



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.240>
УДК 678.021: 678.01:537

Є.П. МАМУНЯ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: ymamunya@ukr.net
ORCID: 0000-0003-3855-2786

ПОЛІМЕРНІ СУМІШІ З УПОРЯДКОВАНИМ РОЗПОДІЛОМ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОГО НАПОВНЮВАЧА

В огляді висвітлені підходи до формування упорядкованого розподілу електропровідного наповнювача в полімерних сумішах. Такий розподіл призводить до значного зниження перколяційного порогу в полімерній суміші, тобто до зменшення критичної концентрації наповнювача, за якої відбувається перехід системи з непровідного в провідний стан. Це покращує механічні характеристики композиції і її здатність до переробки. Показано, що упорядкована структура наповнювача формується в полімерній суміші під час змішування компонентів у розплав під дією трьох факторів – термодинамічного (співвідношення між величинами міжфазного натягу наповнювач – полімер А та полімер В, а також між полімерами А і В), кінетичного (співвідношення між в'язкостями полімерних компонентів А і В) та технологічного (порядок введення наповнювача в гетерогенну полімерну матрицю, який може підсилювати або пригнічувати вплив термодинамічного або кінетичного факторів). На прикладі робіт, виконаних автором для сумішей термопластів, наповнених сажею і нанотрубками, а також металевим наповнювачем – дисперсним залізом, із залученням літературних даних про наповнені полімерні суміші, показано вплив кожного з факторів на формування упорядкованої структури провідної фази в полімерних сумішах.

Ключові слова: полімерні суміші, наповнювачі, структура, поріг перколяції.

Вступ

Зазвичай усі полімери як термопласти, так і реактопласти – хороші ізолятори з низьким рівнем провідності 10^{-13} – 10^{-17} См/см (за винятком полімерів із власною провідністю, таких як поліанілін, поліпірол та ін.). Зробити полімер електропровідним, зберігши при цьому його фізико-механічні властивості та високоєфективні методи переробки, здавна було нагальною проблемою. Ця проблема вирішується створенням композиційних матеріалів, що містять провідні частинки наповнювача, які утворюють провідну фазу в непровідній

полімерній матриці. Такі композиції можуть бути використані як антистатичні матеріали, гнучкі нагрівачі, контактні матеріали для електронної техніки, оболонки кабелів, захисні покриття від електромагнітного випромінювання, електропровідні клеї та ін. Електропровідним наповнювачем може бути дисперсний метал, технічний вуглець, графіт, електропровідні волокна, нанотрубки, графенові нанопластики тощо. Оптимальне сполучення полімеру та наповнювача для досягнення високих електричних характеристик вимагає врахування об'ємного співвідношення полімер/наповнювач, природи наповнювача, форми і характеру

Цитування: Мамуня Є.П. Полімерні суміші з упорядкованим розподілом електропровідного наповнювача. *Полімерний журнал*. 2021. 43, № 3. С. 240—250. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.240>

розподілу його частинок і взаємодії на межі розділу полімер – наповнювач [1].

При збільшенні концентрації провідного наповнювача в полімерній матриці утворюються ізольовані кластери його частинок, які ростуть, і в критичній області поблизу φ_c (так званого порога перколяції) зливаються в нескінченний кластер (НК), структура якого може бути подана у вигляді провідного скелета з непровідними бічними гілками та тупиковими кінцями, при цьому кількість дисперсної фази у скелеті набагато менша, ніж у непровідній частині НК. При цьому створюються провідні ланцюги і фаза наповнювача стає провідною, що приводить до переходу ізолятор – провідник, де різниця між величинами провідності в одному й іншому станах становить декілька порядків [2, 3]. Цей перехід відбувається у досить вузькому інтервалі концентрацій наповнювача, тобто є скачкоподібним. Залежність електропровідності (σ) від об'ємного вмісту наповнювача (φ) в полімерній системі (в області $\varphi > \varphi_c$) описується теорією перколяції, яка пропонує таке співвідношення:

$$\sigma = \sigma_m (\varphi - \varphi_c)^t, \quad (1)$$

де: t – критичний індекс, рівний 2 для тривимірної провідної структури; σ_m – параметр провідності, що часто асоціюють із величиною провідності фази наповнювача.

Зазвичай, як і при отриманні полімерних композитів, наповнених непровідними наповнювачами для поліпшення їхніх механічних властивостей, необхідно забезпечити більш рівномірний розподіл частинок наповнювача по об'єму полімеру без утворення агрегатів, тобто статистично-рівномірний розподіл. Теоретичне значення порогу перколяції при статистичному розподілі наповнювача в непровідному середовищі дорівнює 16 об. % [4]. Поведінка реальних систем значно складніша – залежно від параметрів провідного наповнювача та інших факторів величина φ_c змінюється від 0,02 до 40 об. % [3, 5], наприклад, за даними авторів [6], перколяційний поріг у композитах на основі ПВДФ і ПЕНГ, наповнених нікелем, був у межах 6–57 % залежно від полімеру, розміру частинок наповнювача (використовували мікро- та нанонікель) і способу формування композиту. Але такий великий вміст дисперсного наповнювача різко погіршує механічні характеристики композитів і утруднює їх переробку

через зростання в'язкості. Тому величина перколяційного порога – ключовий параметр для двофазних систем із дисперсною провідною фазою. При створенні електропровідних композитів найважливішою умовою є зменшення порога перколяції, що досягається різними способами. Один з них – це використання наповнювача з анізотропними частинками та ефективніший метод – зміна просторового розподілу наповнювача зі статистичного на упорядкований.

Одним з найбільш поширених методів організації упорядкованого розподілу наповнювача є використання суміші двох несумісних полімерів як полімерної матриці, які утворюють гетерогенну структуру. Очевидно, що гетерогенність полімерної матриці визначає різний просторовий розподіл частинок провідного наповнювача, наприклад наповнювач може бути локалізований в одному з полімерних компонентів, або на міжфазній границі між ними. Від цього залежить можливість утворення тієї чи іншої структури безперервної провідної фази і, отже, умов переносу заряду по цій фазі. Відповідно, будуть різнитися величини перколяційного порога φ_c і електричні характеристики композицій.

Ранні роботи з наповнення полімерних сумішей електропровідним наповнювачем, виконані під проводом академіка Ю.С. Ліпатова [7, 8], показали перспективність такого підходу при формуванні упорядкованої структури наповнювача і дали поштовх подальшому розвитку цього напрямку. Цей невеликий огляд включає роботи з дослідження полімерних сумішей із упорядкованим розподілом наповнювача, виконані послідовниками наукової школи Ю.С. Ліпатова, продовжуючи її традиції.

Формування упорядкованого розподілу електропровідного наповнювача в полімерній суміші

У загальному випадку, формування провідної структури дисперсного наповнювача в полімерній суміші залежить від фазового стану гетерогенної полімерної матриці, в'язкісних характеристик компонентів суміші, вибіркової взаємодії наповнювача з компонентами полімерної суміші. Властивості гетерогенної структури залежать від співвідношення

компонентів суміші, їхніх термодинамічних і реологічних параметрів, умов отримання. Гетерогенність полімерної матриці впливає на просторовий розподіл частинок провідного наповнювача і визначає поведінку наповнювача, наприклад, наповнювач може бути локалізований в одному з полімерних компонентів, або на міжфазній границі між ними. Очевидно, що умови провідності істотно відрізняються від статистичного розподілу наповнювача, що визначає відмінність величин перколяційного порога і електричних характеристик композитів. При цьому фазовий стан полімерної суміші передбачає її морфологічну структуру у вигляді зв'язаних взаємопроникних утворень обох компонентів, тобто склад полімерної суміші відповідає області інверсії фаз [9].

Наявність електропровідності в такій системі визначається ефектом подвійної перколяції [10], який має на увазі, по-перше, безперервність провідної сітки наповнювача в одній з полімерних фаз і, по-друге, безперервність полімерної фази, що містить наповнювач – умови існування електропровідності. Руйнування однієї з них при переході через точку перколяції $\phi \leq \phi_c$ спричиняє зникнення провідності.

Фактори, що впливають на процес локалізації наповнювача в гетерогенній полімерній матриці можна класифікувати таким чином [11]:

- термодинамічний – співвідношення між величинами міжфазного натягу наповнювач – полімер А γ_{fpA} , наповнювач – полімер В γ_{fpB} і полімер А – полімер В γ_{pApB} ;
- кінетичний – співвідношення між в'язкостями полімерних компонентів η_{pA} і η_{pB} за температури переробки;
- технологічний – введення наповнювача в гетерогенну полімерну матрицю (який може підсилювати або пригнічувати вплив термодинамічного або кінетичного факторів).

Вплив термодинамічного фактора на морфологічну структуру композиту можна показати на прикладі полімерних сумішей поліетилен–поліпропілен (ПЕ–ПП) і поліетилен–поліоксиметилен (ПЕ–ПОМ), наповнених сажею (С) [12]. Розподіл наповнювача в полімерній суміші залежить від значення коефіцієнта змочування (ω_a) при виконанні таких умов [10, 13]:

$$\omega_a = \frac{\gamma_{fpB} - \gamma_{fpA}}{\gamma_{pApB}} \quad (2)$$

$\omega_a > 1$ – наповнювач, локалізований всередині фази А; $\omega_a < -1$ – наповнювач, локалізований всередині фази В; $-1 < \omega_a < 1$ – наповнювач, локалізований на міжфазній границі.

Величиниміжфазного натягу полімер–наповнювач і полімер–полімер можуть бути обчислені за допомогою рівняння, запропонованого Оуенсом і Вендтом [14], яке найбільш точно описує взаємодію компонентів. Воно включає в себе як дисперсійну (γ^d), так і полярну (γ^p) складові, причому $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \cdot (\gamma_A^d \cdot \gamma_B^d)^{0,5} - 2 \cdot (\gamma_A^p \cdot \gamma_B^p)^{0,5}, \quad (3)$$

де: γ_A, γ_B – поверхневі натяги компонентів А і В відповідно; γ_A^d, γ_B^d – дисперсійні складові поверхневих натягів компонентів А і В відповідно; γ_A^p, γ_B^p – полярні складові поверхневих натягів компонентів А і В відповідно. В роботі [12] наведені значення міжфазних натягів для пар полімер–сажа: ПЕ–С, ПП–С і ПОМ–С, які дорівнюють: $\gamma_{fpA} = 2,43$ мДж/м², $\gamma_{fpB} = 3,90$ мДж/м² і $\gamma_{pApB} = 2,17$ мДж/м² відповідно (ПЕ позначено як полімер А, ПП і ПОМ як полімер В). Для полімерних пар отримано такі значення: для ПЕ–ПП $\gamma_{pApB} = 1,1$ мДж/м² і для ПЕ–ПОМ $\gamma_{pApB} = 6,5$ мДж/м². Розрахунок за рівнянням (2) дає значення $\omega_a > 1$ для суміші ПЕ–ПП. Це означає, що сажа буде локалізована всередині

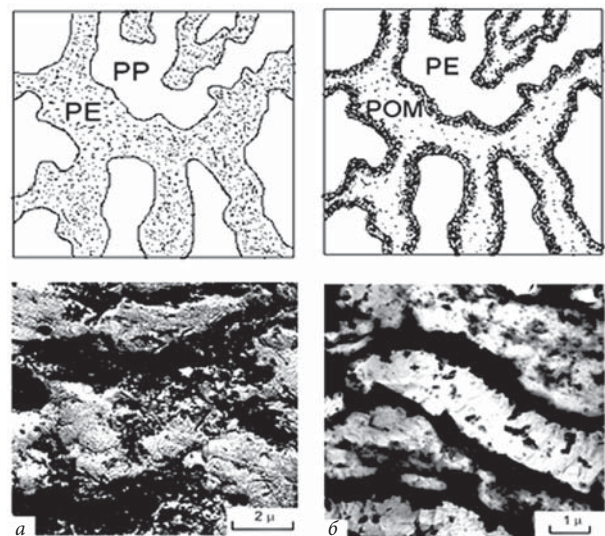


Рис. 1. Морфологічна модель і електронно-мікроскопічне зображення саженаповнених полімерних сумішей ПЕ–ПП (а) та ПЕ–ПОМ (б) [12]

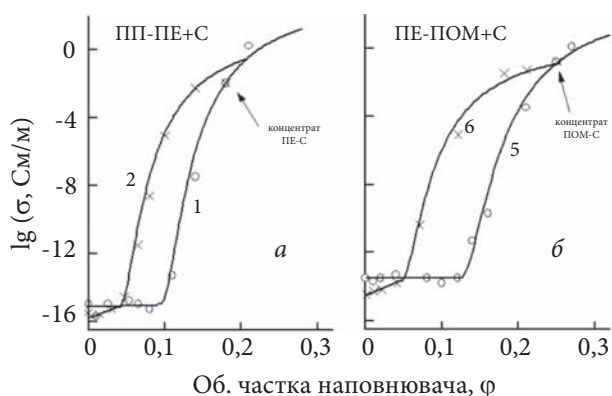


Рис. 2. Концентраційні залежності електропровідності саженаповнених сумішей ПЕ–ПП (а) та ПЕ–ПОМ (б). Наповнені індивідуальні полімери ПЕ+С (1) і ПОМ+С (5) та наповнені суміші ПЕ–ПП+С (2) і ПЕ–ПОМ+С (6) [12, 21]

полімеру А (всередині фази ПЕ). Для суміші ПЕ–ПОМ розрахунок дає значення $\omega_a = 0,27$ мДж/м², тобто виконується умова $-1 < \omega_a < 1$, і сажа повинна локалізуватися на міжфазній межі між ПЕ і ПОМ.

На рис. 1 наведена морфологічна модель саженаповнених сумішей ПЕ–ПП і ПЕ–ПОМ, яка відповідає вищенаведеним оцінкам, а також реальні морфологічні картини цих сумішей, отримані методом електронної мікроскопії. Як видно, реальні системи добре узгоджуються з моделлю, рис. 1а демонструє локалізацію сажі в фазі ПЕ, тоді як рис 1б показує розташування сажі на міжфазній границі між ПЕ і ПОМ.

Щодо електричних властивостей досліджених сумішей, то упорядкований розподіл наповнювача приводить до істотного зниження перколяційного порога. На рис. 2 показані концентраційні залежності електропровідності саженаповнених сумішей ПЕ–ПП і ПЕ–ПОМ. Як видно, перколяційні криві для сумішей зміщені у бік нижчих значень порога перколяції (криві 2 і 6) відносно залежностей для наповнених індивідуальних полімерів (криві 1 і 5). Локалізація наповнювача в досліджених полімерних сумішах спричиняє зниження порога перколяції ϕ_c з 9 об. % для наповненого ПЕ+С до 3,5 об. % для суміші ПЕ–ПП+С. Наповнений ПОМ+С має поріг перколяції 12 об. %, тоді як для суміші ПЕ–ПОМ+С ϕ_c знижується до 4 об. %, тобто у три рази.

На рис. 3 наведені дані з електропровідності та морфологія суміші полілактид– поліетилен (ПЛА–ПЕВГ), яка містила сажу [15]. Композити були отримані екструзійним методом, що забезпечує статистичний розподіл наповнювача у разі наповненого поліетилену ПЕВГ+С. Для цієї системи величина перколяційного порога становила 15 мас. % (крива 1). Однак для наповненої полімерної суміші ПЛА–ПЕВГ за співвідношення компонентів 70:30 величина порога перколяції становить близько 5 мас. % (крива 2), тобто в три рази менше. Автори експериментально визначили поверхневу енергію (її дисперсійну і полярну частини) полімерних компонентів суміші та наповнювача, розрахували

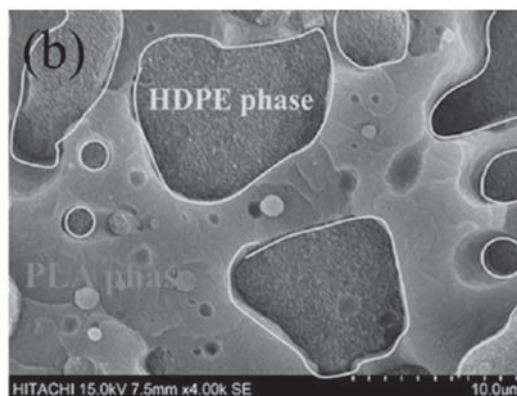
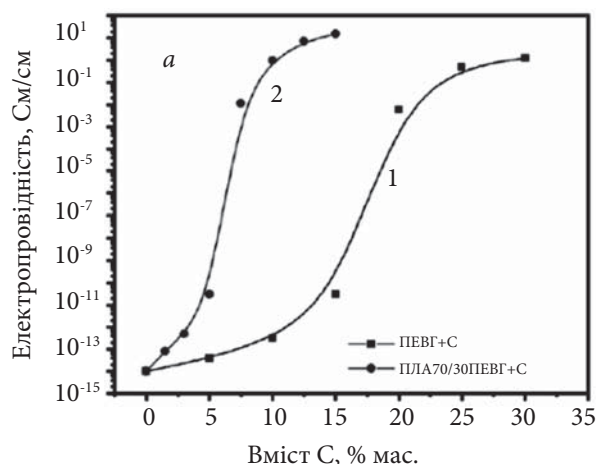


Рис. 3. а – концентраційна залежність електропровідності наповненого ПЕВГ+С (1) і наповненої суміші ПЛА–ПЕВГ+С (2); б – електронномікроскопічне зображення композиту ПЛА–ПЕВГ+С [15]

величини міжфазного поверхневого натягу γ_{fPA} , γ_{fPB} і γ_{fAPB} . Це дало можливість оцінити вплив термодинамічного фактора на морфологію полімерної суміші ПЛА–ПЕВГ+С, згідно з рівнянням (2). Така оцінка передбачає локалізацію сажі у фазі ПЕ, що і спостерігали на морфологічній картині суміші, отриманій електронною мікроскопією, де виділено фазу ПЕВГ, яка містить наповнювач (рис. 3).

Дані, отримані для сумішей ПЕ–ПП, ПЕ–ПОМ і ПЛА–ПЕВГ, демонструють можливості регулювання електрофізичних властивостей композитів, забезпечуючи упорядкований розподіл наповнювача в полімерних сумішах за допомогою термодинамічного фактора.

Вплив кінетичного фактора. Термодинамічний фактор може не бути істотним для полімерних сумішей, які містять дисперсні метали як електропровідний наповнювач, оскільки величина поверхневого натягу (γ_f) для металів дуже висока (близько тисячі мДж/м²), і різниця значень (γ_p) для різних полімерів нехтовно мала в порівнянні з γ_f . Однак наявність оксидного шару на поверхні частинок металевго наповнювача знижує значення γ_p , проте експериментальне визначення цієї величини складне, оскільки ступінь окисдування поверхні металевго наповнювача невідома. Отже, кінетичний і технологічний фактори залишаються вирішальними умовами, які впливають на розподіл металевго наповнювача в полімерній суміші.

Коли полімерні компоненти мають в'язкості, що сильно різняться ($\eta_{p1} \gg \eta_{p2}$), кінетичний фактор стає істотним. Різниця в'язкостей призводить до того, що при змішуванні композиції наповнювач під дією зсувних зусиль у змішувальному обладнанні переходить у середовище з меншою в'язкістю. Отже, за достатнього часу перебування розплаву у змішувачі наповнювач локалізується в менш в'язкому полімерному компоненті.

Вплив кінетичного фактора показують результати дослідження композиції на основі ПЕ та ПОМ, які мали значення показника текучості розплаву (ПТР) 1,6 і 10,9 г/10 хв відповідно, наповненої дисперсним залізом [16–18]. ПТР – це кількість розплаву полімеру (г), який пройшов за 10 хв через капіляр за стандартизованих умов, тобто високе значення ПТР для ПОМ вказує на його значно нижчу в'язкість,

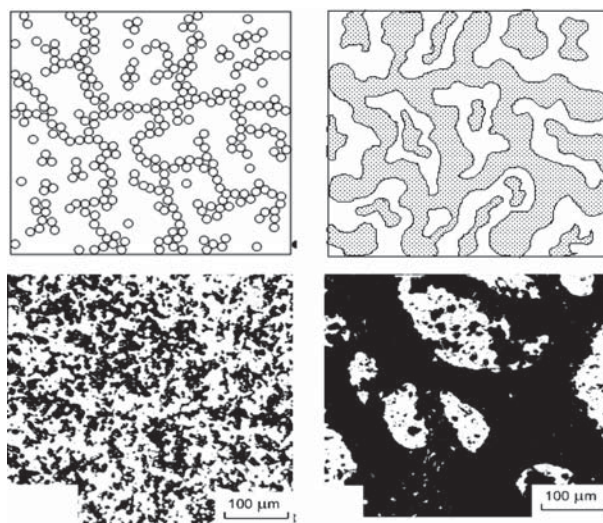


Рис. 4. Структурна модель та морфологія композиту ПЕ–Fe (а) і наповненої суміші ПЕ–ПОМ+Fe (б) за даними оптичної мікроскопії [16, 18]

ніж для ПЕ. Електропровідний наповнювач – дисперсне залізо (Fe) мало середній розмір частинок близько 3 мкм. Через велику різницю в'язкостей компонентів полімерної суміші, при виготовленні композиту екструзійним способом із розплаву, наповнювач не входить у більш в'язку фазу ПЕ і залишається локалізованим у фазі ПОМ. Отже, фаза ПЕ утворює непровідну частину суміші, яка не містить наповнювача, тоді як ПОМ+Fe утворює провідну фазу і композиція формується у вигляді двофазної структури, для якої чинний ефект подвійної перколяції.

На рис. 4 зображено структурну модель ПЕ, наповненого дисперсним залізом, і наповнену суміш ПЕ–ПОМ. Нижче показані оптикомікроскопічні зображення морфологічної структури цих композитів. Як видно, модельні уявлення адекватно відображають реальну структурну організацію композитів, яка утворюється в результаті наповнення їх дисперсним металевим наповнювачем

При наповненні індивідуального полімеру – ПЕ, частинки наповнювача утворюють ізольовані кластери (рис. 4а), і при подальшому наповненні з досягненням порога перколяції $\phi \geq \phi_c$ зливаються в провідний кластер, забезпечуючи електропровідність композиту. В наповненій суміші ПЕ–ПОМ+Fe наповнювач розташований у поліоксиметилени

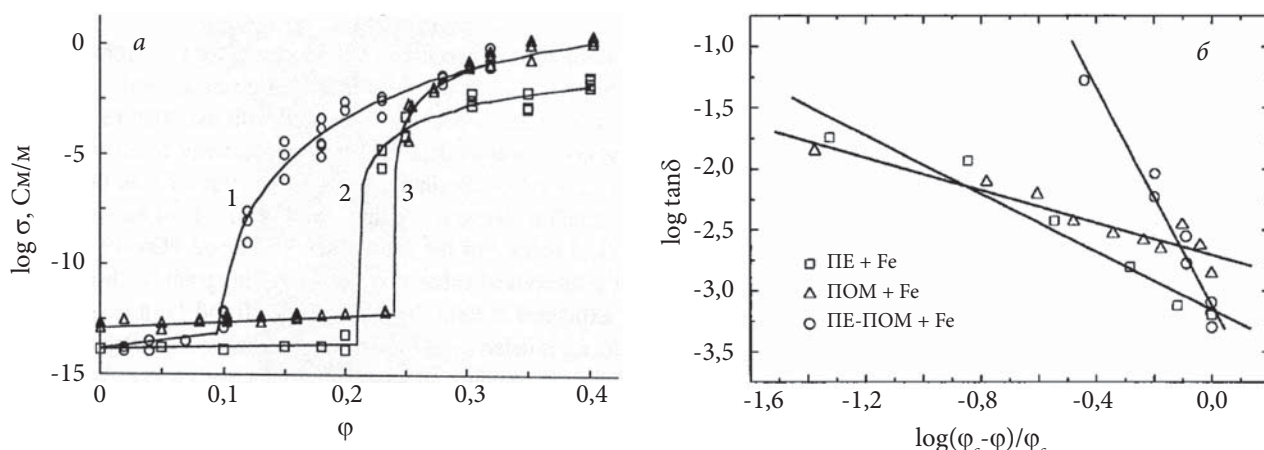


Рис. 5. а – концентраційні залежності електропровідності наповненої суміші ПЕ– ПОМ+Fe (1) і композитів ПЕ+Fe (2) та ПОМ+Fe (3); б – лінійна апроксимація рівняння перколяції для коефіцієнта діелектричних втрат $\tan \delta$ [17, 18]

й надає провідності розгалуженій фазі ПОМ (рис. 4б).

На рис. 5а показана залежність провідності від об'ємного вмісту наповнювача для наповненої суміші ПЕ–ПОМ+Fe (крива 1) і композитів ПЕ+Fe (крива 2) і ПОМ+Fe (крива 3), які мають різні значення перколяційного порога, а саме 0,10; 0,2 і 0,24 (10, 21 та 24 об. %) відповідно. Для наповнених індивідуальних полімерів зі статистичним розподілом частинок наповнювача, які утворюють провідний кластер, перколяційні пороги перевищують теоретичне значення 0,16 (16 об. %). Це може бути зумовлено взаємодією поверхні наповнювача з полімерною матрицею (теорія передбачає невзаємодіючі провідну і непровідну фази), а також наявністю оксидного шару на металевій поверхні наповнювача, який погіршує контакти частинок одна з одною.

У той же час, перколяційний поріг для суміші ПЕ–ПОМ+Fe менший за теоретичне значення, що зумовлено морфологією провідної фази, яка являє собою розгалужену металовмісну структуру ПОМ+Fe. У цьому разі діє ефект подвійної перколяції, який ілюструється структурною моделлю на рис. 4б. Поява/руйнування провідності на порозі перколяції може бути зумовлено або створенням/руйнуванням провідності кластеру з частинок наповнювача всередині полімерної фази ПОМ, або створенням/руйнуванням безперервності провідної фази ПОМ у полімерній матриці. Очевидно, що при цьому виконується друга

умова подвійної перколяції, тобто коли склад суміші виходить за межі інверсії фаз, то провідна фаза ПОМ являє собою ізольовані включення в суцільній матриці ПЕ, що веде до втрати провідності композиту.

Концентраційні залежності для цих систем можуть бути описані рівнянням перколяції (1) зі значеннями критичного індекса (t), що дорівнює 8,0; 2,9 і 3,0 для суміші ПЕ–ПОМ+Fe та композитів ПЕ+Fe і ПОМ+Fe відповідно. Значення параметра t для ПЕ+Fe і ПОМ+Fe дещо перевищують теоретичне ($t = 2$) з тих самих причин, які дають високі значення перколяційного порога. Стосовно суміші, то формальний розрахунок за рівнянням перколяції дає дуже завищене значення t , оскільки структурна організація провідної фази не статистична і не підпадає під визначення перколяційної теорії.

У роботі [18] досліджено діелектричні властивості цих систем в області концентрацій наповнювача нижче порога перколяції, коли композити не провідні. Зокрема, коефіцієнт діелектричних втрат ($\tan \delta$), може бути описаний перколяційним рівнянням [16]:

$$\tan \delta = \tan \delta_p \left(\frac{\varphi_c - \varphi}{\varphi_c} \right)^{-r}, \quad (4)$$

де: $\tan \delta_p$ – коефіцієнт втрат для полімерної матриці; r – критичний індекс. Це рівняння може бути лінеаризовано в координатах $\log \tan \delta \sim \log (\varphi_c - \varphi) / \varphi_c$ і графічна побудова дає змогу врахувати величину r з нахилу прямих (рис. 5б). Значення r дорівнюють 5,1; 1,6 і 0,8 для суміші

ПЕ–ПОМ+Fe та композитів ПЕ+Fe і ПОМ+Fe відповідно. Значення r задовільно узгоджуються з перколяційною теорією для композитів ПЕ+Fe і ПОМ+Fe, тоді як для суміші отримано завищене значення, як і для критичного індекса t , що пов'язано з її специфічною структурою.

Слід відмітити також вплив розподілу наповнювача всередині полімеру-носія на властивості наповненої суміші, зокрема на електричні і механічні характеристики. Дослідження полімерної суміші полівініліденфторид-поліамід6, наповненої вуглецевими нанотрубками (ПВДФ-ПА6+ВНТ), виявило, що ВНТ розташовуються виключно у фазі ПА6 через велику різницю в'язкостей ПВДФ і ПА6 [19]. Реологічні дослідження показали, що в'язкість ПВДФ більше, ніж на порядок перевищує в'язкість ПА6. Формування наповненої суміші у розплаві за низького і високого напруження зсуву в екструдері (які різняться на порядок) приводить до досконалого розподілу ВНТ у фазі ПА6 за високого напруження зсуву і наявності агрегатів ВНТ при формуванні суміші за низького напруження зсуву. Ця відмінність структури провідної фази ВНТ всередині полімеру-носія ПА6 веде до зниження порога перколяції у 2 рази з 1,7 до 0,9 мас. %, і до підвищення відносної деформації з 21 до 49 % при розривному напруженні в тестуванні на розтяг у випадку досконалого розподілу нанотрубок у ПА6.

Вплив технологічного фактора на властивості композитів і його взаємодію з термодинамічним і кінетичним факторами було досліджено в роботі [20] для суміші поліпропілен-кополіамід (ПП-КПА), наповненої вуглецевими нанотрубками (ПП-КПА+ВНТ), яку формували в розплаві методом екстудування. В цій роботі технологічний фактор пов'язаний зі способом введення наповнювача у полімерну матрицю. Загалом, наповнювач може бути введений у полімерну суміш п'ятьма методами [21]:

метод 1 – спочатку наповнювач вводиться в полімер А, потім отриманий концентрат розбавляється полімером В;

метод 2 – навпаки, готується концентрат на основі полімеру В і розбавляється полімером А;

метод 3 – всі три компоненти змішуються одночасно в змішувачі;

метод 4 – наповнювач змішується з попередньо приготовленою полімерною сумішшю;

метод 5 – наповнювач вводиться попередньо в обидва полімерні компоненти А і В, які потім змішуються.

Всі методи двостадійні, за винятком одностадійного методу 3.

Оцінка термодинамічного фактора, а саме розрахунки міжфазних взаємодій за рівнянням (3) і коефіцієнта змочування за рівнянням (2), показала що ВНТ мають локалізуватися всередині КПА. Стосовно кінетичного фактора, то оскільки компоненти суміші мають велику різницю в'язкостей (для КПА величина ПТР=11,9 г/10 хв., тоді як для ПП значення ПТР=2,2 г/10 хв.), локалізація ВНТ при переробці в екструдері повинна відбуватися в розплаві низьков'язкого компонента КПА. Отже, обидва фактори передбачають локалізацію наповнювача у фазі КПА.

Наповнені полімерні суміші отримували методами 1 і 2. У першому випадку попередньо приготовлений концентрат КПА–ВНТ розбавляли чистим ПП, у другому – концентрат ПП–ВНТ розбавляли чистим КПА. Виходячи з вищезазначених впливів динамічного та термодинамічного факторів на просторовий розподіл наповнювача, можна передбачити, що при розбавленні концентрату КПА–ВНТ чистим ПП (метод 1), ВНТ залишаться в КПА, куди вони були введені під час формування концентрату. При розбавленні концентрату ПП–ВНТ чистим КПА (впродовж короткотривалого змішування в екструдері) частина ВНТ, під дією термодинамічного і кінетичного факторів, повинна частково перейти у фазу КПА. Для повного переходу ВНТ із концентрату ПП–ВНТ в інший полімерний компонент – КПА, необхідно подовжити час змішування. Отже, для наповненої суміші, отриманої методом 1, технологічний фактор підсилює дію термодинамічного і кінетичного, тоді як при отриманні методом 2, технологічний фактор протидіє впливу термодинамічного і кінетичного факторів.

Залежність електропровідності від вмісту провідного наповнювача для композитів КПА+ВНТ і полімерної суміші ПП-КПА+ВНТ подана на рис. 6а. Композит КПА+ВНТ має поріг перколяції $\varphi_c = 1,45$ об. %, у той час як полімерна суміш, отримана шляхом розбавлення

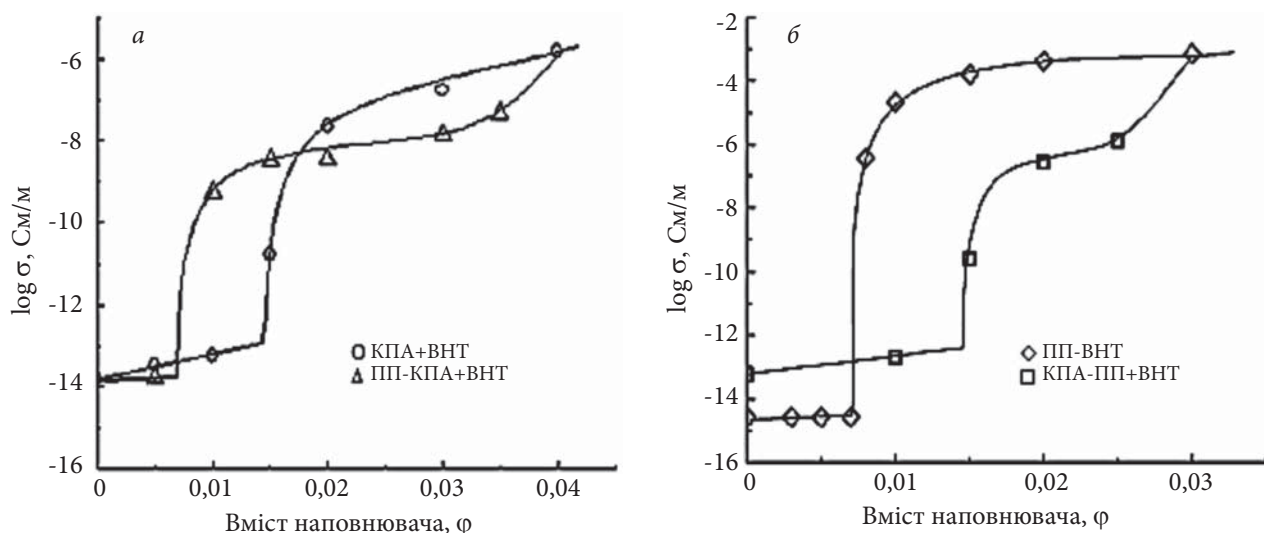


Рис. 6. Концентраційні залежності провідності для наповнених полімерів і полімерних сумішей: а – КПА+ВНТ і ПП-КПА+ВНТ, б – ПП-ВНТ і КПА-ПП+ВНТ [20]

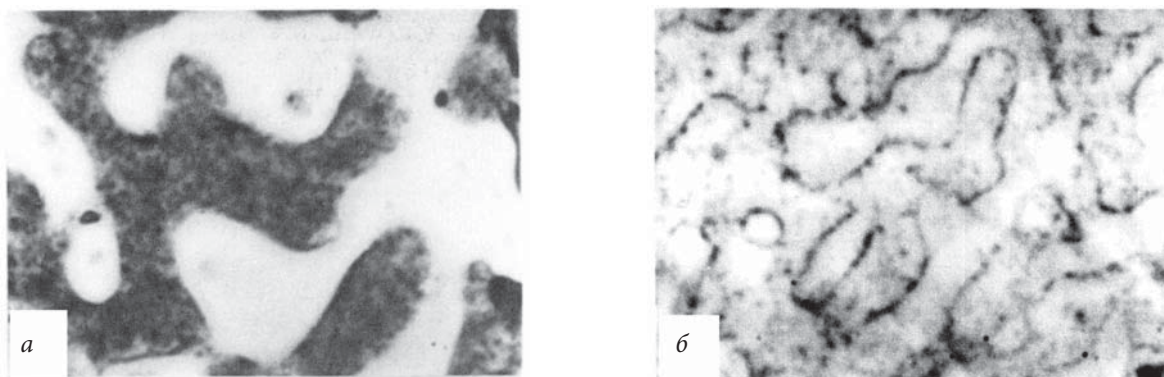


Рис. 7. Оптико-мікроскопічні зображення структури суміші ПЕ-ПС, яка містить сажу, отриманої з концентрації ПЕ-С, розбавленого полістиролом (а), і з концентрату ПС-С, розбавленого поліетиленом (б) [22]

концентрату КПА+4% ВНТ чистим ПП, має удвічі нижче значення порога перколяції $\phi_c = 0,7$ об. % ВНТ. Значне зниження перколяційного порога було досягнуто шляхом локалізації наповнювача в КПА за рахунок взаємопідсилювальної дії трьох факторів – термодинамічного, кінетичного і технологічного. В цьому разі виконується ефект подвійної перколяції, а саме, провідність забезпечується, по-перше, утворенням провідної фази наповнювача всередині КПА і, по-друге, формуванням безперервної розгалуженої структури КПА+ВНТ у композиті.

Зворотна полімерна суміш КПА-ПП+ВНТ, отримана методом 2 шляхом розбавлення концентрату ПП-3%ВНТ чистим КПА, демонструє підвищення порога перколяції (рис. 6б).

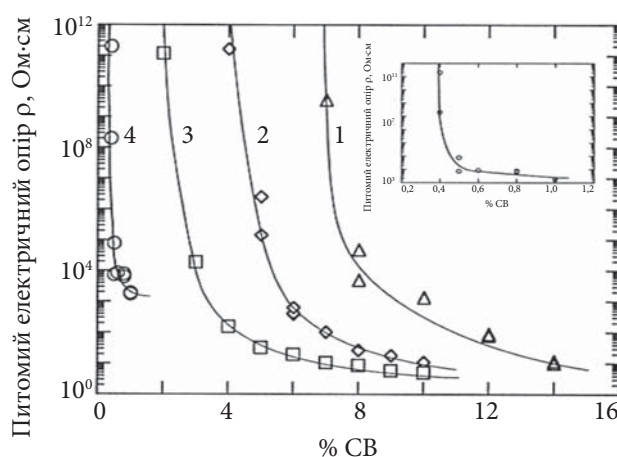


Рис. 8. Концентраційні залежності питомого електричного опору для композитів ПС+С (1), ПЕ+С (2), суміші ПЕ-ПС з локалізацією сажи в фазі ПЕ (3) і суміші ПЕ-ПС з локалізацією сажи на міжфазній границі (4) [22]

Наповнений поліпропілен ПП+ВНТ має поріг перколяції $\varphi_c = 0,78$ об. %, тоді як наповнена суміш має вдвічі вищий поріг перколяції $\varphi_c = 1,5$ об. %. Підвищення перколяційного порога в цій системі пов'язано з тим, що під дією термодинамічного та кінетичного факторів, які протидіють технологічному, наповнювач переходить із фази ПП до фази КПА під час екструдкування. За час переробки суміші, частина ВНТ переходить у КПА, інша частина ще залишається у фазі ПП, що призводить до розподілення наповнювача по всій полімерній матриці і, відповідно, до збільшення перколяційного порога.

Автори роботи [22] дослідили розподіл сажі в суміші поліетилен-полістирол (ПЕ-ПС), змінюючи порядок введення наповнювача в суміш згідно з методами 1 і 2, тобто попередньо вводячи сажу в ПЕ і розбавляючи полістиролом, або навпаки, концентрат ПС+С розбавляли чистим ПЕ. В першому випадку було отримано морфологію суміші, показану на рис. 7а, тобто сажа була локалізована у фазі ПЕ. В другому випадку спостерігали локалізацію сажі на міжфазній границі ПЕ-ПС (рис. 7б).

Відповідно цьому змінювалися значення порогів перколяції (рис. 8). Для індивідуальних полімерів ПЕ і ПС, наповнених сажею, значення порогів перколяції становили 5 і 8 мас. % відповідно. Для суміші, в якій сажа була локалізована в ПЕ, поріг перколяції становив 3 мас. %, тоді як для суміші, де наповнювач був розташований на міжфазній межі, поріг перколяції зменшився до 0,4 мас. %.

Автори пояснюють різницю в морфології наповнених сумішей, отриманих двома способами тим, що у першому випадку (розбавлення наповненого ПЕ полістиролом), сажа не має тенденції локалізуватися в ПС і залишається в ПЕ при переробці в змішувачі. В другому випадку (розбавлення наповненого ПС поліетиленом) сажа мігрує з полістиролу у фазу ПЕ в процесі змішування в розплаві, і її локалізація на міжфазній границі є проміжним станом, досягнутим за оптимальний час переробки в змішувачі. В роботі [23] наведені значення

міжфазного поверхневого натягу (γ_{fp}) для композитів ПЕ+С і ПС+С, які дорівнюють 2,1 і 1,1 мДж/м² відповідно. Зменшення величини γ_{fp} свідчить про більшу взаємодію полімер-наповнювач, що приводить до зростання величини порога перколяції. Для композитів ПЕ+С і ПС+С значення порогів перколяції становили 5,5 і 7,0 об. % відповідно. Використовуючи дані роботи [23], розрахунок коефіцієнта змочування дає величину $\omega > 1$, що свідчить про локалізацію сажі у фазі ПЕ при змішуванні в розплаві суміші ПЕ-ПС, як це і спостерігали експериментально в роботі [22].

Висновки

В огляді висвітлено підходи до формування упорядкованої структури електропровідного наповнювача в полімерних сумішах. Показано, що упорядкована структура наповнювача формується в полімерній суміші під час змішування компонентів у розплаві під дією трьох факторів – термодинамічного, кінетичного та технологічного. Під термодинамічним фактором мається на увазі співвідношення між величинами міжфазного натягу наповнювач-полімер А $\gamma_{f_{pA}}$, наповнювач-полімер В $\gamma_{f_{pB}}$ і полімер А – полімер В γ_{pApB} .

Кінетичний фактор означає співвідношення між в'язкостями полімерних компонентів η_{pA} і η_{pB} за температури переробки. Технологічний фактор враховує інтенсивність і температуру змішування розплаву суміші, і, найголовніше, порядок введення наповнювача в гетерогенну полімерну матрицю (який може підсилювати або пригнічувати дію термодинамічного або кінетичного факторів). На прикладі робіт, виконаних автором з використанням сумішей термопластів, наповнених сажею і нанотрубками, а також металевим наповнювачем – дисперсним залізом, із залученням літературних даних про наповнені полімерні суміші, показано вплив кожного з факторів на формування упорядкованої структури провідної фази в полімерних сумішах.

REFERENCES

1. Mamunya Ye.P., Iurzhenko M.V., Lebedev E.V., Levchenko V.V., Chervakov O.V., Matkovska O.K., Svedlikovska O.S. Electroaktyvni polimerni materialy. Kyiv: Alfa-Reklama, 2013: 398. ISBN 978-966-2477-94-8.

2. Aharoni S.M. Electrical resistivity of a composite of conducting particles in an insulating matrix. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**, no 5: 2463–2465. <https://doi.org/10.1063/1.1661529>.
3. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Techn.*, 2009, **69**: 1486–1498. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>.
4. Lux F. Review. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**: 285–301. <https://doi.org/10.1007/BF00357799>.
5. Xue Q. The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal–polymer composites. *Europ. Polym. J.*, 2004, **40**: 323–327. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.10.011>.
6. Panda M., Srinivas V., Thakur A.K. Non-universal scaling behavior of polymer-metal composites across the percolation threshold. *Results in Physics*, 2015, **5**: 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2014.02.005>.
7. Lipatov Yu.S., Mamunya Ye.P., Gladysyeva H.A., Lebedev E.V. Vliyanie charaktera raspredeleniia sazhi na elektroprovodnost binarnoi smesi polimerov. *Vysokomolek. soed.*, 1983, **A25**, no. 7: 1483–1489. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(83\)90285-X](https://doi.org/10.1016/0032-3950(83)90285-X).
8. Lipatov Yu.S., Mamunya Ye.P., Lebedev E.V., Gladysyeva H.A. Vliyanie sposoba vvedeniia sazhi na elektroprovodnost smesi polyamid-sopolimer akrilonitrila, butadiena, stirola. *Kompoz. polim. mater.*, 1983, no. 17: 9–14.
9. Poetschke P., Paul D. R. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. *J. Macromol. Sci. Part C - Polym. Rev.* 2003, **C43**, no. 1: 87–141. <https://doi.org/10.1081/MC-120018022>.
10. Sumita M., Sakata K., Hayakawa Y., Asai S., Miyasaka K., Tanemura M. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid Polym. Sci.*, 1992, **270**: 134–139. <https://doi.org/10.1007/BF00652179>.
11. Mamunya Ye. Polymer blends filled with carbon black: structure and electrical properties. *Macromol. Sympos.*, 2001, **170**: 257–264. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200106\)170:1<257::AID-MASY257>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200106)170:1<257::AID-MASY257>3.0.CO;2-J).
12. Mamunya Ye.P. Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black. *J. Macromol. Sci.*, 1999, **38**, no. 5–6: 615–622. <https://doi.org/10.1080/00222349908248125>.
13. Baudouin A.-C., Devaux J., Bailly C. Localization of carbon nanotubes at the interface in blends of polyamide and ethylene–acrylate copolymer. *Polymer*, 2010, **51**: 1341–1354. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.050>.
14. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, no. 8: 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
15. Lu X., Kang B., Shi S. Selective localization of carbon black in bio-based poly (lactic acid)/recycled high-density polyethylene co-continuous blends to design electrical conductive composites with a low percolation threshold. *Polymers*, 2019, **11**: 1583(1–14). <https://doi.org/10.3390/polym11101583>.
16. Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron. *Polym. Eng. Sci.*, 2002, **42**, no. 1: 90–100. <https://doi.org/10.1002/pen.10930>.
17. Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. Processing, structure and electrical properties of metal-filled polymers. *J. Macromol. Sci.*, 2001, **B40**, no. 3–4: 591–602. <https://doi.org/10.1081/MB-100106179>.
18. Zois H., Mamunya Ye., Apekis L. Structure and dielectric properties of a thermoplastic blend containing dispersed metal. *Macromol. Sympos.*, 2003, **198**: 257–264. <https://doi.org/10.1002/masy.200350839>.
19. Li Y., Shimizu H. Conductive PVDF/PA6/CNTs nanocomposites fabricated by dual formation of cocontinuous and nanodispersion structures. *Macromolecules*, 2008, **41**: 5339–5344. <https://doi.org/10.1021/ma8006834>.
20. Mamunya Ye.P., Levchenko V.V., Boiteux G., Lebedev E.V., Zanoaga M., Tanasa F. Electrical and mechanical properties of novel nanocomposites based on copolyamide–polypropylene polymer blends containing carbon nanotubes. *Polym. J. (Ukr.)*, 2010, **32**, no. 4: 313–320.
21. Fazovye processy v geterogennyh polimernykh sistemah. Pod red. E.V. Lebedeva. Kiev: Nauk. dumka, 2012: 432. ISBN 978-966-00-1249-3.
22. Gubbels F., Jerome R., Teyssie Ph., Vanlathem E., Deltour R., Calderone A., Parente V., Bredas J.L. Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules*, 1994, **27**: 1972–1974. <https://doi.org/10.1021/ma00085a049>.
23. Mamunya E.P., Davidenko V.V., Lebedev E.V. Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black. *Composite Interfaces*, 1997, **4**, no. 4: 169–176. <https://doi.org/10.1163/156855497X00145>.

Received 21.08.21

Ye.P. Mamunya,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: ymamunya@ukr.net

POLYMER BLENDS WITH ORDERED DISTRIBUTION OF CONDUCTIVE FILLER

This review highlight approaches to the formation of an ordered distribution of conductive filler in polymer blends. This distribution leads to a significant decrease of the percolation threshold in the polymer mixture, i.e. to a decrease in the critical concentration of the filler, at which the transition of the system from a non-conductive to a conductive state occurs. This improves the mechanical properties of the composition and its processability. It is shown that the ordered structure of the filler is formed in the polymer blend upon mixing the components in the melt under the action of three factors - thermodynamic (the ratio between the values of the interfacial tension of the filler-polymer A and filler-polymer B, as well as between polymers A and B), kinetic (the ratio between viscosities of polymer components A and B) and technological (the intensity and temperature of processing, as well as the order of introduction of a filler into a heterogeneous polymer matrix, which can enhance or suppress the effect of thermodynamic or kinetic factors). On the example of the works performed by the author on mixtures of thermoplastics filled with electrically conductive carbon fillers such as carbon black and carbon nanotubes, as well as a metal filler - dispersed iron, with the involvement of literature data on filled polymer blends, the influence of each of the factors on the formation of an ordered structure of the conducting phase in polymer blends is shown.

Keywords: polymer blends, fillers, structure, percolation threshold.