
С. С. Рожков*, В. А. Тимофеева**, А. Б. Соловьева**,
Н. Ф. Кедрина**, И. А. Чмутин***, Н. Н. Рожкова*

ШУНГИТОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА: ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ

Введение

Проблема создания полимерных композиций, обладающих электропроводящими свойствами, не теряет своей актуальности, несмотря на успехи в получении полимеров с собственной электропроводностью. Это, главным образом, связано с достаточно сложным синтезом и нестойкостью проводящих полимеров, а также с трудностью получения образцов, сочетающих хорошие электрические и физико-механические характеристики.

В последние десятилетия широко исследованы возможности получения электропроводящих полимерных материалов путем введения в полимеры тонкодисперсных проводящих наполнителей (технический углерод, графит, углеродные волокна, порошки металлов и т. д.). Электрические свойства таких композиций определяются многими факторами – типом и содержанием наполнителя; размером, формой, удельной поверхностью и характером распределения частиц наполнителя в полимерной матрице; средством полимера к наполнителю.

Для получения электропроводящих полимерных композиций со *стабильными* электрическими характеристиками необходимо избегать резкой зависимости удельной электропроводности σ_{dc} на постоянном токе от содержания наполнителя Φ , которая наблюдается для композиций на основе традиционных углеродных наполнителей (сажа, графит, углеродные волокна), обладающих высокой собственной электропроводностью (Гуль, Шенфиль, 1984). Использование в качестве наполнителя порошка природного углеродсодержащего материала – шунгита (ШН), как было показано ранее (Дубникова и др., 1999; Чмутин и др., 2004) в композициях с полипропиленом, позволяет получать системы, электропроводность которых

меняется в широком диапазоне значений, при степенях наполнения, превышающих порог протекания.

Характерным свойством ШН является хорошая совместимость как с полярными, так и с неполярными полимерами, что позволяет получать композиции с высокими степенями наполнения (Rozhkova, 2002).

Новые возможности получения электропроводящих шунгитонаполненных композиций с контролируемыми значениями σ_{dc} открывает использование для этих целей смесей полимеров с разным средством к наполнителю.

Ранее для получения сажесодержащих электропроводящих композиций использовались смеси полиэтилена с полипропиленом, полиоксиметиленом и полистиролом (Заикин и др., 1999; Ponomarenko et al., 1997; Mamunya, 1999). Было показано, что в некоторых случаях возможно снижение порога протекания для сажесодержащих смесей полимеров (по сравнению с композициями полимер – сажа) в несколько раз. Такие эффекты обычно связывались с неоднородным распределением наполнителя в полимерных смесях.

В данной работе изучена возможность контролируемого изменения электропроводящих свойств шунгитонаполненных композиций при формировании их на основе несовместимых термопластичных полимеров полипропилена и полиэтилена высокой плотности.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Для приготовления композиций использовали изотактический полипропилен (ПП) с показателем текучести расплава (ПТР) 1,7 г/10 мин (нагрузка 2,1 кг, температура 190 °С) и полиэтилен высокой плотности (ПЭ) с ПТР 1,3 г/10 мин (нагрузка 2,1 кг, температура 190 °С). Плотность ПП и ПЭ составляла 0,9 г/см³, удельная электропроводность 10⁻¹⁶ (Ом·см)⁻¹.

В качестве наполнителя использовали измельченный ШН с содержанием углерода 39 мас. %.

* Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск.

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

*** Институт радиотехники и электроники РАН, Фрязино Московской обл.

Перед измельчением куски шунгитовой породы сушили в печи (вращающийся барабан) при температуре $>350\text{ }^\circ\text{C}$ короткое время, затем породу измельчали на вибромельнице специальной конструкции.

Удельная электропроводность блочных шунгитовых пород, определяемая содержанием в них углерода, равна $10^{-1}\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ для используемого ШН (Рожкова, 1992). Согласно данным электронно-микроскопического анализа, частицы ШН характеризовались широким распределением по размерам (Дубникова и др., 1999). Размер основной фракции частиц ШН составлял 0,5–10 мкм. При этом доля такой фракции достигала 70 мас. %. Характеристики использованного ШН: размер частиц 0,5–10 мкм; удельная поверхность $40\text{ м}^2/\text{г}$; плотность $2,26\text{ г}/\text{см}^3$. Кроме того, шунгитовый порошок содержал фракцию $\sim 1\%$ от общей массы ШН со средним размером частиц 10–100 нм (по данным электронной микроскопии и динамического светорассеяния) (Рожкова и др., 2006).

Были получены двойные композиции: полипропилен – полиэтилен (ПП-ПЭ), полипропилен – ШН (ПП-ШН); трехкомпонентные шунгитонаполненные композиции на основе смесей ПП и ПЭ.

Композиции получали смешением в расплаве в смесителе типа «Брабендер». Скорость вращения роторов 60 оборотов/мин. Смешение проводилось в присутствии стабилизатора термоокислительной деструкции (Irganox) (0,1% от массы полимера) при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$. Получали двойные полипропилен-полиэтилен (ПП-ПЭ) и тройные ПП-ПЭ-ШН композиции с соотношением ПП-ПЭ 80% – 20% и 50% – 50% (ПП80-ПЭ20 и ПП50-ПЭ50). При приготовлении смесей ПП-ПЭ-ШН использовали два способа введения компонентов: 1) ШН вводили в расплав ПП и после добавляли ПЭ (способ 1); 2) ШН вводили в приготовленную двойную композицию ПП и ПЭ (способ 2).

Следует отметить, что тройные композиции при предварительном введении ШН в ПЭ не рассматривали, так как при введении ШН в ПЭ возможно изготовить ПЭ-ШН композиции с Φ не выше 13 об. %, в то же время содержание ШН в ПП могло достигать 45–50 об. %. Такие различия в количествах ШН, вводимого в исследуемые системы, определяются тем, что поверхность шунгита содержит кислородсодержащие группировки (карбокисильные, фенольные и лактонные группы), а ПЭ характеризуется меньшим, по сравнению с ПП, сродством, и вследствие этого, меньшей смачиваемостью поверхности ШН по сравнению с ПП (Соловьева и др., 1999).

Объемное содержание Φ шунгитового наполнителя в композициях варьировали от 5 до 45 об. %.

Образцы для электрофизических и физико-механических испытаний в виде пластин толщиной 0,5 мм готовили прессованием полученных композиций различного состава при температуре $190\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 20 град/мин.

Измерение удельной электропроводности* на постоянном токе σ_{dc} проводили с использованием потенциометрического метода, позволяющего исключить влияние контактного сопротивления. Для измерения σ_{dc} готовили образцы двух типов. В первом случае, для предельно низких значений σ_{dc} , которые свойственны композициям с малым наполнением ШН, когда еще не достигается Φ^* , образцы готовили в виде дисков диаметром 22 мм. На плоских поверхностях образцов с помощью электропроводящего клея формировали измерительные электроды диаметром 20 мм. Во втором случае для измерения σ_{dc} композиций с $\Phi \geq \Phi^*$ использовали образцы в виде прямоугольных пластин размерами $40 \times 5 \times 0,5\text{ мм}^3$. С помощью электропроводящего серебряного клея Dottite (электропроводность $10^4\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$) присоединяли четыре медных электрода.

Действительную ϵ' и мнимую ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости в СВЧ-области измеряли резонаторным методом (Лушейкин, 1988) на частоте 7,2 ГГц и на частоте 11,1 ГГц. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды размерами $50 \times 0,5 \times 1\text{ мм}$. Из величины ϵ'' по формуле $\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$ (Челидзе и др., 1977), где $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}\text{ Ф}/\text{м}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума, f – частота электромагнитного поля, находили значение удельной электропроводности в СВЧ-области (σ_{ac}).

Величины электропроводности для каждой концентрации ШН определяли усреднением значений, полученных при измерениях на трех образцах. Разброс в значениях σ_{ac} для образцов с одинаковым содержанием наполнителя составлял 7–14% в области высоких концентраций ШН при $\Phi > \Phi^*$, при $\Phi \sim \Phi^*$ разброс измеряемых значений составлял 20–30%, а при $\Phi < \Phi^*$ разброс увеличивался до 40%. Для резонаторного метода измерения σ_{ac} ошибка составляла 15–20%.

Для получения АСМ-изображений использовали сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 (производство NT-MDT, г. Зеленоград). АСМ-исследования проводили в полуконтактной моде (tapping mode) в режимах топографии и «фазового контраста». Режим топографии фиксирует изменение амплитуды колебаний кантилевера из-за вариаций рельефа поверхности, режим фазового контраста фиксирует сдвиг фазы колебаний кантилевера при его взаимодействии с участками поверхности, имеющими различные локальные физико-механические свойства (модуль упругости, адгезия и др.). Все измерения проводили кантилевером серии NSG 11 с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой 160 КГц. Образцы для АСМ-исследований готовили в виде пленок, которые получали при свободной кристаллизации из расплава формируемых композиций, помещенных между пластинами слюды.

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

Обсуждение результатов

Электропроводность шунгитонаполненных композиций

Как следует из (Кулезнев, 1980; Заикин и др., 1999; Мамуна, 1999), дисперсный наполнитель может преимущественно локализоваться в объеме одного из компонентов полимерной смеси или на границе между ними. Распределение наполнителя в смеси полимеров определяется прежде всего термодинамическими факторами, проявляющимися в разной адгезии смешиваемых полимеров к поверхности наполнителя, обуславливающей разную смачиваемость его поверхности разными полимерами. В формировании композиций помимо термодинамических играют роль и чисто кинетические факторы. Распределение наполнителя в смеси полимеров зависит прежде всего от различия в величинах вязкости смешиваемых полимеров, которая определяет разную скорость деформации каждой фазы при заданном напряжении сдвига в смесительном оборудовании. Перенос наполнителей из одной полимерной фазы в другую и переход их из исходно дисперсного состояния в со-

стояние дисперсии в вязком полимере определяется процессом механического перемешивания, вследствие чего условия процесса смешения и порядок введения компонентов в смесь оказывают решающее влияние на распределение наполнителя между фазами (Кулезнев, 1980), следовательно, и на электрические свойства композиций.

Результаты исследования электропроводности на постоянном токе σ_{dc} композиций ПП-ШН и смесей ПП-ПЭ-ШН, полученных различными способами, приведены на рис. 1. Как следует из рисунков, величины σ_{dc} резко возрастают в узком диапазоне концентрации Φ наполнителя. При изменении объемной концентрации ШН от 13 до 30% величина σ_{dc} композиций меняется на 12 порядков (от 10^{-16} (Ом·см) $^{-1}$ до величины 10^{-4} (Ом·см) $^{-1}$). Значения порогов протекания композиций приведены в таблице. Содержание наполнителя Φ^* , при котором происходит скачок проводимости, в теории перколяции называют «порогом протекания». Он соответствует условиям, когда частицы проводника в матрице образуют цепочечные проводящие структуры, проходящие через весь образец, или «бесконечный проводящий кластер».

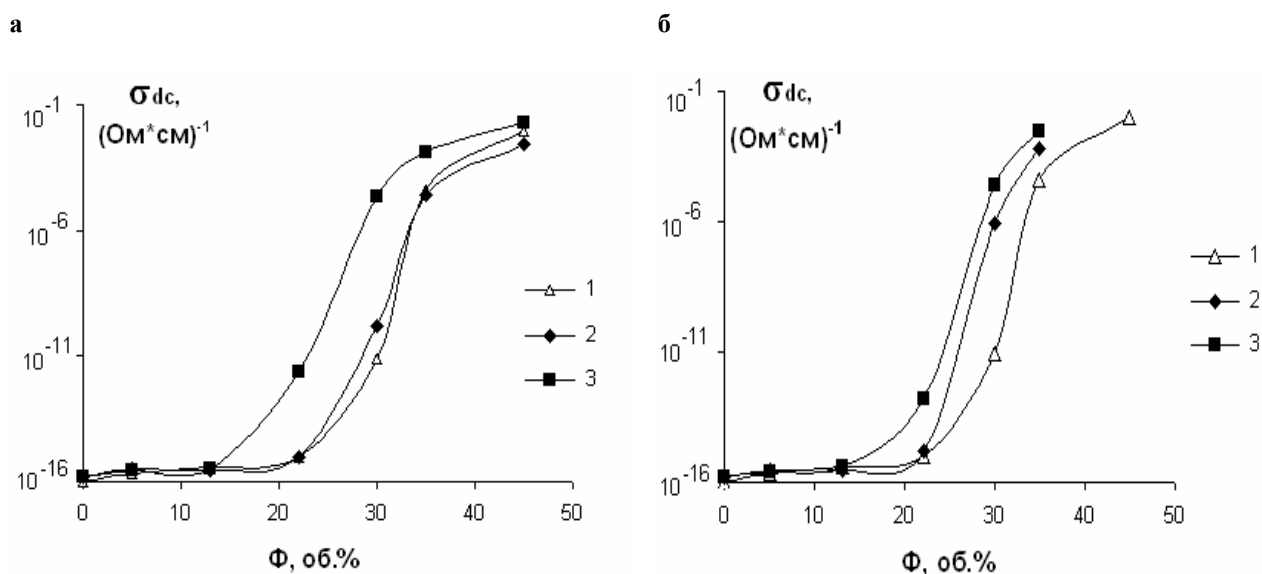


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности на постоянном токе шунгитонаполненных композиций от объемного содержания ШН при различном порядке введения компонентов:

а – ПП-ШН (1), ПП80-ШН-ПЭ20 (2), ПП80-ПЭ20-ШН (3); б – ПП-ШН (1), ПП50-ШН-ПЭ50 (2), ПП50-ПЭ50-ШН (3)

Величины порогов протекания Φ^* композиций

Композиция	ПП80-ПЭВП20-ШН		ПП50-ПЭВП50-ШН		ПП-ШН
	1	2	1	2	
Способ введения компонентов					
Φ^* , об. %	30	25	28	24	32

Поскольку разница в величинах σ_{dc} для зависимостей 2 и 3 (первый и второй способы введения компонентов) во много раз превышает разброс экспериментальных данных, получаемых при измерениях на отдельных образцах, можно сделать вывод о влиянии порядка введения компонентов на электропроводность шунгитосодержащих композиций ПП-ПЭ.

Таким образом, последовательность введения компонентов оказывается существенной для формирования композиций с заданными электрофизическими характеристиками.

Так, порог протекания ниже в том случае, когда ШН вводился в смесь ПП-ПЭ. Оказалось также, что для шунгитонаполненных композиций на основе

смеси ПП-ПЭ (при любом порядке введения компонентов) порог протекания ниже, чем для шунгитонаполненного ПП (Φ^* для композиции ПП-ШН составляет 32 об. %).

Этот эффект может быть обусловлен тем, что при предварительном введении ШН в ПП, вследствие хорошей адгезии компонентов друг к другу, наполнитель преимущественно остается в матрице ПП и при последующем введении в исследуемые системы ПЭ. В случае введения ШН в расплавленную смесь полимеров частицы ШН могут попадать как в ПП-фазу, так и в ПЭ-фазу. При смешении частицы ШН стремятся перейти в ПП из-за большего сродства ШН к ПП. Но из-за кинетических затруднений лишь малая часть частиц ШН эффективно может переходить в ПП, а большая часть наполнителя локализуется на границе ПП-ПЭ. Концентрация ШН на межфазных границах ПП-ПЭ возрастает, что может обуславливать снижение порога протекания. В шунгитонаполненных композициях на основе ПП50-ПЭ50 вследствие большей, чем для смесей ПП80-ПЭ20, неоднородности смесевой композиции концентрация ШН на границах ПП-ПЭ растет быстрее, и порог протекания снижается по сравнению со значением Φ^* для шунгитонаполненной смеси ПП80-ПЭ20.

Необходимо отметить, что различие в величинах σ_{dc} для композиций, полученных различными способами, уменьшается с ростом концентрации ШН при $\Phi > \Phi^*$. Так, для композиций ПП80-ПЭ20-ШН, полученных способами 1 и 2 при объемных концентрациях Φ наполнителя, равных 30, 35 и 45%, разница в величинах σ_{dc} составляет 5 порядков, 2 порядка и 6 раз, соответственно. Уменьшение различия связано с тем, что с увеличением концентрации наполнителя величина σ_{dc} стремится к общему для всех рассматриваемых композиций пределу σ_f в соответствии с соотношением:

$$\sigma_{dc} \sim \sigma_f (\Phi/100 - \Phi^*/100)^t,$$

где σ_f – электропроводность наполнителя, $t \approx 1,7-1,9$.

Таким образом, в тройных наполненных композициях (ПП-ПЭ-ШН) на основе несовместимых ПП и ПЭ достигаются более высокие значения удельной электропроводности на постоянном токе по сравнению с двухкомпонентными системами (ПП-ШН) вследствие неравномерного распределения наполнителя в полимерной матрице. При этом порядок введения компонентов в тройную композицию значительно влияет на величину порогов протекания и значений электропроводности композиций.

Следует отметить, что последовательность введения компонентов в систему может оказывать существенное влияние на электропроводность композиций лишь при использовании наполнителей с частицами нанометрового размера. Так, в работах (Masao Sumita et al., 1991; Mamunya, 1999), где было показано влияние порядка введения на электропроводность композиций на основе полимерных смесей, в качестве наполнителей использовали ТУ с размерами частиц ~ 30 нм. В работе (Чмутин, 1992) при использовании в качестве электропроводящего наполнителя графита

ЭУЗ-М с частицами размером 40–60 мкм такого эффекта добиться не удалось.

Аналогичное влияние ШН на электрические свойства композиций было зафиксировано и на переменном токе.

Концентрационные зависимости $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\Phi)$ и $\varepsilon'' = \varepsilon''(\Phi)$ на частоте 7,2 ГГц для композиций ПП-ШН и тройных композиций, полученных различными способами, приведены на рис. 2. Аналогичный характер зависимостей наблюдался и на частоте 11,1 ГГц. Зависимость $\varepsilon'' = \varepsilon''(\Phi)$ (рис. 2, б) характеризует изменение электрической поляризуемости композиции, определяемой дипольными фрагментами химической структуры материала, при введении в смесь ПП-ПЭ разного количества ШН, а зависимость $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\Phi)$, пропорциональная $\varepsilon'' = \varepsilon''(\Phi)$, отражает изменение джоулевых потерь в композициях с разным содержанием ШН.

Как следует из рис. 2, концентрационные зависимости σ_{ac} и ε'' от степени наполнения Φ не имеют выраженного порога протекания, в отличие от $\sigma_{dc} = \sigma_{dc}(\Phi)$, но заметно различаются для рассматриваемых способов введения ШН в смеси (кривые 2 и 3) при превышении Φ величины порога протекания Φ^* для постоянного тока при $\Phi > 30$ об. %.

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен особенностями формирования полимерных композиций методом смешения в расплаве. Если при $\Phi < \Phi^*$ вводимые в композицию частицы ШН взаимодействуют преимущественно только с полимером, то при $\Phi \approx \Phi^*$ или $\Phi > \Phi^*$ ситуация принципиально изменяется. Достижение порога протекания при увеличении доли ШН с образованием «бесконечных» кластеров – проходящих через весь исследуемый образец цепочек, образованных электрически связанными в пределах этих цепочек частицами ШН, означает, что при формировании такой композиции вводимые «жесткие» частицы ШН эффективно контактируют друг с другом через прослойки полимера (преимущественно ПП, имеющего «химическое сродство» к ШН). Полагаем, что возникновение таких ПП «проводящих» прослоек при перемешивании композиций с содержанием шунгитового наполнителя $\Phi \approx \Phi^*$ обусловлено механическим взаимодействием исходных частиц ШН микронных размеров, сопровождающимся удалением с поверхности слабо связанных агрегатов нанометровых частиц шунгита, присутствие которых в шунгитовом порошке было ранее экспериментально установлено. На такую возможность формирования ПП «проводящих» прослоек, с туннельным переносом носителей заряда между ближайшими частицами ШН субмикронных размеров указывают результаты повторных обработок ШН в лабораторной шаровой мельнице: в течение трех минут обработки площадь поверхности ШН увеличивалась от исходного значения 19 м²/г до 30 м²/г (Горбаткина и др., 2005). Образующиеся при таком «кистриании» поверхности микронных частиц ШН микрочастицы, размеры которых могут составлять сотни или даже десятки нанометров, внедряются в окружающую наполнитель полимерную среду.

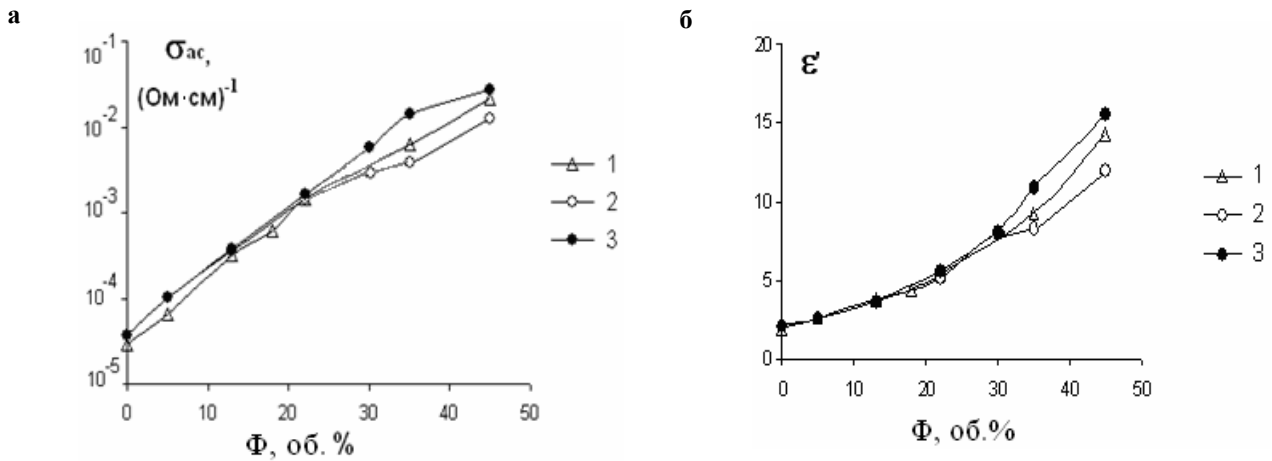


Рис. 2. Зависимости в СВЧ-области (частота 7,2 ГГц) удельной электропроводности $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\Phi)$ (а) и диэлектрической проницаемости $\epsilon' = \epsilon'(\Phi)$ (б) для шунгитонаполненных композиций от объемного содержания ШН при различном порядке введения компонентов:

ПП-ШН (1), ПП80-ШН-ПЭ20 (2), ПП80-ПЭ20-ШН (3)

Высказанные предположения о формировании в шунгитонаполненных композициях электропроводящих цепочек с участием субмикронных частиц ШН позволяют качественно понять представленные на рис. 2 экспериментальные результаты по зависимости величин ϵ' и σ_{ac} от способа введения ШН в композиции при объемных заполнениях Φ , превышающих величины порога протекания Φ^* для постоянного тока. Очевидно, что обсуждаемые выше эффекты «кистирания» макрочастиц ШН, сопровождающиеся внедрением субмикро- и наночастиц ШН в полимерную среду в окрестности каждой макрочастицы ШН, участвующей в формировании электропроводящих цепочек в шунгитонаполненной композиции, зависят от последовательности смешения компонентов при получении композиции. Так, при предварительном смешении ПП и ПЭ вводимый в эту смесь ШН в силу обсуждаемых выше факторов преимущественно будет локализоваться на межфазной границе ПП-ПЭ. При введении ШН в ПП с последующим добавлением в расплав ПЭ наполнителя, вероятнее всего, распределится в фазе ПП. Вклад в электропроводность на переменном токе вносят как частицы ШН, изолированные друг от друга прослойками полимера (ПП), так и частицы наполнителя, участвующие в образовании каналов проводимости. Так как в тройной композиции ПП-ПЭ-ШН, образуемой по способу 2, эффекты образования цепочек проводимости из частиц ШН проявляются в большей мере, нежели при формировании композиций ПП-ШН и ПП-ШН-ПЭ, то, в согласии с полученными результатами, оба значения ϵ' и σ_{ac} , измеряемые для композиции ПП-ПЭ-ШН, формируемой по способу 2, превышают соответствующие значения для композиций ПП-ШН и ПП-ШН-ПЭ, измеренные при одинаковом значении степени заполнения Φ при $\Phi > \Phi^*$.

Структура поверхности шунгитонаполненных композиций

Известно, что ПП и ПЭ несовместимы при любых соотношениях в смеси, т. е. один полимер обра-

зует дисперсную фазу в матрице другого полимера, либо оба полимера присутствуют в смеси в виде двух непрерывных фаз (Jose et al., 2004). Вследствие несовместимости этих полимеров при их смешении формируется смесевая композиция с гетерогенной структурой, особенности морфологии которой зависят от соотношения компонентов в смеси.

Из рис. 3, где представлены наиболее типичные из полученных (не менее 30 для каждого образца) АСМ-изображений в режиме фазового контраста участков поверхности размером $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ и $7 \times 7 \text{ мкм}^2$ смесей ПП80-ПЭ20 (а) и ПП50-ПЭ50 (б), следует, что в первом случае на фоне упорядоченной («снопообразной») ламеллярной структуры ПП наблюдаются включения ПЭ (50–300 нм), также имеющие ламеллярную структуру. В случае смеси ПП50-ПЭ50 (рис. 3, б) на АСМ-изображениях фиксируются протяженные неупорядоченные области кристаллических фаз ПП и ПЭ, структура которых в обоих случаях представлена ламеллами разной толщины (толщина ламелл в фазе ПП ~15 нм, в фазе ПЭ ~30 нм). Формирование протяженных кристаллических областей ПП и ПЭ в смеси ПП50-ПЭ50 подтверждается и на более крупных, с размерами окна ~10 мкм, АСМ-изображениях фрагментов поверхности.

Структура поверхности шунгитонаполненных композиций ПП80-ПЭ20 и ПП50-ПЭ50 при содержании ШН до 20 об. % мало отличается от структуры поверхности исходных смесей ПП-ПЭ и не зависит от порядка введения компонентов. В этих смесях структура ПП также характеризуется «снопообразно» организованными ламеллами с характерными толщинами ~15 нм, а ПЭ кристаллизуется в виде хаотично расположенных более «толстых» ламелл (толщина ~30 нм).

Однако при содержании ШН, превышающем 22 об. %, структура поверхности композиций оказалась зависящей от порядка введения компонентов в систему. Так, для композиции ПП80-ПЭ20-ШН при введении ШН предварительно в ПП (способ 1) формируется сфе-

ролитоподобная структура ПП, образованная радиально ориентированными ламеллями, а в случае введения ШН в смесь ПП и ПЭ (способ 2) полипропилен преимущественно кристаллизуется в виде фибриллоподобных образований (толщиной ~ 200–300 нм), также образованных ориентированными ламеллями ПП (рис. 4). ПЭ во всех случаях образует структуры, состоящие из хаотично расположенных ламеллей.

В случае композиции ПП50-ПЭ50-ШН при содержании ШН выше 20 об. % АСМ-изображения поверхности аналогичны изображениям, полученным для системы ПП80-ПЭ20-ШН с высоким содержанием ШН (рис. 5).

Подобная структура поверхности композиций ПП-ПЭ-ШН сохраняется и при более высоких содержаниях ШН.

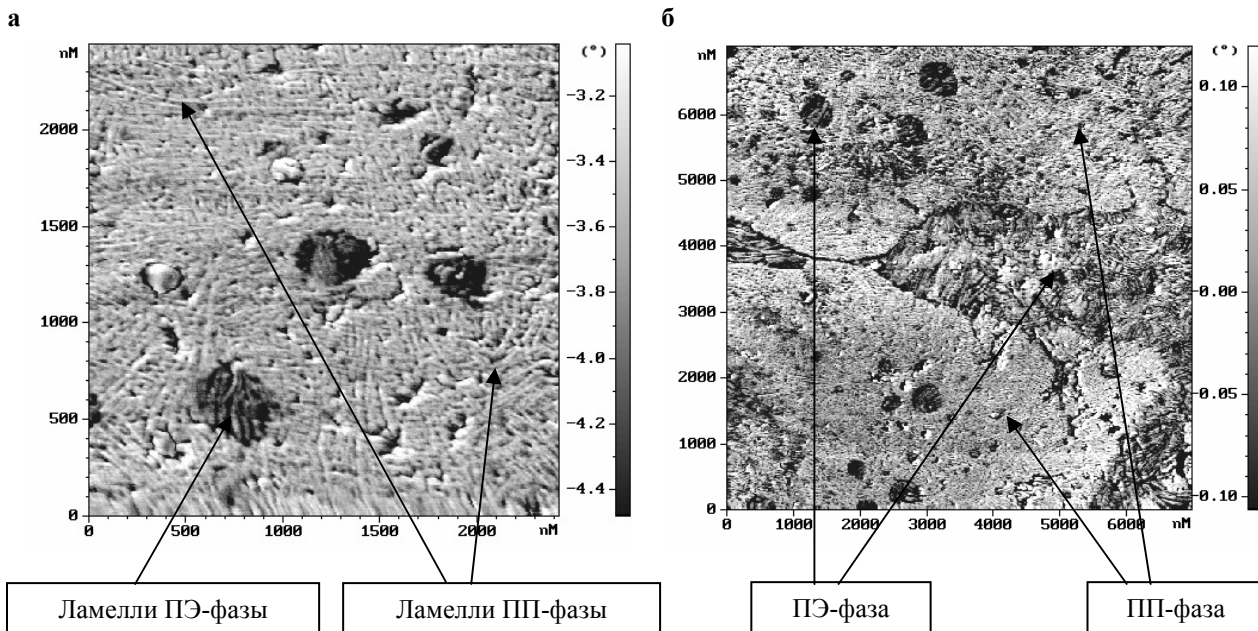


Рис. 3. АСМ-изображения участка поверхности 3×3 мкм² смеси ПП80-ПЭ20 (а) и участка поверхности 7×7 мкм² смеси ПП50-ПЭ50 (б), полученные в режиме фазового контраста

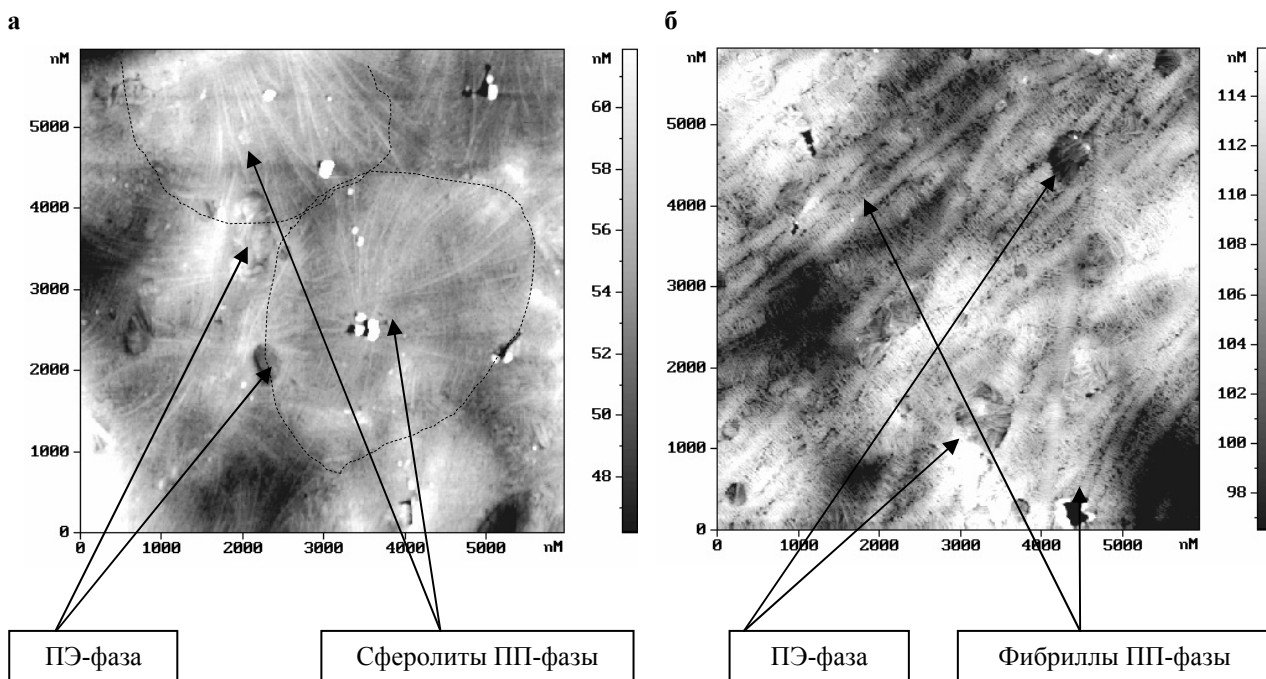


Рис. 4. АСМ-изображения участков поверхности 6×6 мкм² композиции ПП80-ПЭ20-ШН (содержание ШН 22 об. %), полученные в режиме топографии. Последовательность введения компонентов: ПП-ШН-ПЭ (а) и ПП-ПЭ-ШН (б)

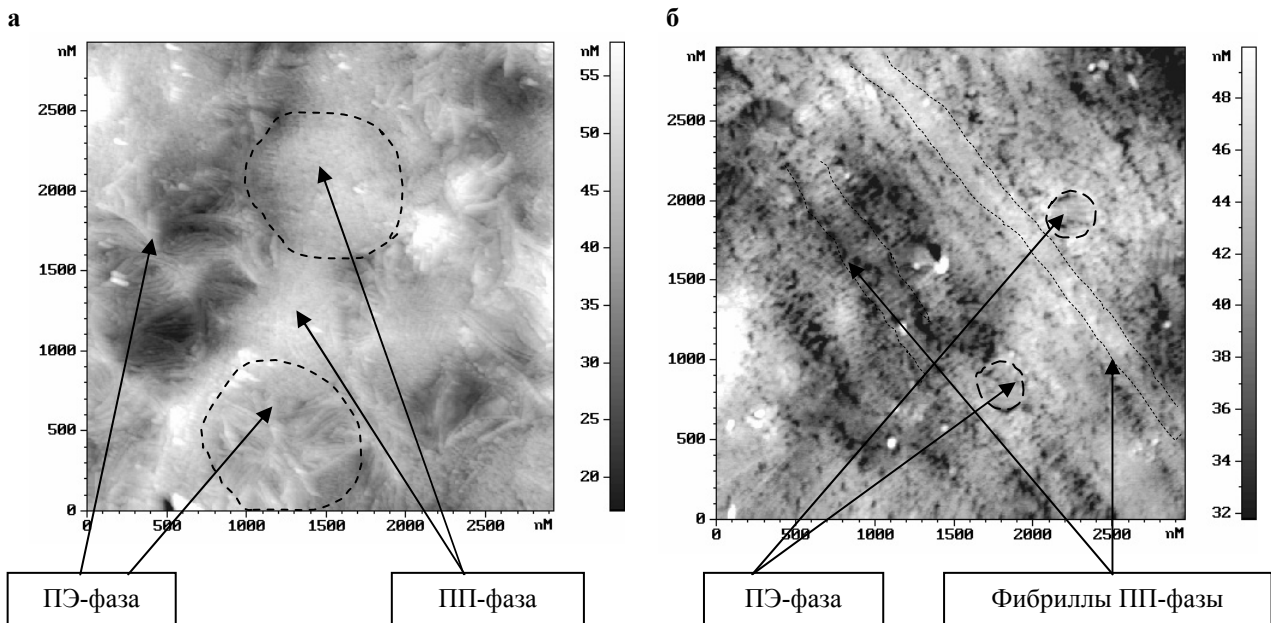


Рис. 5. АСМ-изображения участков поверхности $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ композиции ПП50-ПЭ50-ШН (содержание ШН 30 об. %), полученные в режиме топографии. Последовательность введения компонентов: ПП-ШН-ПЭ (а) и ПП-ПЭ-ШН (б)

Выводы

1. Получены электропроводящие шунгитонаполненные трехкомпонентные композиции на основе смесей ПП-ПЭ с воспроизводимыми значениями электропроводности на постоянном и переменном токе в диапазонах $\sigma_{dc} \sim 10^{-6} - 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, $\sigma_{ac} \sim 10^{-3} - 10^{-1} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, что достигается при разных контролируемых соотношениях полимерных компонентов и шунгитового наполнителя. При этом заданные значения электропроводности достигались при объемной доле Φ меньшей, чем в шунгитонаполненном ПП.

2. Показано, что порог протекания Φ^* в ПП-ПЭ-ШН на постоянном токе с формированием проходящих через весь образец цепочечных структур из частиц ШН, а также величины удельных электропроводностей σ_{dc} и σ_{ac} таких систем зависят от порядка вве-

дения компонентов. Для композиций ПП80-ПЭ20-ШН наибольшие значения σ_{dc} и σ_{ac} наблюдались при введении ШН в расплав смеси ПП-ПЭ.

3. Увеличение электропроводности на постоянном и переменном токе, наблюдаемое при введении ШН в смесь ПП и ПЭ, связывается с локализацией частиц ШН преимущественно в фазе ПП и в области межфазных границ ПП-ПЭ. При этом полагается, что электрические контакты между частицами ШН микронных размеров реализуются за счет туннельного переноса носителей заряда между частицами ШН субмикронных размеров в полимерных прослойках между частицами ШН микронных размеров.

4. Как следует из АСМ-данных, структура поверхности композиций ПП-ПЭ-ШН при больших (>20 об. %) содержаниях наполнителя зависит от порядка введения компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

Горбаткина Ю. А., Тимофеева В. А., Зархина Т. С. и др. Адгезионные свойства полипропилена, наполненного обработанным шунгитом // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т. 47, № 10. С. 1080.

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.

Заикин А. Е., Миндубаев Р. Ю., Архиреев В. П. Изучение локализации частиц технического углерода на границе фаз в гетерогенных смесях полимеров // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61, № 4. С. 495.

Кулезнев В. Н. Смесей полимеров. М., 1980. 304 с.

Луцейкин Г. Ф. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988. 160 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. 145 с.

Рожкова Н. Н., Рожкова В. С., Емельянова Г. И. и др. Стабилизация водных дисперсий нанокластеров шунгитового углерода // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Минск, 2006. С. 63–68.

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.

Челидзе Т. Л., Деревянко А. И., Куриленко О. Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев, 1977. 232 с.

Чмутин И. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1992.

Чмутин И. А., Рывкина Н. Г., Соловьева А. Б. и др. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем // Высокомолекулярные соединения, сер. А. 2004. Т. 46, № 6. С. 1061.

Jose S., Aprem A. S., Francis B. et al. Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends // European Polym. J. 2004. Vol. 40, N 9. Sept. P. 2105.

Mamunya J. P. Morphology and Percolation Conductivity of Polymer Blends Containing Carbon Black // Journal

Macromolecules Science. Physics. 1999. Vol. 38, N 5–6. P. 615.

Masao Sumita, Kazuya Sakata, Shigeo Asai et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black // Polymer Bulletin. 1991. Vol. 25. P. 265–271.

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. P. 235.

Rozhkova N. N. Role of fullerene-like structures in the reactivity of Shungite carbon as used in new materials with Advanced properties // Perspectives of Fullerene Nanotechnology / Ed. Osawa E. Dordrecht, 2002. P. 237–251.