

*В. А. Тимофеева**, *А. Б. Соловьева**, *Н. А. Ерина***, *С. С. Рожков**,
*Н. Ф. Кедрина**, *Т. С. Зархина**, *Л. В. Нецадина**, *Н. Н. Рожкова****

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Введение

Интерес к использованию шунгитового наполнителя (ШН) вызван следующими обстоятельствами:

– наличием в составе ШН некристаллического углерода и диоксида кремния – двух компонентов, по химической природе близких к наиболее используемым наполнителям – техническому углероду (ТУ) и диоксиду кремния (белая сажа). Следует заметить, что хотя минеральная и углеродная части ШН химически не связаны друг с другом, они не разделяются даже при диспергировании ШН до размеров ~1 мкм (Шунгиты..., 1984; Solovieva et al., 1996);

– способностью вводиться практически во все полярные и неполярные полимеры, что связано с присутствием в составе ШН компонентов с гидрофильными и гидрофобными свойствами и метастабильностью структуры шунгитового углерода; а также возможностью изменения поверхностных свойств и структуры ШН при химической модификации (Рожкова, 1992; Rozhkova, 2000);

– распространенностью и неглубоким залеганием шунгитовых пород и высоким содержанием в них углерода (разведанные запасы оцениваются в сотни млн тонн, при этом на долю углерода приходится более 250 млн тонн) (Buseck et al., 1997).

Шунгитовый наполнитель получают измельчением шунгитовых пород Карелии. Механические характеристики ШН определяются соотношением и структурой шунгитового углерода и силикатной компоненты. Особенности структуры и физико-химических свойств шунгитового углерода детально описаны (Голубев, 2000; Kovalevski et al., 1994).

Измельчение шунгитовых пород проводят обычно в три стадии с применением щековой дробилки, шаровой или струйной мельницы и керамического истирателя или виброистирателя с сепарацией порошка. После третьей стадии получается порошок (средний размер частиц 2–20 мкм), который используется в качестве наполнителя.

Для исследования влияния содержания углерода на свойства композиций выбрали три типа шунгитовых пород с содержанием углерода 98 в.% (шунгит I – Шуныга), 28–32 в.% (шунгит III разновидности, Загогино) и 2–3 в.% (лидит, Тютюгино), из которых после измельчения были получены три типа наполнителя: ШН-98, ШН-30 и ШН-2,5, соответственно. Состав и основные характеристики ШН приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Состав шунгитовых наполнителей

| Показатели | | ШН-98 | ШН-30 | ШН-2,5 |
|------------|--|-------|-------|--------|
| 1 | Содержание углерода, % | 98 | 30 | 2,5 |
| 2 | Минеральные составляющие, % | | | |
| | SiO ₂ | 0,78 | 61,6 | 95,35 |
| | Al ₂ O ₃ | – | 3,85 | 0,45 |
| | TiO ₂ | – | 0,25 | 0,02 |
| | Fe ₂ O ₃ + FeO | – | 1,65 | 0,5 |
| | MgO | – | 0,6 | 0,47 |
| | CaO | – | 0,19 | – |
| | K ₂ O | – | 1,2 | 0,25 |
| | Na ₂ O | – | 0,24 | 0,1 |
| | MnO | – | 0,02 | 0,01 |
| | NiO | – | – | – |
| | CoO | 0,02 | – | – |
| | Cr ₂ O ₃ | 0,07 | – | – |
| | V ₂ O ₅ | 0,5 | – | – |
| | CuO | 0,03 | – | – |
| 3 | Содержание серы, % | 0,6 | 0,4 | 0,35 |
| 4 | Содержание воды, % | 0,7 | 0,35 | 0,2 |
| 5 | Содержание кислотных групп, мг-экв/г | 0,073 | 0,124 | 0,054 |
| 6 | Содержание растворимых органических веществ, мас.% | 0,042 | 0,126 | 0,025 |

Таблица 2

Основные физико-химические параметры шунгитовых наполнителей

| Показатели | | ШН-98 | ШН-30 | ШН-2,5 |
|------------|---|-------|--------|--------|
| 1 | Диаметр частиц, мкм* | 1–90 | 0,5–10 | 1–20 |
| 2 | pH водной суспензии | 6,0 | 4,95 | 6,35 |
| 3 | Плотность, г/см ³ | 1,9 | 2,4 | 2,7 |
| 4 | Удельная поверхность, м ² /г** | 9,3 | 19 | 1,6 |

Примечание. * – размер частиц определен на лазерном дифракционном микроанализаторе “Analysette 22” ф. Fritsch; ** – дисперсный состав наполнителей и форма частиц проанализированы методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-35C.

* Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва.

** Digital Instruments/Veeco Metrology Group, Santa Barbara, USA.

*** Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск.

По данным электронно-микроскопического анализа, частицы измельченных шунгитов характеризуются широким распределением по размерам и преимущественно изодиаметричной формой, за исключением ШН-2,5, а также некоторой доли анизометричных частиц ШН-98 (Дубникова и др., 1999). Размер основной фракции частиц во всех типах шунгитов составляет 2–8 мкм. Частицы шунгитового наполнителя характеризуются мозаичной структурой поверхности с чередующимися минеральными и углеродными участками, что позволяет рассматривать ШН как комбинированный наполнитель (Рожкова, 1992; Дубникова и др., 1999). Если поверхность углеродных и минеральных участков имеет различную адгезию к полимерной матрице, изменение типа ШН может оказать существенное влияние как на механические, так и на электрические свойства композита.

Композиционные системы на основе полипропилена

Объекты и методы исследования

Для получения композиций использовали изотактический полипропилен (ПП) с показателем текучести расплава ПТР = 2,2 г/10 мин (нагрузка 2,1 кг, температура 190 °С). Плотность ПП составляла 0,92 г/см³, электропроводность 10⁻¹⁶ (Ом·см)⁻¹, температурный коэффициент линейного расширения 1,1·10⁻⁴ 1/°С.

Использовали три типа шунгитовых наполнителей: ШН-98, ШН-30 и ШН-2,5.

Исследовали влияние шунгитового наполнителя на морфологию, физико-механические, адгезионные и электрические свойства композиций в зависимости от типа ШН и его содержания.

Композиции получали смешением в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе в присутствии стабилизаторов термоокислительной деструкции – топанола и дилаурилдитиопропионата (1 и 0,6 мас.%, соответственно) – при 190 °С, скорости вращения роторов – 60 об/мин, времени смешения – 10 мин. Содержание ШН в композициях варьировалось от 1 до 50 об.%. Для физико-механических испытаний образцы получали прессованием между полиимидными пленками при температуре 190 °С под давлением 10 МПа с последующим охлаждением водой со скоростью охлаждения 20 °С в мин.

1. Атомно-силовая микроскопия

Для получения АСМ-изображений использовали сканирующий зондовый микроскоп MultiMode™ Nanoscope IIIa™ (Digital Instruments/Veeco Metrology Group, 112 Robin Hill Road, Santa Barbara, CA 93117, USA). АСМ-исследование проводили в полуконтактной моде (tapping mode) кремниевыми зондами с жесткостью 40 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм. Образцы для получения АСМ-изображений получали кристаллизацией из расплава полимера, помещаемого между поверхностями пластинок слюды (кристаллизация на слюде).

2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Степень кристалличности и температуру кристаллизации ПП в композициях с ШН определяли методом ДСК с использованием сканирующих калориметров DuPont 910 и Perkin-Elmer DSC7. Для расчета степени α кристалличности ПП использовали соотношение $\alpha = \Delta h / \Delta h_0$, где Δh – теплота плавления, рассчитанная из площади пика плавления образца, ограниченной базовой линией, отнесенная к навеске полимера; $\Delta h_0 = 165$ Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПП (Вундерлих, 1979).

3. Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине «Инстрон 1122» фирмы «Instron Ltd.» методом одноосного растяжения. Из полученных диаграмм растяжения рассчитывали модуль упругости E , предел текучести σ_T и предельное удлинение при разрыве ε_p .

Для определения ударной вязкости a по Изоду на образцах с надрезом использовали маятниковый копер (ГОСТ 19109-84). Ударную вязкость рассчитывали по формуле $a = A/bS_k$, кДж/м², где A – энергия удара, затраченная на разрушение образца, b – ширина образца, S_k – толщина образца под надрезом.

4. Испытания на адгезионную прочность проводили на многогнездовом адгезиометре при комнатной температуре методом «выдергивания» (pull-out) стальной проволоки диаметром 150 мкм, предварительно вводимой в расплав композиций. Детальное описание метода приведено в работе Ю. А. Горباتкиной (1987).

5. Измерение электропроводности композиций* на постоянном токе σ_{dc} проводили потенциометрическим (четырёхэлектродным) методом (ГОСТ 20214-74). Изменяя напряжение на выходе источника питания, измеряли ток в цепи I и падение напряжения на участке между электродами U . Расчет значения электропроводности – σ_{dc} проводился по формуле: $\sigma_{dc} = tg\alpha l/S$, где l – расстояние между электродами, S – площадь поперечного сечения образца, $tg\alpha$ – тангенс угла наклона зависимости $I(U)$. Значения порога протекания Φ^* определяли на основе аппроксимации экспериментальной зависимости $\sigma_{dc}(\Phi)$ с использованием соотношения $\sigma_{dc} \sim (\Phi - \Phi^*)^{1,9}$ (Φ – объемная концентрация ШНП).

Электропроводность σ_{ac} и диэлектрическую проницаемость ε_{ac} в переменных полях определяли в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образца, с использованием мостов переменного тока GenRad RLC Digibridge GR 1693 в диапазоне частот 12–2×10⁵ Гц и температур 25–120 °С, а также Broadband Dielectric Spectrometer (Novocontrol) в интервале частот 10⁻³ – 10⁷ Гц при комнатной температуре.

Действительную ε' и мнимую ε'' части комплексной диэлектрической проницаемости в СВЧ области определяли резонаторным методом (Лушейкин,

* Измерения проводили в Институте синтетических полимерных материалов РАН и в Институте радиотехники и электроники (Фрязинское отделение) РАН.

1988) на измерителях КСВН серии Р2. Измерения проводили в направлениях как вдоль, так и перпендикулярно плоскости прессования на частотах 4,8, 6,6, 11,1 и 20,3 ГГц. Из величины ϵ'' по формуле $\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость свободного пространства, находили значение электропроводности в СВЧ-области.

Результаты и их обсуждение

Влияние шунгитового наполнителя на процесс кристаллизации и структуру полипропилена

Как правило, введение наполнителя меняет морфологию полимера, в частности, степень кристалличности. Введение углеродных наполнителей в полиолефины оказывает влияние на скорость и температурные параметры кристаллизации, а также на степень кристалличности композиций (Tan et al., 1990; Mucha et al., 2000).

Особенности структурной организации наполненных полимерных систем наиболее отчетливо выявляются при исследовании композиций, полученных при свободной кристаллизации из расплава между пластинами слюды (рис. 1, 2).

На рис. 1 приведено изображение участка поверхности исходного ПП при кристаллизации на слюде. Всю видимую площадь занимает сферолит, размеры которого составляют ~80 мкм (рис. 1, а). При этом отчетливо фиксируется ламеллярная структура сферолита (рис. 1, б).

При введении всех типов ШН структура поверхности ПП существенно изменяется (см. рис. 2, табл. 3). На рис. 2, где представлены изображения участков поверхности шунгитонаполненного ПП, полученные в режиме топографии, размеры сферолитов (выделены пунктиром) существенно уменьшаются при увеличении содержания ШН. При этом фиксируемые изменения зависят от типа ШН (Тимофеева, 2005).

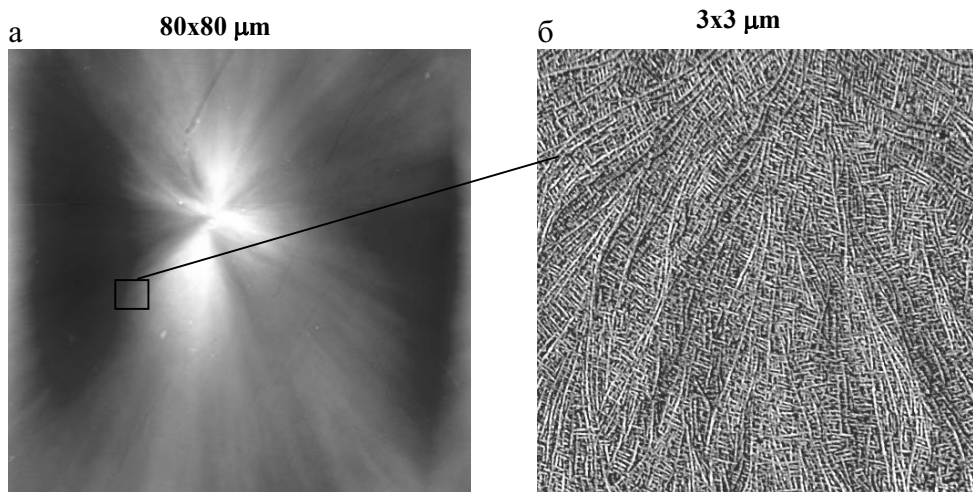


Рис. 1. АСМ-изображения топографии участков поверхности исходного ПП (кристаллизация на слюде)

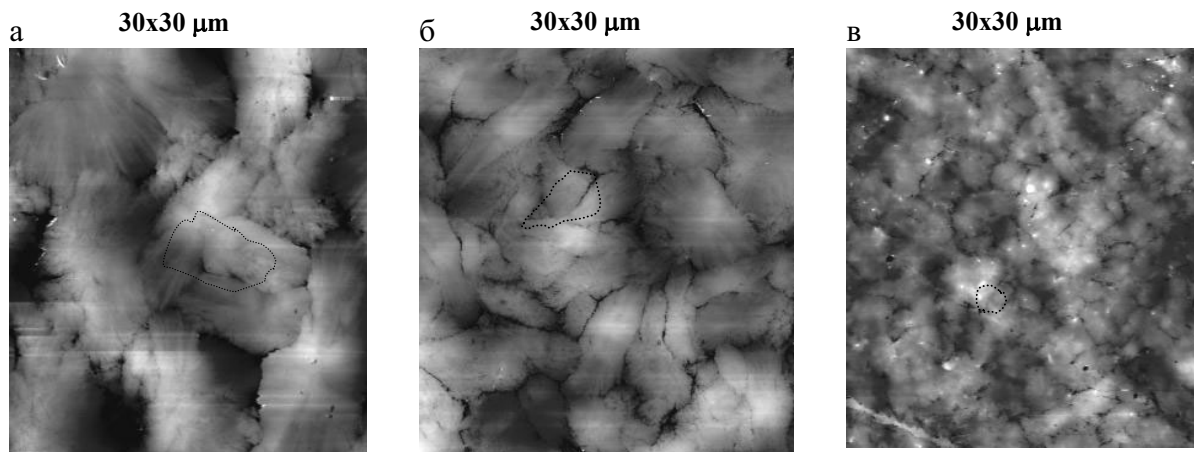


Рис. 2. АСМ-изображения топографии участков поверхности шунгитонаполненного ПП (кристаллизация на слюде) с разным содержанием ШН-30:

а – 5, б – 15, в – 45 об.%

Таблица 3

Размеры сферолитов полипропилена в композициях ПП – ШН, мкм

| Объемное содержание ШН в ПП, % | ШН-98 | ШН-30 | ШН-2,5 | Исходный ПП |
|--------------------------------|----------|----------|----------|-------------|
| 5 | 20,3±5,0 | 12,8±4,1 | 27,3±3,8 | |
| 15 | 6,3±2,5 | 5,2±2,8 | 19,8±5,5 | 80 |
| 45 | 9,5±4,7 | 1,6±0,5 | 8,8±2,5 | |

В наибольшей степени эффект уменьшения размеров сферолитов ПП с ростом содержания ШН проявляется для ШН-30. В этом случае характерные размеры сферолитов ПП составляют ~2 мкм при $\Phi \approx 45$ об. %.

Введение всех типов ШН в количестве $\Phi \geq 10$ об. % в ПП приводит к существенному росту температуры кристаллизации и степени кристалличности ПП (Дубникова и др., 2003).

На рис. 3 представлены зависимости температуры кристаллизации $T_{кр}$ полипропилена от объемного содержания ШН. Максимальное увеличение $T_{кр}$ наблюдалось в присутствии ШН-30 (кривая 2) и составило ~15 °С, что позволяет полагать его более высокую способность к зародышеобразованию по сравнению с ШН-98 и ШН-2,5.

Активность частиц наполнителя как зародышеобразователя может быть связана как с физическими параметрами частиц (размер, форма), так и с их химической структурой. Поскольку частицы всех измельченных шунгитов имеют преимущественно форму, близкую к сферической, следовательно, различие в зародышеобразующей активности шунгитовых наполнителей в процессе кристаллизации ПП не связано с формой частиц и может быть обусловлено влиянием химической структуры частиц на интенсивность их взаимодействия с макромолекулами ПП. В частности, проявление активности ШН как зародышеобразователей при взаимодействии с ПП можно связать с наличием в составе шунгитов экстрагируемых органических соединений (алифатические насыщенные кетоны и сложные эфиры, имеющие разветвленное строение, с незначительной примесью ароматических соединений), обеспечивающих высокое адгезионное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей. Наибольшее содержание экстрагируемых веществ наблюдалось у ШН-30 (табл. 1) (Соловьева и др., 1999).

Кроме того, как видно из данных табл. 2, особенностью измельченного ШН-30 является малый размер частиц и наибольшая среди измельченных шунгитов удельная поверхность. Частицы ШН-30 характеризуются также самой высокой пористостью (Понькина и др., 1981). Следовательно, в случае ШН-30 способность к сорбции полимерных молекул должна быть максимальна.

На рис. 4 представлены зависимости степени кристалличности (α) ПП от концентрации наполнителя (Φ) для разных типов ШН. Видно, что во всех случаях величина α возрастала с увеличением содержания ШН. При этом максимальное повышение степени кристалличности (~15–16%) достигалось в композициях ПП с ШН-30 и ШН-98.

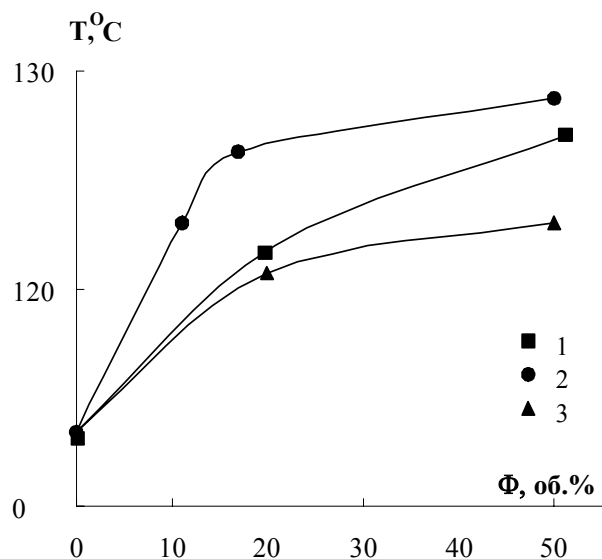


Рис. 3. Зависимости температуры кристаллизации ПП от объемного содержания:

1 – ШН-98, 2 – ШН-30, 3 – ШН-2,5

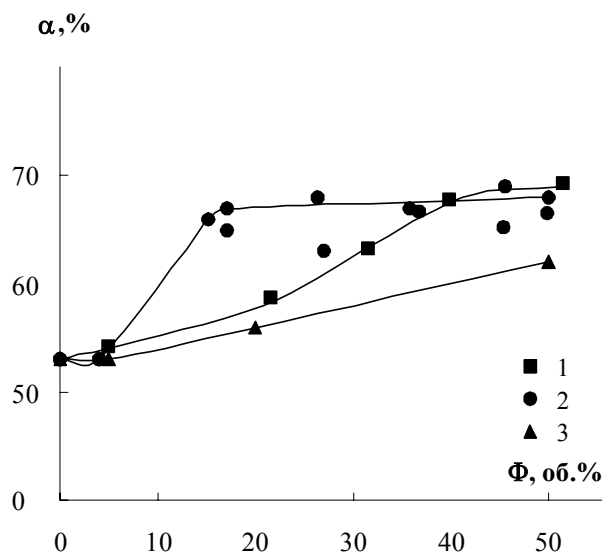


Рис. 4. Зависимости степени кристалличности от объемного содержания:

1 – ШН-98, 2 – ШН-30, 3 – ШН-2,5

Для ШН-98 соответствующая величина Φ составила 40 об. % (кривая 1), в случае ШН-30 предельное повышение α достигалось при $\Phi \approx 10$ –15 об. % и практически не изменялось при дальнейшем увеличении содержания наполнителя (кривая 2). Медленнее всего степень кристалличности ПП возрастала в присутствии ШН-2,5 (кривая 3).

Полученные зависимости коррелируют с выявленным на основе данных АСМ уменьшением размеров сферолитов по мере возрастания объемного содержания Φ шунгитового наполнителя. В наибольшей степени возрастание степени кристалличности и уменьшение размеров сферолитов выражены для системы ПП – ШН-30. Следует отметить также, что размеры сферолитов в этой системе отличаются меньшими разбросами по величинам, что свидетельствует о большей однородности формирующейся кристаллической фазы ПП в присутствии ШН-30 по сравнению с другими типами ШН.

Влияние шунгитового наполнителя на механические характеристик и композиционных материалов на основе полипропилена

Для композиций ПП – ШН наблюдается изменение механических характеристик в зависимости от типа введенного ШН и степени наполнения (Дубникова и др., 1999; Тимофеева и др., 2001). На рис. 5 представлены зависимости модуля упругости E от объемного содержания наполнителя для композиций ПП с тремя типами ШН. Видно, что модуль упругости шунгитонаполненного ПП значительно возрастает с увеличением содержания ШН.

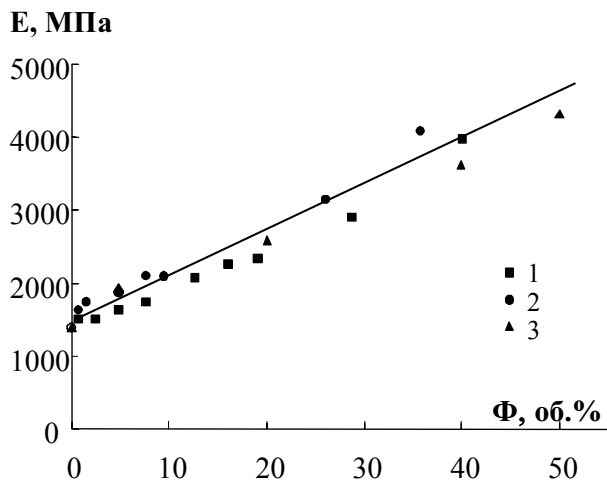


Рис. 5. Зависимости модуля упругости E шунгитонаполненного ПП от объемного содержания наполнителя: 1 – ШН-98, 2 – ШН-30, 3 – ШН-2,5

На рис. 6 приведена зависимость предела текучести σ_T от содержания ШН. Характер концентрационной зависимости σ_T для наполненных полимеров обычно определяется уровнем адгезионной связанности компонентов. Значения предела текучести композиций ПП с ШН заметно превышают расчетные значения для систем с нулевой адгезией, соответствующих модели минимального эффективно нагруженного сечения, предполагающей отслоение всех включений при разрыве (Nicolais,

Narkis, 1971). Видно, что с увеличением Φ предел текучести для всех исследуемых композиций снижается слабо, а в присутствии ШН-30 при малых значениях Φ (до 5 об.%) наблюдается даже повышение σ_T . Такое поведение зависимостей $\sigma_T(\Phi)$ может быть связано с высокой адгезией частиц ШН к полимерной матрице.

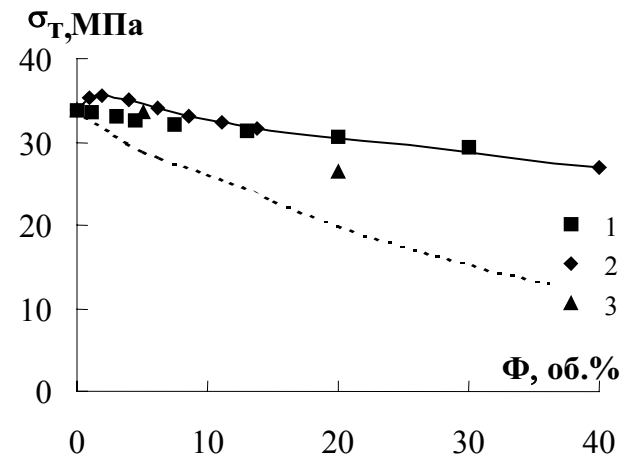


Рис. 6. Зависимости предела текучести σ_T шунгитонаполненного ПП от объемного содержания наполнителя: 1 – ШН-98, 2 – ШН-30, 3 – ШН-2,5. Пунктиром изображена расчетная кривая для частиц с нулевой адгезией к полимерной матрице

Исходный ПП относится к высокопластичным полимерам и в процессе одноосного растяжения деформируется неоднородно с образованием шейки. При введении всех ШН наблюдается сильное падение деформационных свойств ПП (рис. 7). Уже при малом содержании наполнителя не происходит распространение шейки на весь образец, при повышении Φ материал разрушается на стадии образования шейки, и при $\Phi > 8$ об.% композиции разрушаются квазихрупко.

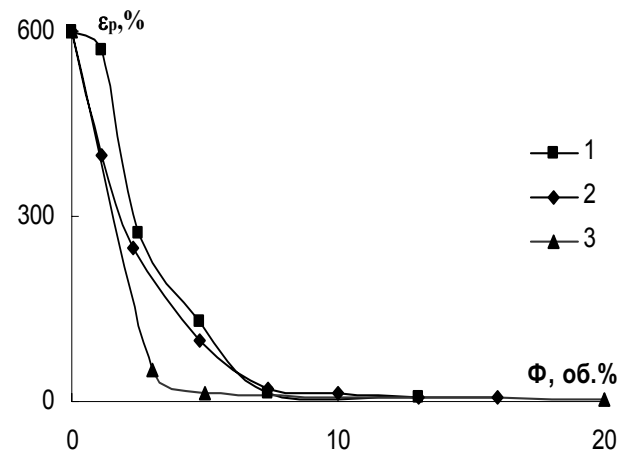


Рис. 7. Зависимости относительного удлинения при разрыве шунгитонаполненного ПП от объемного содержания наполнителя: 1 – ШН-98, 2 – ШН-30, 3 – ШН-2,5

Для композиций ПП с шунгитом характерно преимущественно когезионное разрушение и сохранение адгезионной связанности частиц с полимером. Такое заключение подтверждается результатами электронно-микроскопического анализа.

Характер зависимостей физико-механических свойств композиций ПП – ШН согласуется с заключением о высокой адгезии частиц наполнителя к полимерной матрице и повышении степени кристалличности в исследуемых системах вследствие «активности» ШН как зародышеобразователя.

Для улучшения деформационных характеристик шунгитонаполненного ПП в двойные композиции ПП – ШН был введен каучук – СКЭПТ (рис. 8).

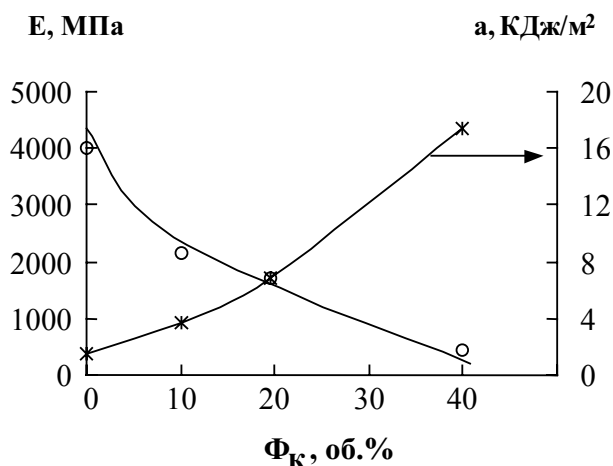


Рис. 8. Зависимости модуля упругости E и ударной вязкости a композиций ПП – ШН-98 (~40 об.%) – СКЭПТ от объемного содержания каучука Φ_k

Для композиций, содержащих 20 об.% СКЭПТ, наблюдается оптимальное соотношение величин a и E . Действительно, сравнение найденных значений E и a с данными для ПП показывает, что при введении 40 об.% ШН-98 и 20 об.% каучука может быть получен материал с более высокими по сравнению с исходным ПП значениями модуля упругости ($E = 1700$ МПа, $E^{ПП} = 1380$ МПа) и ударной вязкости ($a = 6$ кДж/м², $a^{ПП} = 2,5$ кДж/м²).

Влияние шунгитового наполнителя на адгезионные свойства полипропилена

Полипропилен, как и другие полиолефины, обладает крайне низкой адгезией к внешним поверхностям. На рис. 9 приведены зависимости адгезионной прочности τ от концентрации наполнителя для композиций ПП с тремя типами ШН.

Видно, что при введении в ПП шунгитового наполнителя зависимость $\tau(\Phi)$ проходит через максимум (Горбаткина и др., 2001). При использовании в качестве наполнителя ШН-2,5, а также ШН-98 максимум наблюдается при небольших (1–2 об.%) количествах наполнителя. При введении в полипропилен

ШН-30 характер зависимости $\tau(\Phi)$ изменяется. При малых концентрациях наполнителя (2–5 мас.%) значения τ возрастают. Однако в этом случае повышенные значения сохраняются в достаточно широком интервале концентраций (до $\Phi \cong 15$ об. %), после чего межфазная прочность резко уменьшается. Падение адгезионной прочности при больших степенях наполнения, по-видимому, связано с изменением фактической площади контакта адгезива и проволоки.

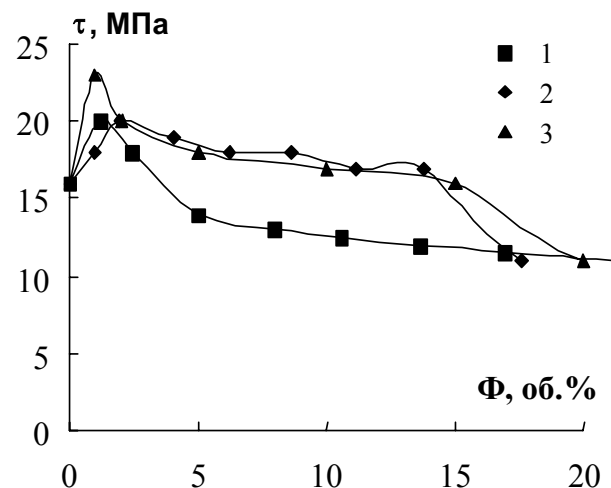


Рис. 9. Зависимость адгезионной прочности τ соединений наполненный ПП – стальная проволока от объемного содержания ШН в полимере

Площадь соединений $S = 0,45$ мм². 1 – ШН-98, 2 – ШН-30, 3 – ШН-2,5

Подобные зависимости наблюдались ранее (Хеладзе и др., 1990) при исследовании адгезионной способности полиэтилена высокой плотности, наполненного измельченными отходами горнорудного производства. Более того, случаи, когда зависимость адгезионной прочности от концентрации наполнителя описывается кривой с экстремумом, наблюдаются не только для наполненных термопластов, но и для наполненных реактопластов.

Электрофизические свойства композиций ПП – ШН

Введение углеродсодержащих наполнителей в полиолефины позволяет снизить сопротивление исходно диэлектрических полимерных материалов (Чмутин и др., 1996; Song et al., 1984). Значительное возрастание проводимости композиции (на несколько порядков) происходит в относительно узком диапазоне концентраций наполнителя и характеризуется так называемым «порогом перколяции» (или протекания). Это связано с образованием внутри непроводящей матрицы проводящих цепочек в результате непосредственного контакта частиц наполнителя (Пономаренко и др., 2001; Pike et al., 1974; Ропота-ренко et al., 1994). Значение порога протекания зависит от формы частиц наполнителя (Charlaix et al., 1984). Для вытянутых частиц (Pike et al.,

1974; Yamaki et al., 1975, 1978) и частиц чешуйчатой формы (Чмутин, 1992; Yamaki et al., 1975) порог протекания ниже, чем для сферических частиц. Это связано с тем, что в последнем случае увеличивается вероятность образования проводящих цепочек, так как сферические частицы могут иметь большее число контактов с соседями (Efros, Shklovskii, 1976).

На рис. 10 приведены зависимости удельной электропроводности на постоянном токе σ_{dc} композиций ПП с разными типами ШН от объемного содержания Φ наполнителя. Для сопоставления на этом же рисунке показаны аналогичные зависимости для композиций с использованием сажи и графита в качестве наполнителей. Введение в ПП сажи и графита, средние размеры частиц которых составляли 0,03 мкм и 50 мкм, осуществлялось в тех же условиях, что и введение ШН (Чмутин и др., 2004).

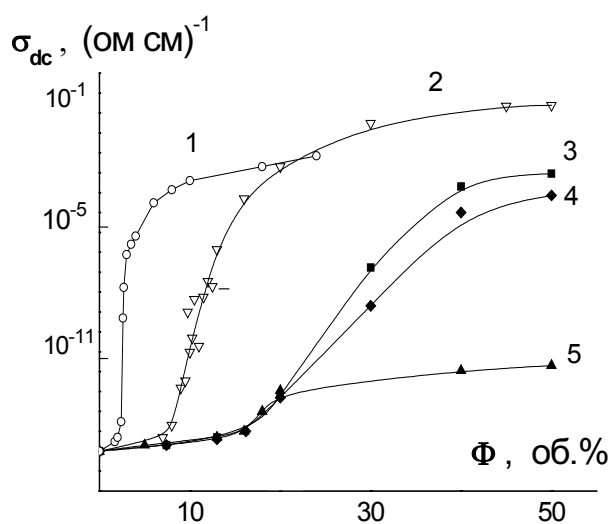


Рис. 10. Зависимости электропроводности σ_{dc} на постоянном токе от объемной концентрации наполнителя Φ для композитов на основе полипропилена и различных типов наполнителей:

1 – сажа, 2 – графит, 3 – ШН-98, 4 – ШН-30, 5 – ШН-2,5

Все зависимости проявляют пороговый характер с резким возрастанием величин удельной электропроводности, при $\Phi > \Phi^*$ (Φ^* – порог протекания). В табл. 4 приведены величины удельной электропроводности всех исследованных наполнителей σ_{dc}^0 , предельных значений электропроводности σ_{dc}^m и порога протекания Φ^* исследованных композиций.

Таблица 4

Электрофизические характеристики наполнителей и композиций на их основе

| | Сажа | Графит | ШН-98 | ШН-30 | ШН-2,5 |
|---|-----------|--------|-----------|-----------|------------|
| $\sigma_{dc}^0, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ | 10^2 | 10^3 | 1 | 10^{-1} | 10^{-4} |
| $\sigma_{dc}^m, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ | 10^{-1} | 10^1 | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-11} |
| $\Phi^*, \text{об.}\%$ | 3 | 12 | 29 | 27 | 20 |

Для композитов с наполнителями ШН-30 и ШН-98 пороги протекания близки и составляют, соответ-

ственно, 27 об.% и 29 об.%. Значения Φ^* высоки, по сравнению с теоретическим значением 17 об.% (Чмутин и др., 1994).

Как следует из рис. 10, при низких содержаниях наполнителя ($\Phi \ll \Phi^*$) σ_{dc} практически не зависит от типа шунгитового наполнителя. По-видимому, это связано с тем, что ниже порога протекания частицы наполнителя изолированы друг от друга полимерными прослойками, и σ_{dc} композита определяется главным образом проводимостью этих прослоек. При $\Phi > \Phi^*$, когда σ_{dc} композита в значительной степени определяется проводимостью наполнителя σ_n , это различие увеличивается с ростом содержания наполнителя.

Различия в величинах Φ для сажи, графита и ШН могут быть связаны с различиями в размерах частиц этих наполнителей и величинах их удельной электропроводности. Полученные данные показывают, что шунгитовый наполнитель может оказаться более перспективным по сравнению с традиционными (графит, технический углерод и порошки металлов) для получения материалов с σ_{dc} в интервале 10^{-11} – 10^{-2} (Ом·см) $^{-1}$. Из рис. 10 следует, что в случае применения традиционных наполнителей проводимость указанного уровня достигается вблизи порога протекания, т. е. в области концентраций, где воспроизводимость электрических свойств наполненных систем чрезвычайно низка (Гуль, Шенфильд, 1984). При использовании ШН композиты с заданным уровнем электропроводности удобнее получать при $\Phi > \Phi^*$ (рис. 10), где электрические свойства меньше зависят от содержания наполнителя, что существенно повышает воспроизводимость электрических характеристик при изготовлении изделия.

Введение в смесь ПП – ШН 20 об.% каучука СКЭПТа существенно улучшает не только прочностные характеристики композиций, но и увеличивает σ_{dc} на порядок по сравнению с двухкомпонентными системами (рис. 11). Аналогичное влияние на электрические свойства композиций ПП – ШН оказывает введение непроводящей резиновой крошки (РК). Порог протекания композиции снижается с 29 до 18 об.% при введении 20 об.% резиновой крошки в композицию ПП с ШН-98 (рис. 12), при этом электропроводность композиций увеличивается на 2–5 порядков.

По-видимому, это связано с увеличением эффективной концентрации проводящего наполнителя в матрице за счет появления в композите областей, в которых проводящий наполнитель находится не может. Действительно, при введении 20 об.% резиновой крошки в композицию реальная концентрация шунгита в ПП, соответствующая порогу протекания, составляет 21,9 об.%.

В течение многих лет композиты с электропроводящим наполнителем использовали в основном как антистатические материалы, для которых допускался достаточно широкий разброс по электрическим свойствам 10^{-9} – 10^{-6} (Ом·см) $^{-1}$, или в качестве электропро-

водящих клеев с электропроводностью 10^2 (Ом·см)⁻¹ и выше. В последнее время такие композиты применяются в электронных и радиотехнических устройствах. Для этих целей требуются материалы со строго заданным уровнем электрических свойств, в том числе и в переменных полях.

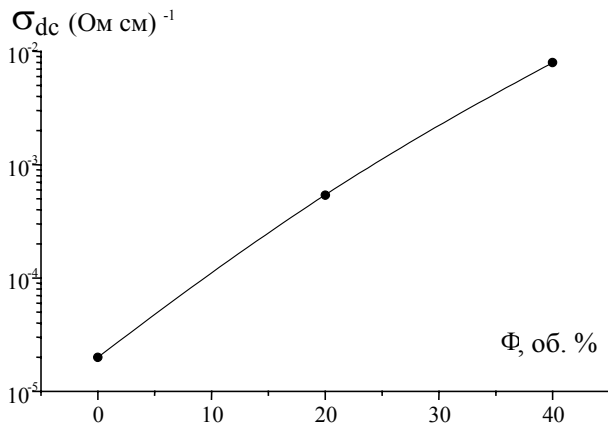


Рис. 11. Зависимость электропроводности на постоянном токе σ_{dc} для композиций ПП – СКЭПТ – ШН-98 (40 об.%) от объемного содержания Φ_k каучука

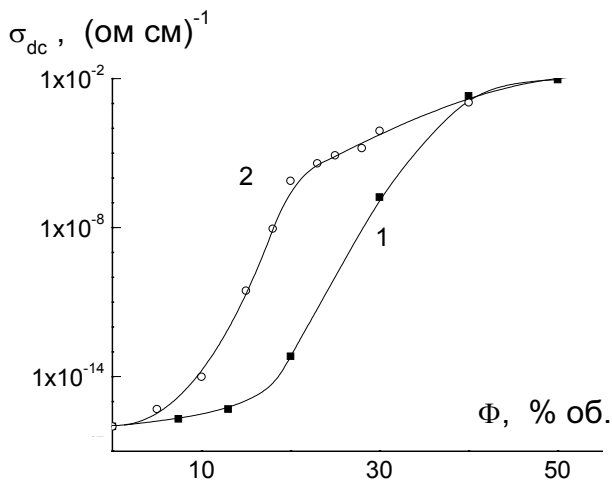


Рис. 12. Зависимости электропроводности на постоянном токе для двухкомпонентных композиций ПП – ШН-98 (1) и трехкомпонентных композиций ПП – РК (20 об.%) – ШН-98 (2) от объемного содержания ШН

На рис. 13 приведены концентрационные зависимости электропроводности всех типов исследуемых композитов на частоте 5,2 ГГц (зависимости на частотах 6,6, 11,1 и 20,3 ГГц имеют аналогичный характер). Видно, что в переменных полях сохраняется та же зависимость от типа наполнителя, что и на постоянном токе. Необходимо отметить, что электропроводность в переменных полях является суммой двух составляющих – сквозной электропроводности (как правило, совпадающей с электропроводностью на постоянном токе) и релаксационной части (σ_{rel}):

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma_{rel}.$$

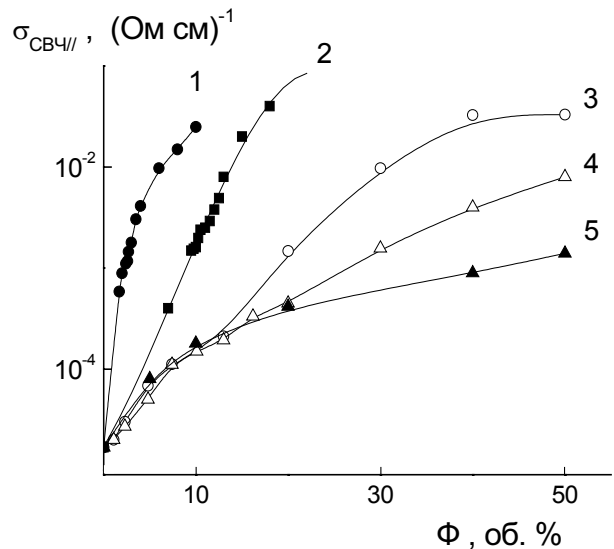


Рис. 13. Зависимости электропроводности на частоте 5,2 ГГц от объемного содержания различных углеродсодержащих наполнителей для композиций на основе ПП:

1 – сажа, 2 – графит, 3 – ШН-98, 4 – ШН-30, 5 – ШН-2,5

Релаксационная часть электропроводности определяется совокупностью релаксационных процессов в полимере, наполнителе и на межфазной границе. Как правило, доминирующим процессом, который определяет σ_{rel} композитов с электропроводящим наполнителем в исследуемом частотном диапазоне, является процесс межфазной поляризации. Детальный анализ частотных зависимостей электропроводности для композитов на основе ПП и различных углеродсодержащих наполнителей приведен в статье И. А. Чмутина и др. (2004).

Видно, что в представленных зависимостях $\sigma_{ac}(\Phi)$ отсутствует порог протекания. Однако закономерность изменения величин $\sigma_{ac}(\Phi)$ для разных типов наполнителей остается такой же, как и в случае σ_{dc} (рис. 13).

Следует отметить, что в переменных электромагнитных полях заметная электропроводность композиций с шунгитовым наполнителем фиксируется уже при $\Phi \sim 8$ об.%. Это связано с тем, что в переменных электромагнитных полях вклад в электропроводность вносят также изолированные полимером частицы наполнителя (Чмутин и др., 1996).

Выводы

Найдена взаимосвязь между зародышеобразующей активностью ШН и деформационным поведением шунгитонаполненного полипропилена. Нуклеирующий эффект ШН проявляется в повышении температуры кристаллизации ПП, уменьшении размера кристаллитов и увеличении доли кристаллической фазы. Установлена большая однородность формирующейся кристаллической фазы ПП в присутствии ШН-30 по сравнению с другими типами шунгитов.

Характер полученных зависимостей физико-механических свойств композиций ПП – ШН согласуется с заключением о высокой адгезии частиц наполнителя к полимерной матрице и повышении степени кристалличности в исследуемых системах вследствие «активности» ШН как зародышеобразователя.

Шунгитовый наполнитель может быть более перспективным по сравнению с традиционными угле-

родными наполнителями (сажей, графитом) для получения материалов с электропроводностью в интервале 10^{-11} – 10^{-2} (Ом·см)⁻¹, когда требуется повысить воспроизводимость электрических характеристик при изготовлении изделий из таких композиций.

Для повышения прочностных и проводящих характеристик композиций ПП – ШН могут быть использованы трехкомпонентные смеси.

ЛИТЕРАТУРА

- Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979.
- Голубев Е. А. Надмолекулярное наноструктурирование в природных некристаллических веществах по данным сканирующей зондовой микроскопии // Материалы совещания «Зондовая микроскопия 2000». Н. Новгород, 2000. С. 97–102.
- Горбаткина Ю. А. Адгезионная прочность в системах волокно – полимер. М., 1987. 192 с.
- Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Соловьева А. Б. и др. Адгезионные свойства полиолефинов, наполненных шунгитом. Наполненный полипропилен // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75, № 12. С. 2206–2211.
- Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984.
- Дубникова И. Л., Кедрина Н. Ф., Соловьева А. Б. и др. Механические и электрические свойства композиций полипропилена с углеродсодержащим наполнителем-шунгитом // Высокомолекулярные соединения, сер. А. 1999. Т. 41, № 2. С. 324–332.
- Дубникова И. Л., Кедрина Н. Ф., Соловьева А. Б. и др. Влияние природы наполнителя на процесс кристаллизации и механические свойства наполненного полипропилена // Там же. 2003. Т. 45, №3. С. 341–348.
- Луцкейкин Г. Ф. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988.
- Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г., Казанцева Н. Е. и др. Анизотропные эффекты в полимерных композитах с электрическими и магнитными свойствами: модели, экспериментальные результаты, применение (обзор) // Материалы, технологии, инструменты. 2001. Т. 6, № 2. С. 11–21.
- Понькина Н. А., Дюкжиев Е. Ф., Пунка А. П., Туполев А. Г. Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, 1981. 105 с.
- Рожкова Н. Н. Влияние модифицирования поверхностно-активными веществами дисперсных шунгитов на физико-механические свойства наполненных ими полимерных композиционных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. Л., 1992.
- Соловьева А. Б., Рожкова Н. Н., Глаголев Н. Н. и др. Органическое вещество шунгита как фактор, определяющий физико-химическую активность шунгитового наполнителя в полимерных композитах // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73, № 2. С. 299–306.
- Тимофеева В. А. Структурные изменения поверхности полимерных материалов в условиях объемной и поверхностной модификации по данным атомно-силовой микроскопии: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005.
- Тимофеева В. А., Кедрина Н. Ф., Дубникова И. Л. и др. Особенности влияния шунгитового наполнителя на физико-механические свойства полипропилена // Современная химическая физика. XIII симпозиум: Сб. тез. Туапсе, 2001. С. 135.
- Хеладзе Н. Д., Горбаткина Ю. А., Батиаишвили М. С., Адамия Р. Ш. Исследование адгезии в системах наполненный полиолефин – волокно // Механика композитных материалов. 1990. № 2. С. 343.
- Чмутин И. А. Исследование влияния способа получения композиций на основе полипропилена и проводящих наполнителей на их электропроводящие свойства: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1992.
- Чмутин И. А., Летагин С. В., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия (обзор) // Высокомолекулярные соединения, сер. А. 1994. Т. 36, № 4. С. 699–713.
- Чмутин И. А., Рывкина Н. Г., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г. Концентрационная зависимость электропроводности композитов в области высоких частот // Там же. 1996. Т. 38, № 2. С. 291–296.
- Чмутин И. А., Рывкина Н. Г., Соловьева А. Б. и др. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем // Там же. 2004. Т. 46, № 6. С. 1061–1070.
- Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. Ю. К. Калинина. Петрозаводск, 1984. 250 с.
- Buseck P. R., Galdobina L. P., Kovalevski V. V. et al. Shungites: the C-rich Rocks of Karelia, Russia // Canadian Mineralogist. 1997. Vol. 35, N 6. P. 1363–1378.
- Charlaix E., Gugon E., Rivier N. A Criterion for Percolation Threshold in a Random Array of Plates // Solid State Commun. 1984. Vol. 50, N 11. P. 999–1002.
- Efros A. L., Shklovskii B. I. Critical Behavior of Conductivity and Dielectric Constant Near the Metal-Non-Metal Transition Threshold // Phys. Stat. Sol., B. 1976. Vol. 76. P. 475–485.
- Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Zaidenberg A. Z., Yermolin A. N. Fullerene-like structures in shungite and their physical properties // Mol. Mat. 1994. 4. P. 77–80.
- Mucha M., Marszalek J., Fidrych A. Crystallization of Isotactic Polypropylene Containing Carbon Black as Filler // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 4137–4142.
- Nicolais L., Narkis M. Stress-strain Behaviour of SAN/Glass Bead Composites in the Glassy Region // Polym. Engng. Sci. 1971. Vol. 11. P. 1971.
- Pike G. E., Seager C. H. Percolation and conductivity: A computer study // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1974. Vol. 10, № 4. P. 1421.
- Ponomarenko A. T., Dubois P., Tchmutin I. A. et al. Correlation Between processing Methods and Electrical Properties of Carbon Black – Filled Polymer Composites. Eurofillers 97. Manchester (UK) September 8–11, 1997. CD.
- Rozhkova N. N. Shungite-a carbon-mineral filler for polymeric composite materials // Composite Interfaces. 2000. Vol. 8, N 3, 4. P. 307.

Solovieva A. B., Neschadina L. E., Rozhkova N. N. et al. The shungite Effect on the Physico-mechanical Properties of elastomers and polypropylene // Intern. J. Polymeric Mater. 1996. Vol. 26. P. 1–7.

Song Y., Noh T. W., Lee S.-I., Gaines J. R. Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold // Phys. Rev, Part B. 1986. Vol. 33, N 4. P. 904.

Tan J. K., Kitano T., Hatakeyama T. Crystallization of Carbon Fiber Reinforced Polypropylene // Journal of Materials Science. 1990. Vol. 25. P. 3380–3384.

Yamaki J., Maeda O., Katayama Y. A law of mixtures for transport properties in binary particulate composites // Rev. Electrical Communication Laboratories. 1978. Vol. 26, N 3–4. P. 616.

Yamaki J., Maeda O., Katayama Y. Volume resistivity of carbon-fibre-filled epoxy-resin under shear flow // Kobunishi Ronbunshi. 1975. Vol. 32, N 1. P. 42.