

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СЕТКИ ЧАСТИЦАМИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СМЕСЯХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИХ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ РАСПЛАВА

© А. Е. Заикин, А. Р. Ахметов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68  
E-mail: azaikin@mail.ru

Поступила в Редакцию 31 марта 2021 г.

После доработки 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 26 июля 2021 г.

*Изучены закономерности формирования трехмерной электропроводящей сетки из частиц технического углерода в расплавах полиэтилена, полистирола, смесей полиэтилена с полидиметилсилоксаном и полиэтилена с полистиролом после действия на них деформации сдвига. Установлено, что в исследованных смесях полимеров формирование такой сетки идет с большей скоростью и за меньшее время, чем в расплаве отдельно взятого полимера. Показано, что это обусловлено концентрированием значительной части технического углерода в фазе одного из полимерных компонентов и на границе раздела полимеров. В дополнение к этому велика вероятность, что быстрому формированию сетки из наполнителя в смесях полимеров способствует более высокая скорость направленного движения частиц технического углерода к границе раздела полимеров по сравнению со скоростью неупорядоченного броуновского движения этих частиц в отсутствие такой границы. Полученные закономерности позволяют создавать электропроводящие полимерные материалы с меньшей чувствительностью их электрической проводимости к условиям переработки.*

Ключевые слова: смесь полимеров; технический углерод; электропроводящая композиция; перколяция  
DOI: 10.31857/S0044461821070124

Электропроводящие полимерные композиции нашли широкое применение в различных областях техники, но осталось немало проблем, которые сдерживают их дальнейшее распространение [1]. Известно, что для придания полимеру электропроводящих свойств содержание электропроводящего порошкообразного наполнителя в нем должно быть выше некоторой критической концентрации, называемой порогом перколяции. Величина порога перколяции зависит не только от характеристик полимера и наполнителя, но и от условий формования образца, таких как температура, время, наличие механических воздействий [2, 3], поэтому электропроводность полимеров, содержащих твердые электропроводящие частички, очень чувствительна к условиям переработки в изделии. Например, удельное электрическое сопротивление ( $\rho_v$ ) расплава полиэтилена, содержащего около 8–11 об% специального электропроводящего техниче-

ского углерода, при воздействии деформации сдвига интенсивностью даже менее  $10 \text{ с}^{-1}$  увеличивается с  $10^3$ – $10^4$  до  $10^{10}$ – $10^{14}$  Ом·см, материал приобретает свойства диэлектрика [2]. Такое явление обусловлено разрушением под действием сдвига электропроводящей трехмерной сетки, образованной частицами электропроводящего наполнителя в объеме полимера [2, 3]. На стандартном оборудовании для переработки термопластов расплав полимера подвергается воздействию сдвига со значительно большей скоростью —  $100$ – $2000 \text{ с}^{-1}$ . Пространственная сетка наполнителя может постепенно (в течение  $10$ – $10\,000 \text{ с}$ ) восстанавливаться в условиях нахождения полимера в вязкотекучем состоянии без воздействия деформаций [2, 3].

Практически все процессы переработки термопластов в изделия (экструзия, литье, выдув) предусматривают быстрое охлаждение расплава полимера. В охлажденном твердом полимере образование про-

странственной сетки наполнителя не происходит. В результате при стандартных условиях переработки электропроводящей композиции недостаточно времени для восстановления сетки из частиц технического углерода. Для достижения высокой электропроводности необходимо малое время формирования перколяционной сетки. В связи с этим задача уменьшения времени формирования такой сетки в электропроводящих полимерных материалах является весьма актуальной.

Некоторые смеси несовместимых полимеров, наполненные электропроводящим наполнителем, характеризуются повышенной электропроводностью [4, 5], что объясняется эффектом двойной перколяции. Частицы электропроводящего наполнителя концентрируются в фазе одного из полимеров и благодаря повышению локальной концентрации образуют непрерывную электропроводящую сетку. Наполненный полимер образует непрерывную фазу в смеси полимеров — вторую перколяционную проводящую структуру [4, 5]. Однако закономерности изменения электропроводности таких смесей полимеров под действием деформации сдвига недостаточно исследованы. Неизвестно, как поведет себя система с двумя перколяционными структурами в условиях действия деформации сдвига и как быстро она будет восстанавливаться вне действия деформации.

Цель работы — изучение закономерностей и скорости формирования перколяционной сетки технического углерода в смесях несовместимых полимеров после ее разрушения при переработке.

### Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны смеси полиэтилена с полистиролом и полиэтилена с полидиметилсилоксаном, для которых факт повышенной электропроводности при наполнении техническим углеродом был установлен ранее [4]. Использовали полиэтилен высокого давления марки 15813-020 [показатель текучести расплава (ПТР)  $2.1 \text{ г} \cdot 10 \text{ мин}^{-1}$ , плотность  $0.920 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , ПАО «Казаньоргсинтез»], полистирол марки ПС525 (ПТР  $8.7 \text{ г} \cdot 10 \text{ мин}^{-1}$ , ПАО «Нижнекамскнефтехим»), полидиметилсилоксан марки СКТ с молекулярной массой  $51 \cdot 10^4$  (ОАО «Казанский завод синтетического каучука»). В качестве электропроводящего наполнителя использовали печной масляный технический углерод марки П267Э (ОАО «Омск Карбон Групп») с удельной адсорбционной поверхностью  $225 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , средним размером первичных агрегатов 28 нм и удельным объемным электрическим сопротивлением  $0.015 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при уплотнении порошка до  $0.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Все смеси получали на лабораторном смесителе W50EHT (Brabender GmbH & Co KG) с объемом камеры  $50 \text{ см}^3$  при температуре  $180^\circ\text{C}$ . Для получения полимерной композиции, характеризующейся повышенной электропроводностью, необходимо концентрирование всего технического углерода в фазе одного из полимерных компонентов [4, 5]. В некоторых случаях такое распределение углерода можно достичь путем его предварительного смешения с одним из полимерных компонентов [4], поэтому трехкомпонентные составы получали в две стадии. На первой стадии смешивали технический углерод с одним из полимеров, на второй стадии полученный концентрат технического углерода смешивали с другим полимером. Время смешения на каждой стадии составляло 7 мин. Были получены две трехкомпонентные системы с объемным соотношением полимеров 50/50:

— полистирол с полиэтиленом и техническим углеродом, в которой на первой стадии технический углерод вводили в полистирол, на второй стадии к полученной смеси добавляли полиэтилен;

— полиэтилена с полидиметилсилоксаном и техническим углеродом, в которой на первой стадии технический углерод вводили в полиэтилен, на второй стадии к полученной смеси добавляли полидиметилсилоксан.

Влияния сдвиговой деформации на электропроводность полимерных композиций изучали при помощи модифицированного ротационного вискозиметра плоскость–конус. Электрическое сопротивление полимерного образца измеряли с помощью тераомметра Е6-13А (ООО «ИЦ «МЕРАТЕСТ»»), электродами служили плоскость и конус вискозиметра. Навеску  $0.4 \text{ г}$  полимерной композиции помещали между плоскостью и конусом вискозиметра, нагретого до температуры  $180^\circ\text{C}$ , выдерживали систему для прогрева материала 10 мин, далее за счет вращения электрода подвергали расплав электропроводящей полимерной композиции воздействию равномерной сдвиговой деформации со скоростью  $88 \text{ с}^{-1}$  в течение 2 мин. Во всех случаях этого времени было достаточно, чтобы тераомметр зафиксировал превращение системы из электропроводящей в не проводящую ток. Затем вращение ротора останавливали и с этого момента фиксировали изменение электрического сопротивления образца во времени.

Распределение технического углерода в смесях полимеров изучали с помощью оптического микроскопа МБИ-9 (АО «ЛЮМО») в проходящем свете на тонких срезах образцов. Срезы толщиной 7–10 мкм получали используя микротом Tesla BS-500 (Tesla, Чехия). Степень увеличения устанавливали масштабировани-

ем по снимкам микрометрической линейки «ОМП» (АО «ЛОМО»), полученным при тех же условиях, что и снимки смесей полимеров.

### Обсуждение результатов

Под действием деформации сдвига удельное электрическое сопротивление расплава полиэтилена, содержащего 4 об% технического углерода, возрастает с  $1 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^{11}$  Ом·см и более, в результате чего композит приобретает свойства диэлектрика. После остановки вращения электрода при отсутствии сдвигового воздействия у расплава композиции электрическое сопротивление длительное время сохраняется на уровне  $1 \cdot 10^{11}$  Ом·см (рис. 1, кривая 1). В течение этого времени в материале не успевают сформироваться непрерывная трехмерная сетка из частиц технического углерода. Более длительные измерения показали, что падение электрического сопротивления этого образца при  $180^\circ\text{C}$  начинается после 1800 с выдержки в статическом состоянии.

Другие результаты наблюдаются для смеси полиэтилена и полидиметилсилоксана с аналогичным содержанием технического углерода (4 об%). Сразу после прекращения действия сдвига наблюдается резкое падение электрического сопротивления (рис. 2, кривая 3). За первые 10 с электрическое сопротив-

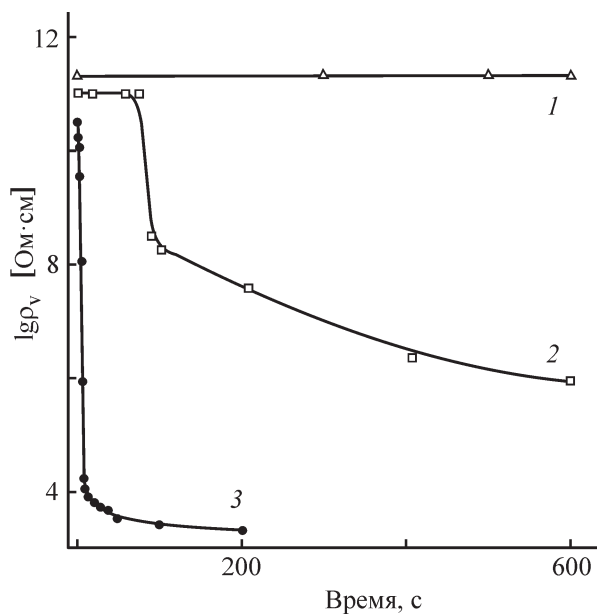


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления полиэтилена, содержащего 4 об% технического углерода (1), и смеси полиэтилена с техническим углеродом и полидиметилсилоксаном, содержащей 2 (2) и 4 об% (3) технического углерода, от времени после действия сдвига.

ление падает на несколько порядков. Далее электрическое сопротивление расплава смеси снижается медленно. Смесь полиэтилена и полидиметилсилоксана с меньшим содержанием технического углерода (2 об%) имеет намного большую электропроводность (рис. 1, кривая 2), чем полиэтилен с содержанием технического углерода 4 об% (рис. 1, кривая 1). Для смеси полимеров с уменьшенным содержанием технического углерода наблюдается индукционный период длительностью около 90 с, в течение которого электросопротивление смеси не изменяется (около  $1 \cdot 10^{11}$  Ом·см), затем электросопротивление смеси резко снижается и через 600 с достигает значения  $\sim 1 \cdot 10^6$  Ом·см.

Аналогичные закономерности наблюдаются для смеси полистирола с техническим углеродом и полиэтиленом при сравнении ее с полистиролом, наполненным техническим углеродом (рис. 2). При уменьшении вдвое концентрации технического углерода в смеси полистирола с полиэтиленом значительно быстрее образуется перколяционная сетка из частиц наполнителя (рис. 2, кривая 2), чем в полистироле (рис. 2, кривая 1).

Рост скорости формирования электропроводящей структуры в смеси полимеров вполне ожидаем, если предположить, что весь технический углерод остался в фазе предварительно наполненного полимера смеси. В этом случае концентрация технического углерода в объеме фазы наполненного полимера оказывается в 2 раза выше, чем при равномерном распределении технического углерода по всему объему, что, согласно литературным данным, заметно уменьшит время формирования непрерывной сетки из частиц технического углерода в этой фазе [2].

Однако это объяснение справедливо только при одинаковой концентрации технического углерода в смеси полимеров и в индивидуальном полимере, но с его помощью не может быть объяснено увеличение электропроводности смеси полимеров с уменьшенной вдвое концентрацией технического углерода. В этом случае локальная концентрация технического углерода в фазе наполненного полимера будет равна его концентрации в электропроводящем материале на основе индивидуального полимера. Следовательно, фаза наполненного полимера должна быть диэлектриком при указанных условиях измерения, как и индивидуальный полимер. Получается, что смешение полиэтилена, содержащего 2 об% технического углерода и являющегося диэлектриком, с полидиметилсилоксаном, который также является диэлектриком, приводит к получению материала с электропроводящими свойствами.

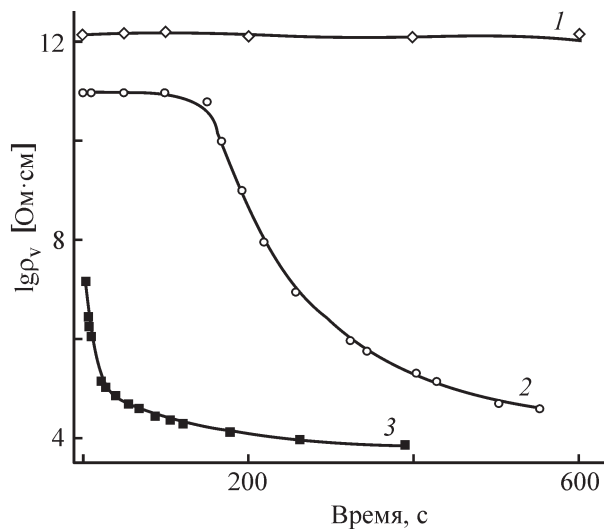


Рис. 2. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления полистирола, содержащего 8.3 об% технического углерода (1), и смеси полистирола с техническим углеродом и полиэтиленом, содержащей 4.1 (2) и 8.3 об% (3) технического углерода, от времени после действия сдвига.

Для выяснения причин необычного факта было исследовано распределение технического углерода в композитах при помощи просвечивающей оптической микроскопии (рис. 3). Все использованные полимеры прозрачны в проходящем свете, и наблюдаемая черная и серая окраска обусловлена наличием большего или меньшего количества частиц технического углерода, что позволяет оценивать его распределение. В полиэтилене технический углерод распределен довольно равномерно (рис. 3, а). В смесях полимеров картина другая (рис. 3, б, в), в них частицы углерода распределены явно неравномерно. Большая часть технического углерода сконцентрирована в определенных областях композита, тогда как другие обла-

сти содержат намного меньше частиц наполнителя. Полиэтилен имеет крайне низкую растворимость в полидиметилсилоксане и в полистироле, и каждый полимер в смеси образует отдельную фазу [6]. Наиболее вероятно, что технический углерод локализован преимущественно в фазе одного из полимерных компонентов, и небольшое количество частиц наполнителя видно в фазе второго полимера. Часть технического углерода сконцентрирована на границе раздела полимерных компонентов, из-за чего эта граница более темная, и ее четко видно на фоне более светлых полимерных фаз (рис. 3, б, в).

Концентрирование частиц технического углерода на границе раздела полимерных фаз в этих смесях наблюдали и ранее [4]. В некоторых наполненных смесях полимеров переход наполнителя из объема на границу раздела полимеров является термодинамически выгодным, поскольку уменьшает свободную поверхностную энергию системы [4, 7, 8], однако рассчитать и предсказать вероятность такого перехода пока невозможно из-за отсутствия данных о значениях межфазного натяжения между полимерами и поверхностью наполнителя.

Концентрирование наполнителя на границе раздела полимеров позволяет объяснить повышенную скорость формирования перколяционной структуры из частиц технического углерода в исследованных смесях полимеров. Снижение электрического сопротивления расплава смеси (рис. 1, 2, кривые 2) наблюдается только при условии, что граница между полимерами непрерывна и наполнитель расположен на этой границе.

Весьма вероятно влияние еще одного фактора на повышение скорости формирования перколяционной структуры частицами электропроводящего наполнителя в присутствии границы раздела между поли-

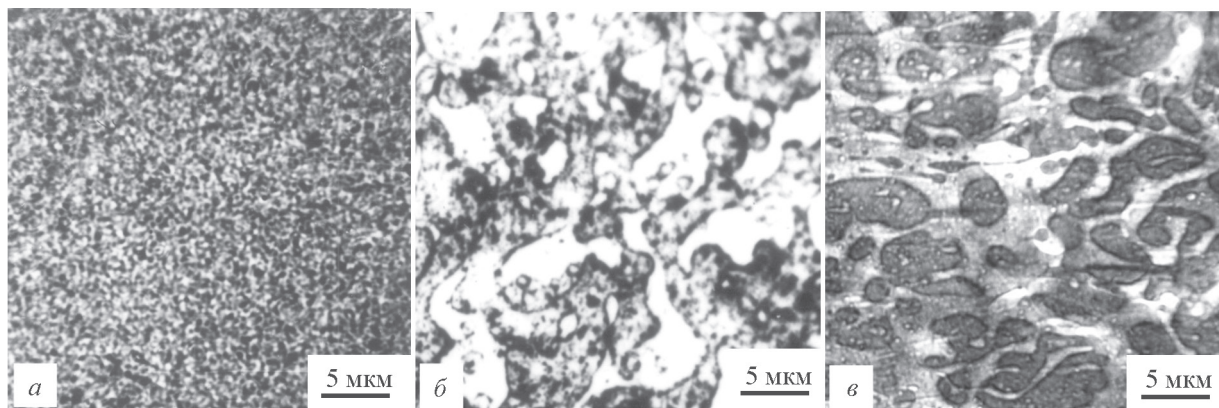


Рис. 3. Картина распределения технического углерода в полиэтилене (а), в смеси полиэтилена с техническим углеродом и полидиметилсилоксаном (б), в смеси полистирола с техническим углеродом и полиэтиленом (в).

мерами. Твердые частицы на границе исследуемых полимеров удерживаются с довольно большой силой. Для перемещения твердой частицы с границы в объем одной из полимерных фаз (рис. 1) необходимо затратить энергию  $\Delta G$ , равную [7]:

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma_{12} (1 - |\cos \theta|)^2,$$

где  $r$  — радиус твердой частицы,  $\gamma_{12}$  — поверхностное натяжение между полимерами,  $\theta$  — угол смачивания поверхности частицы наполнителя полимера.

В обоих исследуемых смесях полимеров при температуре 180°C поверхностное натяжение между полимерами равно около 5 мН·м<sup>-1</sup> [6]. Для перемещения частицы радиусом 100 нм с границы в объем полимерного компонента необходимо затратить около 4·10<sup>-17</sup> Дж. Эта энергия на несколько порядков превышает тепловую энергию молекул  $kT$ . В отсутствие границы между полимерами перемещение частиц технического углерода до их соприкосновения происходит за счет энергии броуновского движения молекул, равной  $kT$ . Это движение неупорядоченное, и его скорость в столь вязкой среде крайне мала [9], поэтому формирование перколяционной структуры частицами идет относительно медленно. В присутствии границы раздела между полимерами ситуация может быть иной. Частицы наполнителя, находящиеся в непосредственной близости от границы раздела полимеров, под действием сил смачивания направлены перемещаются к границе раздела. Величина этих сил больше сил, действующих на частицы вследствие теплового движения молекул. Это ускоряет формирование сетчатой структуры из частиц технического углерода на границе между полимерами. Необходимо отметить, что такое возможно, только если нахождение твердых частиц технического углерода на границе раздела полимеров термодинамически выгодно. О выгоде такого нахождения в исследуемых системах свидетельствует факт концентрирования частиц технического углерода на границе раздела полимеров (рис. 3).

### Выводы

Использование смесей несовместимых полимеров в качестве полимерной матрицы позволяет значительно уменьшить время формирования перколяционной сетки из частиц технического углерода. Это делает возможным создание электропроводящих полимерных материалов с меньшей чувствительностью к условиям переработки их в изделия стандартными методами переработки термопластов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Заикин Александр Евгеньевич, д.т.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4101-3591>

Ахметов Амир Рустемович, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8764-9504>

### Список литературы

- [1] Taherian R., Kausar A. Electrical conductivity in polymer-based composites: Experiments, modelling and application. Elsevier, Williams Andrew Appl. Sci. Publ., 2018. P. 41–89.
- [2] Заикин А. Е., Вассунов А. В. Электропроводность расплавов полимеров при действии деформации сдвига // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2002. № 1–2. С. 115–121.
- [3] Wu G., Asai S., Zhang C., Miura T., Sumita M. A delay of percolation time in carbon-black-filled conductive polymer composites // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 3. P. 1480–1487. <https://doi.org/10.1063/1.373843>
- [4] Заикин А. Е., Жаринова Е. А., Бикмуллин Р. С. Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 3. С. 499–509 [Zaikin A. E., Zharinova E. A., Bikmullin R. S. Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases // Polym. Sci. Ser. A. 2007. V. 49. N 3. P. 328–336. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07030145>].
- [5] Zhang Q., Wang J., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of TPU/carbon black composites by addition of COPA and selective localization of carbon black at the interface of sea-island structured polymer blends // Soft Matter. 2017. V.13. N 18. P. 3431–3439. <https://doi.org/10.1039/C7SM00346C>
- [6] Wu S. Interfacial and surface tensions of polymers // J. Macromol. Sci. Part C. 1974. V. 10. N 1. P. 1–73. <https://doi.org/10.1080/15321797408080004>
- [7] Binks B. P., Horozov T. S. Colloidal particles at liquid interfaces, Cambridge: Cambridge University Press, 2000. P. 1–10.
- [8] Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black // Polym. Bull. 1991. V. 25. N 2. P. 265–271. <https://doi.org/10.1007/BF00310802>
- [9] Plattier J., Benyahia L., Dorget M., Niepceron F., Tassin J.-F. Viscosity-induced filler localisation in immiscible polymer blends // Polymer. 2015. V. 59. P. 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.044>