ПВА	0.33	2	Этилацетат	0.33	365

* ΔF прирост усилия отслаивания полимера от пластиинки из ПП при увеличении содержания в ней ТУ от 0 до 42 об. %.

** Рассчитано по соотношению полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения [17].

ствия органических жидкостей с поверхностью ряда оксидов металлов от полярности жидкостей отмечалась ранее [22].

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение полярности полимеров ξ от нуля до 0.33–0.35 должно вести к повышению энергии их адсорбционного взаимодействия с ТУ.

Об относительной эффективности взаимодействия между полимером и наполнителем судили также косвенно по удельному усилию отслаивания ΔF полимера от наполнителя [14]. Как видно из табл. 3, с увеличением полярности полимеров их адгезия к наполнителю возрастает и в качественном отношении хорошо коррелирует с эффективностью их взаимодействия с ТУ по данным о теплоте смачивания. По результатам этих измерений наиболее низкими и близкими значениями энергии адсорбционного взаимодействия с поверхностью ТУ обладают ПЭ, ПИБ, ПП, ПС, ПДМС. Остальные полимеры располагаются в следующий ряд по возрастанию эффективности их взаимодействия с ТУ: СЭВА–СКН–ПХП–ПУ–ПВА.

Анализ результатов (табл. 2) показывает, что при наличии существенной разницы в адгезии полимерных компонентов смеси к ТУ его перераспределение на границу идет только из фазы, характеризующейся более низкой адгезией к наполнителю (из ПЭ на границу с ПУ, из ПЭ к СКН, из ПЭ к ПХП, из ПС к ПММА), и никогда не наблюдается перераспределение ТУ на гра-

ницу из фазы полимера с более высокой энергией адгезии.

Однако это условие неприменимо для смесей полимеров с близкими энергиями адгезии к наполнителю, таких как ПЭ + ПДМС, ПС + ПДМС, ПИБ + ПДМС, ПЭ + ПС, ПС + ПП. В этих смесях перенос ТУ на границу идет из фазы полимера, характеризующегося более высокой величиной энергии когезии: из ПС к границе с ПЭ и с ПДМС, и из ПЭ к границе с ПДМС. Перенос ТУ из фазы с низкой энергией когезии или отсутствует совсем (из фазы ПДМС к границе с ПЭ, ПС, ПИБ) или идет в незначительных количествах, если полимерные компоненты мало различаются по величине энергии когезии (из фазы ПЭ или ПП к границе с ПС). Ниже приведены значения энергии когезии полимеров при 433 К [17, 23]: $\sigma = 13.0$ (ПДМС), 20.0 (ПП, при 463 К), 23.0 (ПУ, для низкоэнергетического блока сополимера), 24.8 (ПИБ), 25.1 (ПЭ) и 24.0 (ПЭ, при 463 К), 26.2 (сополимер этилен–винилацетат), 26.3 (ПВА), 29.9 (ПС), 30.5 (ПММА), 31.5 мН/м (ПХП).

Известно [16], что смачивающая способность жидкостей в равной степени возрастает как с увеличением их адгезии к поверхности, так и с уменьшением их энергии когезии. С учетом уравнения Дюпре, условие (1) можно записать в следующем виде:

$$-1 < (\sigma_1 - \sigma_2 + w_{a2} - w_{a1})/\sigma_{21} = \cos\theta < 1, \quad (3)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение первой и второй жидкости на границе с воздухом, w_{a1} и

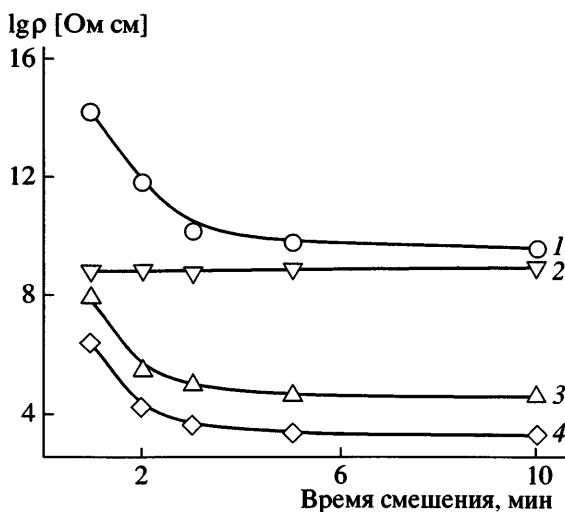


Рис. 4. Зависимость ρ смесей (ПЭ + ТУ) + ПС (1), (ПУ + ТУ) + ПЭ (2), (ПС + ТУ) + ПЭ (3), (ПЭ + ТУ) + ПУ (4) от продолжительности смешения. Содержание ТУ 5.0, 8.5 и 9.3 об.% в фазах ПЭ, ПУ и ПС соответственно. Соотношение полимеров 1 : 1.

w_{a2} – энергия адгезии первой и второй жидкости к твердой поверхности.

Преимуществом в смачивании поверхности обладает жидкость с большей адгезией к этой поверхности и меньшим поверхностным натяжением (меньшей энергией когезии). А в условиях близости энергий взаимодействия полимеров с поверхностью лучшую смачивающую способность имеет полимер с меньшим поверхностным натяжением (меньшей энергией когезии) [16].

Отсюда следует, что для всех изученных пар полимеров перераспределение ТУ на межфазную границу эффективно идет только из фазы полимера, характеризующегося более низкой способностью смачивать поверхность наполнителя. Перераспределение ТУ из фазы полимера с более высокой смачивающей способностью на границу имеет место только при небольшой разнице в смачивающей способности полимерных компонентов и выражено в меньшей степени. Такой вывод определяет условия локализации наполнителя на межфазной границе в смеси полимеров.

Как уже отмечалось, главная причина влияния последовательности смешения компонентов на степень локализации ТУ на межфазной границе – неравновесное положение частиц ТУ на границе. Такое положение частиц на межфазной границе

обусловлено высокой вязкостью расплава полимера и коротким временем формирования образца. Можно попытаться приблизить систему к более равновесному состоянию, например, увеличением времени формирования образца (времени смешения и времени прессования) или снижением вязкости системы.

Исследование кинетики перераспределения наполнителя на границу показало, что этот процесс для всех смесей заканчивается на второй–третьей минуте смешения (рис. 4). Увеличение времени смешения до 30 мин не приводит к появлению локализации наполнителя на границе в тех случаях, когда ее не было на третьей минуте смешения, напротив, при времени смешения выше 10 мин электросопротивления многих смесей значительно возрастают.

Повышение продолжительности прессования более 5 мин (до 30 мин) незначительно снижает электросопротивление тех смесей, в которых имелась локализация ТУ на границе. Необходимо отметить, что снижение электросопротивления в процессе прессования характерно и для саженаполненных композиций на основе одного полимера и связано с протеканием процесса коагуляции частиц ТУ с образованием ими пространственной сетчатой структуры [24]. Однако для тех систем, в которых локализации не было после 5 мин прессования, она не наблюдается даже после выдержки при прессовании в 30 мин.

Ускорению процесса достижения равновесного положения частицы на границе должно способствовать уменьшение вязкости η системы. Снижение вязкости смеси заметно повышает ее электропроводность (рис. 5), но только для систем, в которых локализация имела место и при большей вязкости (табл. 2). Надо отметить, что уменьшение вязкости любого полимера, наполненного ТУ, тоже ведет к падению его электросопротивления, что связано с облегчением процесса формирования коагуляционной сетчатой структуры частицами ТУ [24]. Но в тех системах, в которых локализации не наблюдалось (по данным табл. 2), уменьшение вязкости смеси не способствовало ее появлению.

Таким образом, увеличение продолжительности формирования образца и снижение вязкости системы не приводят к сколь-либо заметному уменьшению влияния последовательности сме-

шения компонентов на наличие локализации ТУ на межфазной границе. Следовательно, нельзя объяснить столь сильное влияние последовательности смешения компонентов и неравновесное положение частиц ТУ на границе только высокой вязкостью системы и недостаточностью времени формирования образца. Очевидно, имеются другие причины этого влияния, которые рассматриваются ниже.

Предварительно уточним, что локализация дисперсной частицы на границе означает, что на ней адсорбированы макромолекулы обоих полимеров. Тогда перераспределение частицы из фазы на границу говорит о том, что на ее поверхности произошла частичная замена макромолекул предварительно адсорбированного полимера на макромолекулы второго полимера. Замещение сопряжено с преодолением энергетического барьера десорбции макромолекул с твердой поверхности, который для части макромолекул весьма высок [25].

О высокой энергии адсорбции макромолекул свидетельствует много экспериментальных фактов. Известно, в частности, что значительная часть адсорбированных на твердой поверхности из раствора макромолекул не удаляется с нее даже при последующем многократном смыывании их этим же растворителем [25] или кипячении в нем [26].

Высокую энергию адсорбции макромолекул связывают с их способностью к многосегментной адсорбции, результатом которой является наличие широкого спектра энергий адсорбции [25, 26]. На поверхности наполнителя всегда имеется некоторая доля макромолекул со сравнительно низкой энергией адсорбции (с малым числом контактов или площадью контакта с поверхностью) [25]. Эти макромолекулы могут быть сравнительно легко замещены при столкновении частиц с макромолекулами другого полимера. Преодолеть активацационный барьер десорбции макромолекулам помогают высокие сдвиговые напряжения, действующие при смешении. В результате на частице наполнителя оказываются адсорбированы макромолекулы обоих полимеров, и она попадает на границу раздела фаз. Если какая-то часть адсорбировавшихся макромолекул второго полимера обладает высокой энергией адсорбции, то уход частицы с границы становится затруднен-

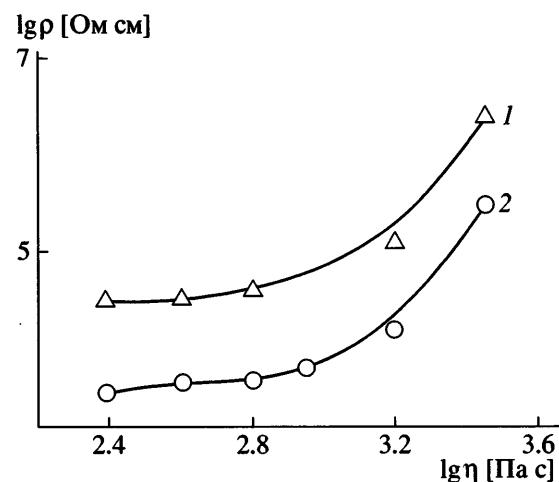


Рис. 5. Зависимость ρ систем (ПС + ТУ) + ПЭ (1) и (ПЭ + ТУ) + ПУ (2) от эффективной вязкости ПЭ. Концентрация ТУ 8.5 (1) и 5.4 об. % (2) в фазах ПС и ПЭ.

ным. В результате происходит накопление частиц наполнителя на границе.

Из-за сложности замены на твердой поверхности одних макромолекул другими вероятность достижения частицей наполнителя равновесного положения на границе раздела фаз очень мала. Следовательно, многосегментная адсорбция макромолекул является основной причиной неравновесного положения частиц наполнителя на границе раздела фаз.

Высокая энергия адсорбции макромолекул на твердой поверхности приводит к тому, что наполнитель практически полностью остается в фазе того полимерного компонента, в который был введен первоначально, и очень незначительно перераспределяется в другую фазу смеси даже под действием мощных сдвиговых напряжений [27]. В смеси низкомолекулярных жидкостей такого явления не наблюдается.

Полное отсутствие перераспределения ТУ на межфазную границу из фазы полимера с высокой энергией адгезии (из ПУ, СКН, ПХП, ПММА) на границу с полимером, характеризующимся низкой энергией адгезии (ПЭ, ПС, ПП), по-видимому, обусловлено тем, что вновь адсорбированные макромолекулы с низкой адгезией не способны долго удерживаться на поверхности наполнителя в условиях воздействия деформации сдвига. В результате накопления частиц наполнителя на границе раздела полимерных фаз не происходит.

Малая вероятность полной десорбции макромолекул с твердой поверхности позволяет предположить, что при определенных условиях локализация наполнителя на границе раздела полимерных фаз возможна, если даже условие (1) не выполняется. Такое может иметь место, если наполнителю термодинамически выгоднее находиться полностью в фазе полимера с высокой смачивающей способностью, а он предварительно введен в фазу полимера с низкой смачивающей способностью. В данном случае термодинамически выгодно перераспределение ТУ из фазы в фазу. Но для этого необходима полная замена на поверхности наполнителя макромолекул предварительно адсорбированного полимера на макромолекулы второго полимера. Однако такая замена по описанным выше причинам маловероятна, более вероятна частичная замена, которая приводит к локализации наполнителя на границе.

Рассмотрим смеси, отнесенные, по данным табл. 2, к третьей группе, в которых локализация ТУ на границе не происходит. В смесях ПЭ + + ПИБ, ПЭ + ПП полимерные компоненты имеют близкие значения энергии когезии и близкую смачивающую способность. Эти пары характеризуются очень низким межфазным натяжением [17]. Значит, энергетическая выгодность локализации частиц наполнителя на границе в указанных смесях невысока. Как следствие, концентрация ТУ на границе в смесях очень незначительно превышает концентрацию ТУ в полимере. Так, если ТУ находится только в одном из полимерных компонентов и его содержание в нем на 1.5 об. % ниже $\Phi_{\text{пер}}$, то концентрация ТУ на границе не достигает порога перколоции (табл. 2). Но если концентрация ТУ в фазе меньше $\Phi_{\text{пер}}$ на 0.3%, то смеси ПЭ + ПП и ПЭ + ПИБ проводят электрический ток и имеют $\rho = 8 \times 10^3$ и 2×10^4 Ом см соответственно.

Таким образом, перераспределение частиц ТУ на границу между полимерами обусловлено термодинамической выгодностью этого процесса. В отличие от перераспределения частиц на границу между низкомолекулярными жидкостями перераспределение на границу между высокомолекулярными жидкостями определяющим образом зависит от последовательности смешения ТУ с полимерными компонентами. Это связано с неравновесным положением частиц на границе между полимерными фазами и обусловлено высо-

кой энергией десорбции макромолекул с твердой поверхности. Перераспределение ТУ на границу раздела эффективно идет только из фазы полимера, характеризующегося более низкой способностью смачивать поверхность наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marsh P.A., Voet A., Price L.D., Mullens T.J. // Rubber Chem. Technol. 1968. V. 41. № 2. P. 344.
- Sircar A.K. // Rubber Chem. Technol. 1981. V. 54. № 4. P. 820.
- Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева И.А., Лебедев Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1483.
- Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева И.А., Лебедев Е.В. // Композиционные полимерные материалы. 1983. Вып. 17. С. 9.
- Gubbels F., Jerome R., Teyssie Ph., Vanlathen E., Deltour R., Calderone A., Parente V., Bredas J.L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1972.
- Gubbels F., Blacher S., Vanlathem E., Jerome R., Deltour R., Brouers F., Teyssie Ph. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1559.
- Soares B.G., Gubbels F., Jerome R., Teyssie Ph., Vanlathen E., Deltour R. // Polym. Bull. 1995. V. 35. № 1–2. P. 223.
- Soares B.G., Gubbels F., Jerome R., Vanlathen E., Deltour R. // Rubber Chem. Technol. 1997. V. 70. № 1. P. 60.
- Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H. // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 2. P. 265.
- Sumita M., Sakata K., Hayakawa Y., Asai S., Miyasaka K., Tanemura M. // Colloid Polym. Sci. 1992. V. 270. № 2. P. 134.
- Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Михайлова Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 5. С. 84.
- Заикин А.Е., Миндубаев Р.Ю., Архиреев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 1. С. 128.
- Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 447.
- Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1998. Т. 4. № 3. С. 55.
- Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Зверев А.В., Архиреев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 4. № 4. С. 847.

16. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. С. 371, 397.
17. Wu S. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newmen S. New York: Acad. Press, 1978. V. 1. Ch. 6.
18. Краус Дж. // Усиление полимеров. М.: Химия, 1968. Гл. 4.
19. Dannenberg E.M. // Rubber Chem. Technol. 1975. V. 48. № 2. P. 410.
20. Hansen C.M. // J. Paint. Technol. 1967. V. 39. № 505. P. 104.
21. Hansen C.M. // J. Paint. Technol. 1967. V. 39. № 511. P. 505.
22. Степин С.Н., Богачев Ф.В., Светлаков Н.В. // Журн. прикл. химии. 1991. № 10. С. 2107.
23. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология. М.: Мир, 1991. С. 42.
24. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архипеев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1864.
25. Flir G., Liklema J. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid / Ed. by Parfitt G.D., Rochester C.H. London: Academic, 1983.
26. Sircar A.K., Voet A. // Rubber Chem. Technol. 1970. V. 43. № 5. P. 973.
27. Callan J.E., Hess W.M., Scott C.E. // Rubber Chem. Technol. 1971. V. 44. № 3. P. 814.

Specifics of Localization of Carbon Black at the Interface between Polymeric Phases

A. E. Zaikin^a, E. A. Zharinova^b, and R. S. Bikmullin^a

^a HighTech Consulting Limited Liability Company,
ul. Rodiny 7, Kazan, 420087 Tatarstan, Russia

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

e-mail: azaikin@mail.ru

Abstract—The thermodynamic and kinetic factors that determine the localization of carbon black particles at interfaces in polymer blends were established. Substantial differences in particle localization conditions at the interfaces of two high-molecular-mass or low-molecular-mass liquids were revealed; these differences are manifested in the determining effect of the sequence of mixing of the filler with the polymeric components of the blend on the localization. The effect is explained in terms of nonequilibrium positions of carbon black particles at the interface. This nonequilibrium distribution is primarily due to a high energy of desorption of macromolecules from the solid surface.