

СНИЖЕНИЕ ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: смеси полимеров, технический углерод, порог перколяции, распределение, локализация.

Исследовано снижение порога перколяции технического углерода в смесях несовместимых полимеров. Установлено, что оно обусловлено локализацией технического углерода на границе раздела фаз между полимерами. Показано, что локальная концентрация технического углерода на границе раздела фаз определяется динамическим равновесием между количеством частиц технического углерода, удерживаемых на границе силами адгезии к ней, и отрывааемых от нее силами сдвига. Предложено математическое выражение условия локализации технического углерода на границе.

Key words: polymer blends, carbon black, percolation threshold, distribution, localization.

The decrease of the percolation threshold of carbon black in mixtures of incompatible polymers was investigated. It was determined that decrease depends on the localization of carbon black at the interface between the polymers. It is shown that the local concentration of carbon black at the interface is defined by the dynamic equilibrium between the number of particles of carbon black, held at the border forces of adhesion and broken away by shift forces. Mathematical equation that determines localization condition is proposed.

Введение

Электропроводящие полимерные композиции нашли широкое применение в различных областях техники [1,2]. Для получения таких композиций в полимер вводят твердые дисперсные электропроводящие наполнители, концентрация наполнителя в полимере должна превышать порог его перколяции ($\Phi_{\text{пер}}$) [1-4]. При достижении этой концентрации частицы наполнителя образуют непрерывную коагуляционную сетку в среде полимера, в результате полимерная композиция проводит электрический ток [1-5]. Для достижения $\Phi_{\text{пер}}$ требуется введение большого количества наполнителя, что повышает хрупкость и влагопоглощение, снижает морозостойкость и эластичность полимеров, повышает вязкость их расплавов, затрудняет перерабатываемость [1-5].

Порог перколяции тем ниже, чем меньше размер частиц наполнителя. Поэтому наиболее широкое использование в качестве электропроводящего наполнителя нашел высокодисперсный технический углерод (ТУ) [1, 4]. Но, чем меньше размер частиц ТУ, тем сильнее его отрицательное влияние на ряд эксплуатационных свойств полимера. Поэтому весьма актуальной остается задача снижения порога перколяции электропроводящего наполнителя в среде полимера [1-5].

Известно, что в смесях несовместимых полимеров высокодисперсные наполнители могут неравномерно распределяться между фазами разнородных полимерных компонентов [6, 7]. Это явление можно использовать для снижения порога перколяции наполнителя. Действительно, при локализации всего наполнителя в одной из фаз, потребуется меньшее количество наполнителя в ЭПК для достижения порога перколяции внутри этой фазы. Представляло интерес экспериментально оценить возможность и эффективность этого метода снижения $\Phi_{\text{пер}}$.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были подобраны пары полимеров, которые как в расплавленном, так и твердом состоянии характеризуются очень низкой взаимной растворимостью [8]. Использовали следующие полимеры: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 с ПТР 2,1 г/10 мин, полипропилен ПП марки 01030 с ПТР 3,2 г/10 мин, полиуретановый термоэластопласт (ПУ) на основе политетраоксиэтиленгликоля, 1,4-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола с соотношением ОН:NCO=1,01, полиизобутилен (ПИБ) марки П-118, полистирол (ПС) марки ПСМ-115, сополимер этилена с винилацетатом (ЭВА) марки Сэвилен 11708-210, содержащий 28 масс. % винилацетатных групп, синтетический каучук нитрильный (СКН), содержащий 40 масс. % акрилонитрила, полидиметилсилоксан (ПДМС) марки СКТ с молекулярной массой 620000, полихлоропрен (ПХП) марки Наирит с вязкостью по Муни равной 62.

В качестве электропроводящего наполнителя применяли печной масляный технический углерод (ТУ) марки П267Э с удельной адсорбционной поверхностью 250 м²/г, средним размером первичных агрегатов 28 нм.

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

Известно, что при наполнении расплава смеси несовместимых полимеров частицы ТУ сначала наполняют фазу менее вязкого полимерного компонента, а затем распределяются между фазами полимерных компонентов по принципу выравнивания вязкостей фаз [6]. На распределение ТУ между фазами определяющее влияние оказывает последовательность смешения компонентов. Технический углерод практически полностью остается в фазе того полимерного компонента, с которым он был смешан предварительно [6, 7]. Этот прием использовали для регулирования характера распределения ТУ между фазами смеси.

Весь ТУ предварительно смешивали с одним из полимерных компонентов с последующим смешением со вторым полимерным компонентом. Такую последовательность смешения можно осуществить двумя способами, которые можно записать в следующем формульном виде:

$(П1+ТУ)+П2$,

$(П2+ТУ)+П1$.

где П1 – первый полимерный компонент смеси, П2 – второй полимерный компонент смеси (здесь и везде далее заключение компонентов в скобки означает их предварительное смешение).

Время смешения на каждой стадии составляло 5 мин, в результате общее время смешения было 10 мин.

Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ) полимерных композиций определяли при 293К потенциометрическим методом по ISO 1853-75 (при $\rho < 1 \cdot 10^6$ Ом·см), и по ISO 2878-78 (при $\rho > 1 \cdot 10^6$ Ом·см). Образцы для измерения ρ готовили прессованием пластинки толщиной $1 \pm 0,2$ мм при 433 ± 5 К (для ПП при 453 К). Время выдержки под давлением составляло 5 мин, перед подачей давления образец прогревали в прессе в течение 5 мин.

Распределение ТУ в смесях полимеров изучали с помощью оптического микроскопа МБИ-9 в проходящем свете на тонких срезах прессованных образцов. Срезы толщиной 3 – 5 мкм получали используя микротом “Tesla WS-500”. Степень увеличения устанавливали масштабированием.

Размер частиц ТУ в полимерной композиции определяли при помощи сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) марки «Solver P47» производства фирмы «NT-MDT» в полуконтактном режиме с использованием кремниевого контилевера с диаметром конца иглы не более 20 нм. Для обнажения агломератов ТУ наполненные полимеры подвергали травлению в разряде низкотемпературной высокочастотной плазмы в течение 10 мин. Размер частиц рассчитывали при помощи программного обеспечения СЗМ.

Эффективную вязкость расплавов полимеров измеряли на капиллярном вискозиметре «Rheo-Ttester 2000» фирмы Gottfert.

Обсуждение результатов

Оказалось, что для всех исследованных гетерогенных смесей полимеров значение $\Phi_{пер}$ существенно ниже, чем для индивидуальных полимеров (табл. 1).

Это легко объяснить известной локализацией всего или большей части ТУ в одной из полимерных фаз смеси. Локальная концентрация ТУ в фазе наполненного полимерного компонента оказывается выше, чем в пересчете на весь объем смеси, в результате порог перколяции для смеси наступает при меньшей концентрации ТУ. Непрерывность наполненной фазы в объеме смеси обеспечивает электропроводность всей композиции.

В данном случае можно говорить о двойной перколяции (протекании), это перколяция ТУ в предварительно наполненном полимере и перколяция фазы наполненного полимерного компонента в смеси.

Приняв, что при смешении ТУ не перераспределяется из предварительно наполненного полимерного компонента в фазу второго полимера [6, 7], можно рассчитать полученное в результате эксперимента значение порога перколяции ТУ внутри наполненной полимерной фазы смеси ($\Phi_{ф1}$ и $\Phi_{ф2}$) (табл. 2).

$$\Phi_{ф1} = \Phi_{см1} / (f_1 + \Phi_{см1});$$

$$\Phi_{ф2} = \Phi_{см2} / (f_2 + \Phi_{см2});$$

f_1 и f_2 – массовая доля П1 и П2 в смеси полимеров.

Таблица 1 – Порог перколяции ТУ в отдельных полимерах и в их смесях (% мас.)

№ смеси	П1	П2	Φ_1 , %	Φ_2 , %	$\Phi_{см1}$, %	$\Phi_{см2}$, %
1	ПЭ	ПС	11	15,5	6,5	5,5
2	ПЭ	СКН	11	20,5	5	13
3	ПЭ	ЭВА	11	7,5	5,5	4
4	ПЭ	ПХП	11	22	5	14
5	ПЭ	ПДМС	11	8	4,5	4,5
6	ПЭ	ПУ	11	18	3,5	11
7	ПЭ	ПП	11	10	6	5,5
8	ПЭ	ПИБ	11	17	6	10,5
9	ПС	ЭВА	15,5	7,5	5	4,5
10	ПС	СКН	15,5	20,5	5,5	12
11	ПС	ПДМС	15,5	8	5,5	4,5

Φ_1 и Φ_2 – порог перколяции ТУ в П1 и П2 соответственно, $\Phi_{см1}$ и $\Phi_{см2}$ порог перколяции ТУ в смесях полимеров, полученных предварительным введением ТУ в первый и второй полимерный компонент соответственно.

Оказалось, что в некоторых смесях полимеров порог перколяции ТУ в фазе наполненного полимерного компонента заметно ниже порога перколяции ТУ в аналогичном отдельно взятом полимере (табл. 2). Это очень необычный факт, его нельзя объяснить локализацией всего или части ТУ в одной из полимерных фаз смеси.

Была рассчитана разница между значениями порогов перколяции ТУ ($\Delta\Phi$) в индивидуальном полимере и в фазе этого полимера, находящегося в смеси с другим полимером. Для бинарной смеси полимеров имеется два значения $\Delta\Phi_1$ и $\Delta\Phi_2$, соответственно для каждого полимерного компонента (табл. 2).

$$\Delta\Phi_1 = \Phi_{ф1} - \Phi_{см1}$$

$$\Delta\Phi_2 = \Phi_{ф2} - \Phi_{см2}$$

Отрицательное значение $\Delta\Phi$ (табл. 2) свидетельствует о снижении порога перколяции ТУ ниже его значения в данном полимере.

Таблица 2 – Снижение порога перколяции ТУ в фазе предварительно наполненного полимерного компонента смеси

№ смеси	$\Phi_{ф1}$, %	$\Phi_{ф2}$, %	$\Delta\Phi_1$, %	$\Delta\Phi_2$, %	σ_{12}^* , мН/м
1	11,5	10,5	0,5	-5,5	5,3
2	9,0	20,5	-2,0	0,0	5,5
3	10,0	7,5	-1,0	0,0	1,4
4	9,0	22,0	-2,0	0,0	3,7
5	7,5	8,5	-2,7	0,5	5,1
6	6,5	18,0	-4,5	0,0	6,2
7	6,0	5,5	0,0	0,0	0,64
8	6,0	10,5	0,0	0,5	0,1
9	9,0	8,5	-6,5	0,5	5,6
10	10,0	22,0	-5,5	-1,0	4,3
11	10,0	8,5	-5,5	0,5	6,1

* σ_{12} при 160°C [8].

Как видно (табл. 2), такое снижение $\phi_{\text{пер}}$ имеет место для многих смесей, но не для всех. Кроме того, этот эффект определяющим образом зависит от последовательности смешения компонентов.

Возникает вопрос, с чем связано такое неординарное снижение порога перколяции. Исследования при помощи просвечивающего оптического микроскопа показали, что во всех тех случаях, когда имеет место отрицательное значение $\Delta\phi$, наблюдается локализация некоторой доли частиц ТУ на границе раздела полимерных фаз (рис.1).

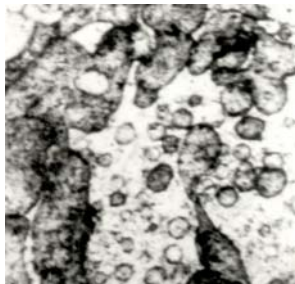


Рис. 1 - Картина распределения ТУ в смеси (ПЭ+3,7%ТУ)+ПДМС. Соотношение полимеров 1:1. ($\times 1000$)

Видно, что ТУ локализован преимущественно в фазе ПЭ (более темные области), куда он был введен предварительно. Но граница раздела фаз имеет более темный цвет из-за локализации там частиц ТУ.

Локализация части ТУ на границе раздела полимерных фаз позволяет легко объяснить наблюдаемый эффект неординарного снижения его порога перколяции. За счет такой локализации концентрация технического углерода на границе становится выше, чем в фазе наполненного полимерного компонента, и порог перколяции наступает при более низкой концентрации ТУ. Исходя из такого объяснения понятно, что чем больше величина $\Delta\phi$, тем сильнее концентрация ТУ на границе отличается от его концентрации в фазе полимера.

Возникают следующие вопросы: чем обусловлена локализация частиц ТУ на границе раздела фаз, от чего зависит степень такой локализации?

Локализацию частиц высокодисперсных наполнителей на границе раздела фаз в смесях полимеров наблюдали многие исследователи [9-13]. Аналогичная локализация известна и на границе раздела двух низкомолекулярных жидкостей [14, 15].

Термодинамические закономерности такой локализации на границе между низкомолекулярными жидкостями известны [14, 15]. Дело в том, что энергия адгезии жидкостей к твердой поверхности частицы обычно выше, чем энергия адгезии между жидкостями. Рассматриваемая локализация энергетически выгодна, поскольку понижает свободную энергию системы из-за уменьшения суммарной величины поверхностной энергии [14, 15]. Для выполнения этого условия должно выполняться неравенство [14]:

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

где θ - угол смачивания, σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} - межфазное натяжение между жидкостями, первой жидкостью и

твердой поверхностью, второй жидкостью и твердой поверхностью соответственно.

Если величина $(\sigma_{13} - \sigma_{23}) / \sigma_{12}$ меньше -1 или больше 1 , то частице наполнителя энергетически выгоднее находиться в одной из полимерных фаз, а не на границе.

Локализация твердых частиц наполнителя (Нп) на границе раздела между полимерными компонентами в их смесях пока изучена сравнительно мало [9-13]. Из-за высокой вязкости полимеров имеются существенные особенности в закономерностях такой локализации [9-13] по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Наиболее ярко проявляющейся особенностью является влияние на процесс локализации последовательности смешения компонентов [10, 13].

Было показано [10, 13], что в смесях полимеров локализация Нп на границе раздела между фазами эффективно идет только, если Нп предварительно был введен в полимер, характеризующийся меньшей способностью смачивать поверхность Нп [10, 13]. При предварительном введении Нп в полимерный компонент с более высокой смачивающей способностью локализация Нп между фазами либо совсем не наблюдается, либо проявляется незначительно [10, 13]. Чем больше разница в смачивающих способностях полимерных компонентов, тем сильнее влияние последовательности смешения Нп с полимерными компонентами на локализацию [10, 13].

Смачивающая способность полимеров увеличивается с ростом их энергии адгезии к поверхности наполнителя и уменьшением собственной энергии когезии [14].

Согласно литературным данным [16] наиболее низкими и близкими значениями энергии адсорбционного взаимодействия с поверхностью ТУ обладают ПЭ, ПС, ПДМС (около $190-200 \text{ мДж/м}^2$). Остальные полимеры располагаются в следующий ряд по возрастанию эффективности их взаимодействия с ТУ: СЭВА < ПХП < СКН-40 < ПУ [16]. В качестве характеристики энергии когезии можно воспользоваться значениями параметра растворимости Гильдебранда [17]. Исследуемые полимеры имеют следующие значения параметра растворимости $(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$: ПДМС – 14,9; ПЭ – 17,6; СЭВА28 – 18,4; ПС – 19,7; СКН40 – 20,2; ПУ – 20,4; ПХП – 22; [17]

Анализ показывает, что все полученные экспериментальные значения $\Delta\phi$ (табл. 2) хорошо согласуются с литературными представлениями [10] о влиянии последовательности смешения компонентов на степень локализации ТУ на границе раздела полимерных фаз. Так, для смесей полимеров с близкими энергиями адгезии к поверхности ТУ (ПЭ-ПС, ПЭ-ПДМС, ПС-ПДМС), заметное снижение $\Delta\phi$ наблюдается в случае предварительного введения ТУ в полимер с большей энергией когезии (более высоким значением параметра растворимости). Для пар полимеров, существенно различающихся по энергии адгезии к поверхности ТУ (ПЭ-СКН, ПЭ-ПХП, ПЭ-ПУ, ПС-СКН, ПС-ПХП) заметное снижение $\Delta\phi$ наблюдается в случае предварительного введения ТУ в полимер с меньшей энергией адгезии.

Но для разных пар полимеров снижение $\Delta\varphi$ неодинаково. Важно понять от чего это зависит?

Если приведенное выше термодинамическое условие локализации (1) выполняется, то твердые частицы должны образовывать на границе раздела жидкостей статистически плотный слой толщиной в одну частицу. В этом случае концентрация одних и тех же частиц на границе не должна зависеть ни от характеристик жидкостей, ни от последовательности смешения компонентов. Литературные данные для низкомолекулярных жидкостей это подтверждают [13], для них последовательность смешения с ТУ не влияет на локализацию твердых частиц на границе раздела фаз.

Но для смесей полимеров картина явно отличается. Из имеющихся данных видно, что в смесях полимеров локальная концентрация частиц на границе зависит не только от характеристик жидкостей но и от последовательности смешения компонентов. Возникает вопрос, с чем это связано? Для этого надо понять, как протекает процесс переноса частицы из объема полимера на границу. Что является движущей силой переноса?

Перенос частиц ТУ из объема на границу возможен по трем причинам: за счет их движения под действием силы тяжести, за счет Броуновского движения, и за счет воздействия деформации сдвига при перемешивании.

Проанализируем возможность перемещения частиц ТУ из фазы на ее границу под действием силы тяжести. Частицы ТУ весьма малы, по данным сканирующей зондовой микроскопии подавляющая часть агломератов ТУ в исследуемых смесях имеют диаметр от 120 до 420 нм. Плотность частиц ТУ составляет 1,8 г/см³. Вязкость (η) используемых полимеров при скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) 0,05 с⁻¹ лежит в пределах от 5·10² до 1,5·10⁵ Па·с. Скорость (u) движения частиц ТУ под действием силы тяжести в вязкой среде, согласно уравнению Стокса, равна:

$$u = 2R^2g(\rho_{\text{ТУ}} - \rho_{\text{п}})/9\eta \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения, R – радиус агломерата ТУ, $\rho_{\text{ТУ}}$ – плотность ТУ, $\rho_{\text{п}}$ плотность полимера, η – вязкость полимера.

При указанных условиях величина u составляет не более 0,0002 нм/с. За 10 минут нахождения наполненной смеси полимеров в прессе в статических условиях перемещение частицы под действием силы тяжести составит не более 0,15 нм, что крайне мало для заметного изменения распределения частиц ТУ. Поэтому влиянием силы тяжести на процесс локализации частиц ТУ на межфазной границе в расплавах полимеров можно пренебречь.

Оценим теперь возможность перемещения частиц ТУ из фазы на ее границу под действием Броуновского движения. Коэффициент диффузии (D_0) твердых частиц в вязкой среде можно рассчитать по уравнению Стокса – Эйнштейна:

$$D_0 = kT/6\pi\eta R \quad (3)$$

где k – константа Больцмана.

Тогда время (t) перемещения частицы на расстояние собственного радиуса составит $t = R^2/D_0$ и при выше указанных условиях и температуре 473 К оно будет равно 1·10⁵ с. Это время очень велико и

несопоставимо со временем прессования образца (10 мин). Поэтому перемещением частиц под действием Броуновского движения можно пренебречь. Следовательно, единственной реальной движущей силой процесса переноса частицы из объема фазы на ее границу является сдвиговая деформация (течение полимера) при перемешивании. Это означает, что локализация частиц происходит только в процессе смешения, при прекращении смесительного воздействия дополнительное перераспределение частиц на границу невозможно.

Рассмотрим ход этого процесса подробнее. При перемешивании в объеме полимера имеются разнонаправленные потоки с весьма сильно различающимися скоростями сдвига. Поток жидкости действует на частицу ТУ с силой равной $6\pi R\eta v$, где v – скорость течения жидкости. Под действием этой силы частицы перемещаются по объему смеси и с определенной частотой сталкиваются с границей раздела полимерных фаз. При столкновении может произойти частичное или полное смачивание поверхности частицы ТУ молекулами второго полимера. Если произойдет частичное смачивание, то на частице ТУ будут адсорбированы макромолекулы обоих полимеров смеси. В этом случае частица окажется локализованной на границе, где ее будет удерживать сила адгезии.

Энергию адгезии можно определить из закона сохранения энергии и изменений поверхностной энергии системы при перемещении твердой частицы из фазы предварительно наполненного полимера на границу раздела фаз. При таком перемещении вместо поверхностной энергии между полимерами, равной $\pi R^2\sigma_{12}$, и энергии между предварительно наполненным полимером и поверхностью частицы ТУ, равной $4\pi R^2\sigma_{13}$, образуется поверхностная энергия между первым полимером и частью поверхности частицы ТУ, равная $2\pi R^2\sigma_{13}$, и вторым полимером и частью поверхности частицы ТУ, равная $2\pi R^2\sigma_{23}$.

Тогда энергия адгезии частицы к границе раздела фаз (W_a) составит:

$$W_a = \pi R^2\sigma_{12} + 4\pi R^2\sigma_{13} - 2\pi R^2\sigma_{13} - 2\pi R^2\sigma_{23},$$

$$W_a = \pi R^2(\sigma_{12} + 2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}). \quad (4)$$

Вместе с тем, на закрепленную на границе частицу действует сдвиговая деформация, которая при определенных условиях и направлении может оторвать эту частицу от поверхности и вернуть внутрь фазы полимера, или переместить в фазу второго полимерного компонента.

Попробуем определить величину этой силы. На частицу в потоке жидкости действует сила Стокса равная $6\pi R\eta v$. В жидкости с вязкостью более 100 Па·с частица (20-500 нм) будет двигаться практически вместе с этой жидкостью. В таких условиях частица не может быть оторвана от границы раздела фаз. Необходимым условием отрыва частицы является разность скоростей движения границы и частицы. Такие условия могут создаваться только при воздействии на адсорбированную на границе частицу сдвиговой деформации. Для этого необходимо, чтобы деформация сдвига была направлена вдоль границы. Если она будет направлена нормально к

плоскости границ, то частица будет перемещаться вместе с границей, и отрыва не произойдет. Если деформация сдвига действует вдоль границы раздела полимерных фаз, то скорости движения границы и находящейся на ней частицы оказываются разными, что может привести к отрыву частицы от границы. Эта разность скоростей Δv пропорциональна радиусу частицы и равна $R \cdot \gamma$ (где γ - скорость деформации сдвига). Тогда из закона Стокса можно рассчитать силу сдвига $\Delta \tau$, отрывающую частицу от границы:

$$\Delta \tau = 6\pi R \eta \Delta v = 6\pi R \eta R \gamma = 6\pi R^2 \eta \gamma \quad (5)$$

Следовательно, в условиях смешения концентрация ТУ на границе будет определяться неким равновесием между количеством частиц адсорбирующихся на границе в результате их столкновения и количеством частиц, отрывающихся от границы потоком полимера. Это равновесие определяется соотношением сил адгезии W_a , удерживающих частицу на границе, и сил сдвига $\Delta \tau$, отрывающих ее от границы. Чем больше W_a и меньше $\Delta \tau$, тем выше должна быть концентрация частиц на границе.

Для удаления частицы с границы ее надо переместить как минимум на величину ее радиуса R . Тогда для преодоления сил адгезии и отрыва частицы от границы необходимо преодолеть силу адгезии к границе F_a :

$$F_a = W_a / R = \pi R^2 (\sigma_{12} + 2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}) / R$$

$$F_a = \pi R (\sigma_{12} + 2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}) \quad (6)$$

Сила F_a действует по нормали к поверхности границы, а сила отрыва $\Delta \tau$ действует по касательной. Математически было показано [18], что при таком направлении сил для отрыва твердой частицы от поверхности необходимо, чтобы касательная сила превышала нормальную силу как минимум в 4 раза: $\Delta \tau > 4F_a$.

Тогда условие локализации частицы на границе примет вид:

$$6\pi R^2 \eta \gamma < 4\pi R (\sigma_{12} + 2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}), \text{ или}$$

$$3R \eta \gamma < 2(\sigma_{12} + 2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}) \quad (7)$$

Чем меньше произведение $R \eta \gamma$ и больше сумма $(\sigma_{12} + 2\sigma_{13} - 2\sigma_{23})$, тем выше должна быть концентрация частиц N_p на границе.

Проверить влияние всех перечисленных в уравнении (7) параметров на степень локализации ТУ на границе невозможно, поскольку нет данных о поверхностном натяжении между ТУ и полимерами (σ_{13} и σ_{23}), и нет пока методов его измерения. Но влияние многих параметров проследить можно. Проведем такой анализ. Из уравнения (7) следует, что локализации частиц на границе способствует увлечение межфазного натяжения между полимерами σ_{12} . Это хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, из таблицы 2 видно, что заметный эффект снижения порога перколяции наблюдается только для смесей с относительно высоким значением σ_{12} .

Оценим влияние размера частиц наполнителя на их локализацию на границе раздела фаз. Из условия (7) получаем максимальное значение радиуса частицы ($R_{\max}$), способной удержаться на границе раздела фаз:

$$R_{\max} < 2(\sigma_{12} + 2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}) / 3\eta \gamma \quad (8)$$

Значения σ_{13} и σ_{23} неизвестны, что затрудняет оценку $R_{\max}$.

Но из условия (1) следует, что величина $\sigma_{13} - \sigma_{23}$ не может быть более σ_{12} , или $2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}$ не может быть более $2\sigma_{12}$. Заменяв $2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}$ в уравнении (8) на $2\sigma_{12}$ получаем, что максимальное значение радиуса частицы составит:

$$R_{\max} < 2\sigma_{12} / \eta \gamma \quad (9)$$

Тогда, при типичных значениях межфазного натяжения между полимерами 1-10 мН/м [8], эффективной вязкости расплава $\eta = 5 \cdot 10^2 - 10^5$ Па·с, и скорости сдвига при смешении $\gamma = 50 - 200$ с⁻¹ величина $R_{\max}$ будет колебаться в пределах 0,1 - 800 нм. Результат хорошо согласуется с имеющимися литературными данными, где сообщается о локализации на границе фаз в гетерогенных смесях полимеров частиц с размером не более 400 нм [9-13]. О локализации частиц микрометровых размеров в литературе не сообщается, несмотря на то, что подавляющее большинство промышленных многотоннажных наполнителей для пластмасс имеют размеры от единиц до десятков микрометров.

Но рассчитанные значения $R_{\max}$ получены при максимально допустимом по условию (1) значении W_a . Реальные значения $R_{\max}$ будут несколько меньше из-за того, что по условию (1) должно соблюдаться неравенство $(2\sigma_{13} - 2\sigma_{23}) < 2\sigma_{12}$.

Приняв некоторые допущения можно приблизительно оценить максимальный размер частиц, способных локализоваться на границе раздела фаз в реальных системах. Если принять, что $\sigma_{13} = \sigma_{23}$, то уравнение (8) примет вид:

$$R_{\max} < 2\sigma_{12} / 3\eta \gamma \quad (9).$$

В этом случае, для смеси ПЭ и ПС при температуре 160°C межфазное натяжение равно 5,1 мН/м [8], вязкость при скорости сдвига 50 с⁻¹ равна 10^3 Па·с, получаем значение $R_{\max}$ равное 60 нм. Полученный максимальный размер частиц, способных удержаться на границе, оказался заметно меньше среднего размера агломератов ТУ в данной смеси ($R_{cp} = 150$ нм), измеренных при помощи СЗМ. Но в этой смеси имеются агломераты ТУ разных размеров. Как уже указывалось, по данным сканирующей зондовой микроскопии, подавляющая часть агломератов ТУ в исследуемой смеси имеет радиус от 60 до 210 нм. Следовательно, в этих условиях небольшая доля частиц ТУ могла локализоваться на границе смеси ПЭ с ПС.

Однако, в приведенном расчете было принято упрощение, что $\sigma_{13} = \sigma_{23}$, тогда как в реальности это не так. Из-за разности в химическом строении и полярности полимеров поверхностное натяжение между ТУ и различными полимерами неодинаково. При $\sigma_{13} > \sigma_{23}$ величина $R_{\max}$ будет больше 60 нм, и при максимально допустимом $(\sigma_{13} - \sigma_{23}) = \sigma_{12}$ величина $R_{\max}$ составит 200 нм. Частиц с таким размером в этой смеси больше 80%, что приведет к достаточно высокой их концентрации на границе. При $\sigma_{13} < \sigma_{23}$ величина $R_{\max}$ будет меньше 60 нм. Поскольку частиц с радиусом менее 60 нм очень мало, то локали-

зация ТУ на границе будет незначительной, либо ее не будет совсем.

Итак, в зависимости от того $\sigma_{13} > \sigma_{23}$ или $\sigma_{13} < \sigma_{23}$ будет меняться концентрация частиц на границе. Это позволяет легко объяснить и влияние последовательности смешения компонентов на локальную концентрацию ТУ на границе. Смена очередности смешения компонентов с (П1+ТУ)+П2 на (П2+ТУ)+П2 означает смену знака неравенства с $\sigma_{13} > \sigma_{23}$ на $\sigma_{13} < \sigma_{23}$. Следовательно, если в первом случае на границе могли локализоваться довольно крупные частицы ТУ, то во втором случае локализуются только очень мелкие частицы, которых может быть очень мало, или они могут совсем отсутствовать в данной системе. Чем больше разница в значениях σ_{13} и σ_{23} , тем сильнее должно быть влияние последовательности смешения компонентов на локализацию ТУ на границе и $\Delta\phi$.

Этот вывод очень хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 1), где видно очень сильное влияние последовательности смешения компонентов на локализацию частиц на границе [10] и величину $\Delta\phi$ (табл. 1).

Продолжим анализ неравенства (7). Согласно (7) на степень локализации ТУ на границе сильное влияние должны оказывать вязкость смеси и скорость сдвига при смешении. Уменьшение вязкости должно смещать равновесие в сторону увеличения концентрации ТУ на границе и повышать $R_{\max}$. Так для смеси с $\sigma_{12} = 5$ мН/м при $\gamma = 50$ с⁻¹ уменьшение η с 10^3 до 10^2 Па·с увеличивает $R_{\max}$ с 60 до 600 нм, что должно многократно увеличить долю частиц, способных локализоваться на границе в исследуемых смесях. Представляло интерес проверить влияние вязкости полимеров смеси на величину $\Delta\phi$.

Были исследованы две смеси (ПЭ+ТУ)+ПДМС и (ПС+ТУ)+ПЭ в которых использовался ПЭ с различной вязкостью (рис. 2).

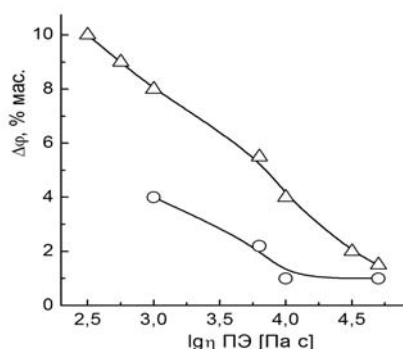


Рис. 2 - Зависимость снижения порога перколяции ТУ в фазе наполненного полимерного компонента смеси в зависимости от вязкости ПЭ для смесей: 1 – (ПС+ТУ)+ПЭ, 2 – (ПЭ+ТУ)+ПДМС. Вязкость ПЭ дана при 160°C и $\gamma=100$ с⁻¹

Эксперимент показал, что повышение вязкости ПЭ приводит к существенному снижению значения $\Delta\phi$, как для системы (ПС+ТУ)+ПЭ, так и для (ПЭ+ТУ)+ПДМС. Этот факт еще раз подтверждает справедливость условия (7) локализации частиц Нп на границе и верность предположения о динамиче-

ски равновесном значении концентрации ТУ на границе раздела фаз в смесях полимеров.

Выводы

1. Перемещение частиц наполнителя на границу раздела фаз между полимерными компонентами в смесях полимеров происходит под действием течения расплава при смешении.

2. Все экспериментальные данные подтверждают предложенную концепцию о том, что концентрация частиц наполнителя на границе раздела фаз в смесях полимеров определяется динамическим равновесием между количеством частиц, удерживаемых на границе силами адгезии, и отрываемых от нее силами сдвига.

3. Дополнительным условием локализации частиц наполнителя на границе раздела фаз в смесях полимеров помимо термодинамического условия (1) является соблюдение неравенства $3R\eta\gamma < 2(\sigma_{12}+2\sigma_{13}-2\sigma_{23})$.

4. Концентрация частиц на границе тем выше, чем больше величина $(\sigma_{12}+2\sigma_{13}-2\sigma_{23})$ и меньше произведение $R\eta\gamma$.

Литература

1. Donnet, J.-B. Carbon Black /J.-B. Donnet, R.C. Bansal, M.-J. Wang. Marcel Dekker, Inc., 1993. – 351 p.
2. Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. - М.: Химия, 1984. - 240 с.
3. Василенок, Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров /Ю.И. Василенок. - Л.: Химия. 1981. - С.161-190.
4. Sichel, E.K. Carbon Black Polymer Composites. The Physics of Electrically Conducting Composites. /E.K. Sichel. - New York: Basel Marsell Dekker. 1982 - 212 p.
5. Заикин, А.Е. Электропроводность расплавов полимеров при действии деформации сдвига /А.Е. Заикин, А.В. Вассунов //Вестник Казанского технологического университета. – 2002. - №1-2. - С.115–121.
6. Marsh, P.A. Fundamentals of Electron Microscopy of Heterogeneous Elastomer Blends /P.A. Marsh, A. Voet, L.D. Price, T.J. Mullens //Rubber Chem. Technol. - 1968.- V.41.- N2.- P.344-355.
7. Callan, J.E. Elastomer Blends. Compatibility and Relative Response to Fillers /J.E. Callan, W.M. Hess, C.E. Scott // Rubber Chem. Technology - 1971.- V.44.- N3.- P.814-837.
8. Пол, Д.Р. Полимерные смеси/ Под ред. Д.Р. Пола, К.Б.Бакнелла / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: HOT, 2009. - Т.1. - 618 с.
9. Fenouillot, F. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends / F. Fenouillot, P. Cassagnau, J.-C. Majeste // Polymer - 2009. - V.50. - № 6. - P.1333–1350.
10. Заикин, А.Е. Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз / А.Е. Заикин, Е.А. Жаринова, Р.С. Бикмуллин // Высокомолек. соед. Сер.А. - 2007. - Т.49. - № 3. - С.499-509.
11. Sumita, M. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black / M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa // Colloid Polymer. Sci. - 1992. - V.270. - №2. - P.134.
12. Gubbels, F. Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites / F. Gubbels, R. Jerome, Ph. Teyssie, E. Vanlathen, R. Deltour, A. Calderone, V. Parente J.L. Bredas. // Macromolecules. - 1994. - V.27. - №7. - P.1972.

13. *Заикин, А.Е.* Изучение локализации технического углерода на границе раздела фаз гетерогенных смесей полимеров / А.Е. Заикин, Р.Ю. Миндубаев, В.П. Архиреев // Коллоидный журнал, 1999. - Т.61. - №4. - С.495-502.
14. *Адамсон, А.У.* Физическая химия поверхности / А.У. Адамсон, /Перевод с англ. И.Г. Абидора. - М.: Мир, 1979. - 568 с.
15. *Binks, B.P.* Colloidal particles at liquid interfaces / B.P. Binks, T.S. Horozov. - Cambridge: Cambridge University Press, 2006. - 503 p.
16. *Заикин, А.Е.* Оценка эффективности взаимодействия полимеров с поверхностью частиц наполнителя / А.Е. Заикин, Р.С. Бикмуллин, И.А. Горбунова // Журнал прикладной химии, 2007. - Т.80. - Вып.6. - С.988-993.
17. *Нестеров, А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Том.1. Свойства растворов и смесей полимеров / А.Е. Нестеров. - Киев: Наукова думка, 1984. - 374 с.
18. *Мак-Келви, Д.М.* Переработка полимеров. / Д.М. Мак-Келви. - М: Химия, 1965. - 444 с.

© **А. Е. Заикин** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, azaikin@mail.ru; **Г. Б. Бобров** – асп. той же кафедры, dusnm@mail.ru.