

На правах рукописи

РОЖКОВ СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА  
ШУНГИТОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ  
СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва-2008

Работа выполнена в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Соловьева Анна Борисовна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Громов Владимир Федорович**

доктор химических наук, профессор  
**Зеленецкий Александр Николаевич**

Ведущая организация: Химический факультет Московского  
государственного университета  
им. М.В.Ломоносова

Защита состоится “16” июня 2008 г. в 15 час. на заседании Диссертационного Совета Д 217.024.01 в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» по адресу: 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я.Карпова.

Автореферат разослан “15” мая 2008 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 217.024.01  
кандидат физико-математических наук



С.Г. Лакеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** 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.

Следует указать, что традиционные электропроводящие углеродные наполнители (сажа, графит, углеродные волокна) оказываются не всегда удобными для получения композиций со стабильными электрическими свойствами. В этом случае обычно требуемый диапазон изменения удельной электропроводности  $\sigma_{dc} \sim 10^{-6} - 10^{-3} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  композиций на постоянном токе достигается при объемных концентрациях  $\Phi$  наполнителя вблизи порога протекания  $\Phi^*$ , а из-за резкого возрастания зависимостей  $\sigma_{dc}(\Phi)$  при  $\Phi \sim \Phi^*$  достаточно трудно получать композиции с воспроизводимыми электрическими свойствами.

Ранее было показано, что при использовании углеродсодержащего шунгитового наполнителя (ШН), образующегося при измельчении горных пород – шунгитов, могут быть получены композиции в указанном диапазоне изменения электропроводности при степенях наполнения  $\Phi$ , немного превосходящих соответствующие значения  $\Phi^*$ , в области более воспроизводимых значений  $\sigma_{dc}$ . Новые возможности получения электропроводящих шунгитонаполненных композиций с контролируемыми значениями  $\sigma_{dc}$  открывает использование для этих целей смесей полимеров с разным средством к наполнителю.

**Цель работы** – развитие физико-химических основ формирования электропроводящих шунгитонаполненных композиций на основе смесей полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭ), а также смесей ПП – ПЭ с синтетическим каучуком этилен-пропиленовым тройным (СКЭПТ) с установлением факторов (содержание ШН, соотношение полимерных компонентов, порядок введения компонентов при получении композиций), определяющих электрические и физико-механические свойства композиций.

### **Основные задачи исследования**

1. Установление закономерностей изменения удельной электропроводности на постоянном и переменном токе тройных композиций на основе шунгитонаполненных смесей полипропилена и полиэтилена высокой плотности в зависимости от состава полимерной смеси, объемной концентрации наполнителя и порядка введения компонентов при формировании композиций.

2. Установление влияния эластомерного компонента (СКЭПТ) на электрофизические и физико-механические свойства композиций ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ.

3. Выявление особенностей изменения структуры и морфологии трехкомпонентных (ПП-ПЭ-ШН) и четырехкомпонентных (ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ) систем в зависимости от соотношения полимерных составляющих, объемной концентрации наполнителя и порядка введения компонентов при формировании композиций.

### **Научная новизна работы**

1. Получены многокомпонентные шунгитонаполненные композиции на основе смесей ПП-ПЭ и проведено исследование их структуры, электрических и механических свойств в широком диапазоне концентраций наполнителя и при различном порядке введения компонентов.

2. Обнаружена зависимость электрических свойств шунгитонаполненных композиций на постоянном и переменном токе от порядка введения компонентов в формируемые системы. Выявленные различия связываются со спецификой распределения частиц ШН в условиях смешения в расплаве двухфазной системы термодинамически несовместимых ПП и ПЭ при различной последовательности введения компонентов.

3. Развита представления о природе формирования электропроводящих шунгитонаполненных композиций на постоянном и переменном токе при определяющей роли частиц ШН субмикронных размеров, локализующихся в полимерных прослойках между частицами ШН микронных размеров.

### **На защиту выносятся:**

Экспериментальные данные

- по влиянию содержания наполнителя, состава полимерной матрицы (ПП-ПЭ) и порядка введения компонентов в систему на электрофизические свойства (удельная электропроводность на постоянном и переменном токе) и физико-механические свойства тройных композиций (ПП-ПЭ-ШН);
- по влиянию добавок эластомера (СКЭПТ) на электрофизические свойства (удельная электропроводность на постоянном и переменном токе) и физико-механические свойства четырехкомпонентных систем (ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ);
- по исследованию изменения степени кристалличности трехкомпонентных композиций в зависимости от содержания наполнителя, состава полимерной матрицы (ПП-ПЭ) и порядка введения компонентов в системы;

- по изучению структуры поверхности образцов трех- и четырехкомпонентных композиций методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в зависимости от содержания наполнителя, состава полимерной фазы (ПП-ПЭ и ПП-ПЭ-СКЭПТ) и порядка введения компонентов в исследуемые системы.

#### **Практическая значимость.**

- Показана возможность получения электропроводящих шунгитонаполненных композиций на основе смесей полиолефинов с воспроизводимыми значениями электропроводности на постоянном и переменном токе в диапазонах  $\sigma_{ac} \sim 10^{-6} - 10^{-3} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ ,  $\sigma_{ac} \sim 10^{-3} - 10^{-1} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ .
- На основе многокомпонентных шунгитонаполненных композиций могут быть получены материалы, поглощающие электромагнитные волны СВЧ диапазона. Эти материалы могут быть использованы для биологической защиты от таких излучений.

#### **Апробация работы.**

Результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях:

Polymerwerkstoffe 2006 (Halle, Germany, 2006); XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2006); XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007); научная конференция ИХФ РАН, отделение полимеров и композиционных материалов (Звенигород, 2006; Москва, 2007).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 печатные работы (в т.ч. 1 статья в журнале из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук) и 4 тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, описания результатов и их обсуждения, изложенных в 5-ти главах, выводов, а также списка литературы, включающего 156 литературных ссылок. Работа изложена на 118 страницах, включает 3 таблицы и 34 рисунка.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

### **Глава 1. Литературный обзор: Влияние углеродсодержащих наполнителей на электрические и физико-механические свойства полимерных композиций.**

Литературный обзор посвящен анализу имеющихся данных по электропроводящим композициям на основе различных углеродсодержащих наполнителей, полимеров и полимер-полимерных смесей.

## Глава 2. Объекты и методы исследования.

### 2.1. Объекты исследования.

#### *Композиционные системы на основе смесей полипропилен-полиэтилен.*

Для приготовления композиций использовали изотактический полипропилен (ПП) с показателем текучести расплава (ПТР) 1.7 г/10 мин (нагрузка 2.1 кг, температура 190<sup>0</sup>С) и полиэтилен высокой плотности (ПЭ) с ПТР 1.3 г/10 мин (нагрузка 2.1 кг, температура 190<sup>0</sup>С). Плотность ПП и ПЭ составляла 0.9 г/см<sup>3</sup>, удельная электропроводность 10<sup>-16</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup>.

В качестве наполнителя использовали измельченные на вибромельнице специальной конструкции шунгитовые породы Карелии.<sup>1</sup> Шунгиты - минералы сложного состава, основные компоненты которых – некристаллический углерод, алюмосиликаты и кварц. Содержание углерода в шунгитах меняется от 98 до 2.5 мас. %. В работе был использован шунгитовый наполнитель (ШН) с содержанием углерода 39 мас. %. Удельная электропроводность блочных шунгитовых пород, определяемая содержанием в них углерода, для ШН равна 10<sup>-1</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup>. Характеристики использованного ШН: размер частиц 0.5-10 мкм; удельная поверхность 40 м<sup>2</sup>/г; плотность 2.26 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, шунгитовый порошок содержит фракцию ~ 1 % от общей массы ШН со средним размером частиц 10-100 нм (по данным электронной микроскопии и динамического светорассеяния).

Были получены двойные композиции: полипропилен-полиэтилен (ПП-ПЭ), полипропилен-ШН (ПП-ШН); трехкомпонентные шунгитонаполненные композиции на основе смесей ПП и ПЭ. Также были получены четырехкомпонентные композиции, в которые помимо ПП, ПЭ и ШН, вводили эластомерный компонент – синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной (СКЭПТ) с соотношением этиленовых и пропиленовых звеньев в макромолекулах 50/50 и содержанием диенового сомономера 8% (марка Royalen 539).

Композиции получали смешением в расплаве в смесителе типа «Брабандер», изготовленном на опытном производстве ИХФ РАН. Скорость вращения роторов составляла 60 оборотов/мин. Смешение проводилось в присутствии стабилизатора термоокислительной деструкции (Irganox) (0,1 % от массы полимера) при температуре 180<sup>0</sup>С. При получении двойных композиций ПП-ПЭ в смеситель сначала вводили необходимое количество ПП, после 5 минут смешения добавляли ПЭ, и полученную смесь обрабатывали еще около 5 минут. Для приготовления трехкомпонентных шунгитонаполненных композиций на основе смесей ПП и ПЭ использовали два способа. При формировании ПП-ШН-ПЭ композиций ШН вводили в расплав ПП, и после 5 минут смешения такой системы добавляли

---

<sup>1</sup>Шунгитовый наполнитель предоставлен Институтом геологии Карельского научного центра РАН.

ПЭ, а затем полученную смесь обрабатывали еще около 5 минут ("способ 1"). При формировании ПП-ПЭ-ШН композиций ШН вводили в приготовленную двойную композицию ПП и ПЭ (ПЭ добавляли в расплав ПП после 5 минут его перемешивания в смесителе), а ШН вводили в систему через 10-20 сек после введения ПЭ ("способ 2"). Тройную композицию перемешивали в тех же условиях около 5 мин. Таким образом, общее время смешения во всех случаях составляло 10 минут.

Исследовали наполненные композиции с объемным соотношением ПП к ПЭ, равным 80 к 20 и 50 к 50 (ПП80-ПЭ20 и ПП50-ПЭ50, соответственно). При добавлении ШН соотношение полимерных компонентов в смеси оставалось постоянным. Объемное содержание  $\Phi$  шунгитового наполнителя в трехкомпонентных композициях варьировали от 5 до 45 об. %.

Для приготовления четырехкомпонентных композиций использовали три способа. В первом случае СКЭПТ вводили в приготовленную двойную композицию ПП и ПЭ, а ШН вводили в систему сразу (через 10-20 сек) после введения СКЭПТа (композиция ПП-ПЭ-СКЭПТ-ШН). Во втором случае ШН вводили в приготовленную двойную композицию ПП и ПЭ (ПЭ добавляли в расплав ПП через 5 минут), а ШН вводили в систему через 10-20 сек после введения ПЭ, в последнюю очередь в расплав вводили СКЭПТ (композиция ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ). В третьем случае ШН вводили в расплав ПП, после 5 минут перемешивания добавляли ПЭ, затем добавляли СКЭПТ и полученную смесь обрабатывали еще около 5 минут (композиция ПП-ШН-ПЭ-СКЭПТ). Таким образом, общее время смешения во всех случаях составляло 10 минут. При этом исследовали наполненные композиции с объемным соотношением ПП к ПЭ, равным 80 к 20 и 50 к 50 (ПП80-ПЭ20 и ПП50-ПЭ50, соответственно). При добавлении ШН и СКЭПТа соотношение компонентов ПП-ПЭ в смеси оставалось постоянным. Объемное содержание СКЭПТа составляло 20 % от общего объема композиций. Объемное содержание  $\Phi$  шунгитового наполнителя в четырехкомпонентных композициях варьировали от 5 до 45 %.

Образцы для электрофизических и физико-механических испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили прессованием полученных композиций различного состава при температуре 190<sup>0</sup>С и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 20 град/мин.

## 2.2. Методы исследования.

### 2.2.1. Измерение электрофизических характеристик композиций<sup>2</sup>.

Измерения электропроводности композиций на постоянном токе  $\sigma_{ac}$  проводили потенциометрическим (четырёхэлектродным) методом (ГОСТ 20214-74). Изменяя напряжение на выходе источника питания, измеряли

---

<sup>2</sup> Измерения проводили в Институте радиотехники и электроники (Фрязинское отделение) РАН.

ток в цепи  $I$  и падение напряжения на участке между электродами  $U$ . Расчет  $\sigma_{dc}$  проводился по формуле:  $\sigma_{dc} = I/RS$ , где  $l$  – расстояние между потенциометрическими электродами,  $S$  – площадь поперечного сечения образца,  $R$  – сопротивление, определяемое по тангенсу ( $tg\alpha$ ) угла наклона зависимости  $I(U)$ . Значения порога протекания  $\Phi^*$  определяли на основе аппроксимации экспериментальной зависимости  $\sigma_{dc}(\Phi)$  с использованием соотношения  $\sigma_{dc} \sim (\Phi - \Phi^*)^t$ , где  $t$  – критический индекс, при  $\Phi > \Phi^*$ .

Действительную  $\epsilon'$  и мнимую  $\epsilon''$  части комплексной диэлектрической проницаемости в СВЧ области измеряли резонаторным методом с использованием панорамных измерителей коэффициента стоячей волны P2-114 (на частоте 7.2 ГГц) и P2-61 (на частоте 11.1 ГГц). Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды размерами 50×0.5×1 мм. Из величины  $\epsilon''$  по формуле  $\sigma_{ac} = 2\pi f\epsilon_0\epsilon''$ , где  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $f$  – частота электромагнитного поля, находили значение  $\sigma_{ac}$  удельной электропроводности в СВЧ-области.

Величины электропроводности для каждой концентрации ШН определяли усреднением значений, полученных при измерениях на трех образцах. Разброс в значениях  $\sigma_{dc}$  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  $\sigma_{ac}$  ошибка составляла 15-20 %.

### 2.2.2. Атомно-силовая микроскопия (АСМ).

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  $\sim 40$  Н/м и резонансной частотой  $\sim 160$  КГц. Образцы для АСМ - исследований готовили в виде пленок, которые получали при свободной кристаллизации из расплава формируемых композиций, помещенных между пластинами слюды.

Для получения информации о рельефах поверхности для каждого образца исследовали до 30-ти участков с линейными размерами от 1.5×1.5 до 13×13 мкм<sup>2</sup>, скорость сканирования составляла  $\sim 1.2$  скана/сек. Для некоторых АСМ-изображений, полученных в режиме топографии, с целью лучшей визуализации деталей структуры использовали обработку в режиме «градиентной фильтрации». При этом, однако, терялась информация об абсолютных величинах шероховатостей.

**2.2.3. Степень кристалличности и температуру плавления** ПП и ПЭ в композициях с ШН определяли методом ДСК с использованием сканирующего калориметра Perkin-Elmer DSC7. Такие исследования проводились для системы ПП-ПЭ-ШН, сформированной по способу 2, при котором композиции имели более высокие значения электропроводности. Для расчета степени кристалличности  $\alpha_{ПП}$  и  $\alpha_{ПЭ}$  для ПП и ПЭ соответственно, использовали соотношение  $\alpha_i = \Delta h_i / \Delta h_{0i}$ , где  $\Delta h_i$  – теплота плавления, отнесенная к навеске полимера  $i$  (ПП или ПЭ) и рассчитанная из площади пика плавления образца, ограниченной базовой линией;  $\Delta h_{0ПП} = 165$  Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПП;  $\Delta h_{0ПЭ} = 294$  Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического ПЭ.

#### **2.2.4. Измерение механических характеристик.**

В качестве основного оборудования для измерения деформационно-прочностных показателей использовалась универсальная испытательная машина “Инстрон 1122” фирмы “INSTRON Ltd” (Англия) с электронной силоизмерительной ячейкой на базе жесткого тензометрического датчика силы. Испытание заключалось в растяжении стандартных образцов в соответствии с ГОСТ 4651—68 (11262—76) с относительной скоростью  $0.67 \text{ мин}^{-1}$ . Образцы деформировали при комнатной температуре. Образцы изготавливались по ГОСТ 11262—76 и 14236—69 (для режима растяжения). Все основные характеристики деформационно-прочностных свойств композиций (модуль упругости, предел текучести, прочность, относительное удлинение и т.д.) рассчитывались на основе полученных диаграмм напряжение—деформация в соответствии с ГОСТ 9550—71 и 18197—72. В частности, относительное удлинение  $\varepsilon_p$  образцов при разрушении рассчитывалось по формуле:  $\varepsilon_p = (\Delta l / l_0) \cdot 100\%$ , где  $\Delta l = l - l_0$ ;  $l$  – измеренная длина рабочей области образца после деформации,  $l_0$  – исходная длина рабочей области («база») образца.

### **Глава 3. Электрофизические и физико-механические свойства шунгитонаполненных полимерных композиций.**

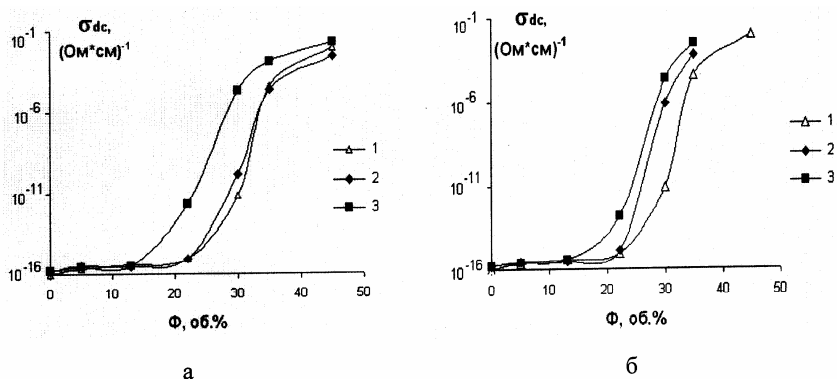
#### **3.1. Электрические свойства шунгитонаполненных смесей ПП-ПЭ.**

##### **3.1.1. Электропроводность шунгитонаполненных трехкомпонентных композиций на постоянном токе.**

Использование смесей несовместимых полимеров в качестве матрицы для получения электропроводящих полимерных композиций позволяет повысить электропроводность композиции (по сравнению с системами полимер-наполнитель) за счет неравномерного распределения наполнителя в матрице.

На рис. 3.1 а, б приведены зависимости электропроводности  $\sigma_{dc}$  на постоянном токе композиций ПП80-ПЭ20-ШН и ПП50-ПЭ50-ШН, получен-

ных по способу 1 и 2, от содержания ШН. Для сравнения здесь же приведены зависимости электропроводности от содержания наполнителя для композиций ПП-ШН.



**Рис. 3.1.** 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).

Как следует из рисунков, величины  $\sigma_{dc}$  резко возрастают в узком диапазоне концентрации  $\Phi$  наполнителя. При изменении объемной концентрации ШН от 13 до 30 % величина  $\sigma_{dc}$  композиций меняется от  $10^{-16} (\text{Om}\cdot\text{cm})^{-1}$  до величины  $10^{-4} (\text{Om}\cdot\text{cm})^{-1}$ . В случае композиции ПП80-ПЭ20-ШН величины порогов протекания составляют 31 и 25 % (рис. 3.1 а, кривые 2 и 3), в случае композиции ПП50-ПЭ50-ШН составляют 28 и 24 % (рис. 3.1 б, кривые 2 и 3) для 1 и 2 способов получения композиций, соответственно. Величина порога протекания  $\Phi^*$  для композиции ПП-ШН составляет 32 %.

Поскольку разница в величинах  $\sigma_{dc}$  для зависимостей 2 и 3 (1 и 2 способ 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.

Действительно, как следует из рис. 3.1, последовательность введения компонентов оказывается существенной для формирования композиций с заданными электрофизическими характеристиками, причем пороги протекания ниже в том случае, когда ШН вводился в смесь ПП-ПЭ (способ 2).

Для шунгитонаполненных композиций на основе смеси ПП-ПЭ порог протекания ниже, чем для шунгитонаполненного ПП. 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  $\Phi^*$  для шунгитонаполненной смеси ПП80-ПЭ20.

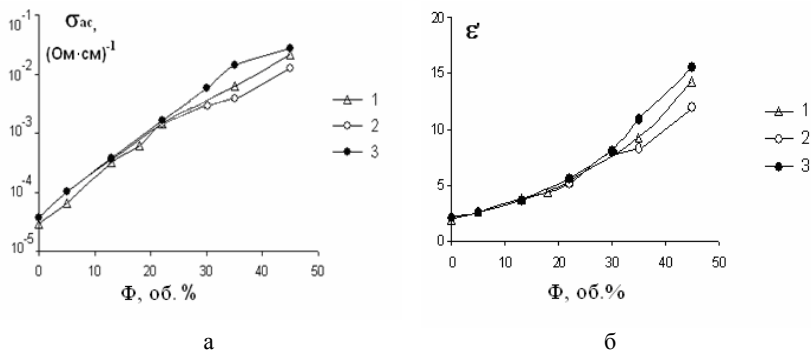
Необходимо отметить, что различие в величинах  $\sigma_{dc}$  для композиций, полученных различными способами, уменьшается с ростом концентрации ШН при  $\Phi > \Phi^*$ . Так, для композиций ПП80-ПЭ20-ШН, полученных способами 1 и 2 при объемных концентрациях  $\Phi$  наполнителя, равных 30, 35 и 45 %,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

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

### ***3.1.2. Электропроводность шунгитонаполненных трехкомпонентных композиций на переменном токе.***

Концентрационные зависимости  $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\Phi)$  и  $\epsilon' = \epsilon'(\Phi)$  на частоте 7.2 ГГц для композиций ПП-ШН и тройных композиций, полученных различными способами, приведены на рис. 3.2. Аналогичный характер зависимостей наблюдался и на частоте 11.1 ГГц. Зависимость  $\epsilon'' = \epsilon''(\Phi)$  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  $\epsilon'' = \epsilon''(\Phi)$ , отражает изменение джоулевых потерь в композициях с разным содержанием ШН.



**Рис. 3.2.** 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).

Как следует из рис. 3.2, концентрационные зависимости  $\sigma_{ac}$  и  $\epsilon'$  от степени наполнения  $\Phi$  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  $\Phi$  величины порога протекания  $\Phi^*$  для постоянного тока.

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

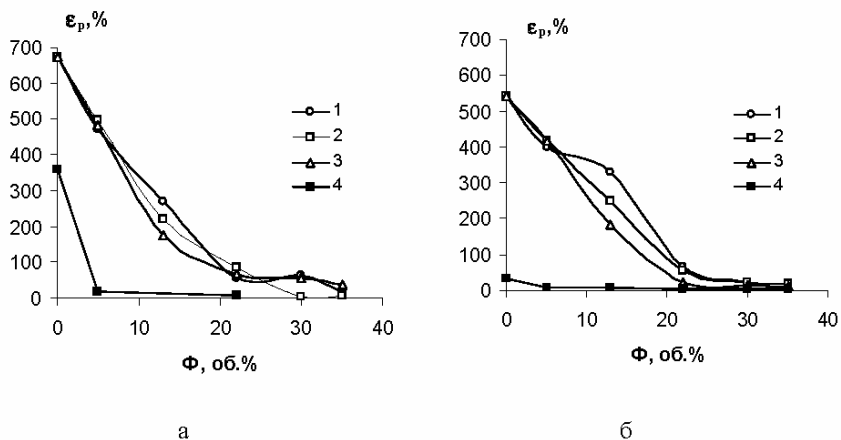
субмикронных размеров указывают результаты повторных обработок ШН в лабораторной шаровой мельнице: в течение трех минут обработки площадь поверхности ШН увеличивалась от исходного значения  $19 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образующиеся при таком «истирании» поверхности микронных частиц ШН микрочастицы, размеры которых могут составлять сотни или даже десятки нанометров, внедряются в окружающую наполнитель полимерную среду.

Высказанные предположения о формировании в шунгитонаполненных композициях электропроводящих цепочек с участием субмикронных частиц ШН позволяют качественно понять представленные на рис. 3.2 экспериментальные результаты по зависимости величин  $\varepsilon'$  и  $\sigma_{ac}$  от способа введения ШН в композиции при объемных заполнениях  $\Phi$ , превышающих величины порога протекания  $\Phi^*$  для постоянного тока. Очевидно, что обсуждаемые выше эффекты «истирания» 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, наполнитель 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  $\varepsilon'$  и  $\sigma_{ac}$ , 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  $\Phi$  при  $\Phi > \Phi^*$ .

### **3.2. Физико-механические свойства шунгитонаполненных композиций на основе смесей ПП-ПЭ и ПП-ПЭ-СКЭПТ.**

Анализ совокупности экспериментальных данных по механическим свойствам тройных композиций на основе смесей ПП-ПЭ и ШН показывает, что характер изменения механических свойств композиций не зависит от способа введения компонентов в систему. По-видимому, основное влияние на механические свойства оказывает гетерогенность полимерной матрицы, обусловленная несовместимостью ПП и ПЭ в композиции, и присутствие ШН. При введении жесткого ШН в такую систему происходит ее охрупчивание.

Улучшение механических свойств ПП, в частности его пластических характеристик, традиционно достигается модификацией полимера путем введения эластомерных компонентов. Для улучшения пластических свойств композиций в тройные системы были введены добавки СКЭПТа в концентрации 20 об. %. На рис. 3.3 (а, б) приведены зависимости предельного удлинения при разрушении  $\epsilon_p$  четырехкомпонентных композиций от содержания ШН при различном порядке введения компонентов в систему. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для тройных композиций.



**Рис. 3.3.** Зависимости  $\epsilon_p$  шунгитонаполненных композиций от содержания ШН при различной последовательности введения компонентов:  
а: ПП80-ПЭ20-СКЭПТ-ШН (1), ПП80-ПЭ20-ШН-СКЭПТ (2), ПП80-ШН-ПЭ20-СКЭПТ (3); ПП80-ПЭ20-ШН (4);  
б: ПП50-ПЭ50-СКЭПТ-ШН (1), ПП50-ПЭ50-ШН-СКЭПТ (2), ПП50-ШН-ПЭ50-СКЭПТ (3), ПП50-ПЭ50-ШН (4).

Как видно из рисунков, порядок введения компонентов в системы не оказывает сильного влияния на зависимости  $\epsilon_p = \epsilon_p(\Phi)$  четырехкомпонентных композиций (кривые 1-3). Однако концентрационные зависимости  $\epsilon_p$  для четырехкомпонентных композиций (кривые 1-3) отличаются от таковых для тройных композиций (кривые 4). Для последних характерно хрупкое разрушение образцов уже при 5 об. % содержания ШН. Введение СКЭПТа в композиции приводит к тому, что до содержания ШН 20 об. % образцы разрушаются при больших предельных деформациях на стадии пластического течения. Хрупкое разрушение образцов происходит при значениях  $\Phi$  выше 20 об. % ШН.

Таким образом, введение эластомера (СКЭПТ) в многокомпонентные композиции на основе смесей несовместимых термопластов ПП и ПЭ и жесткого дисперсного наполнителя ШН приводит к улучшению пластических свойств этих композиций.

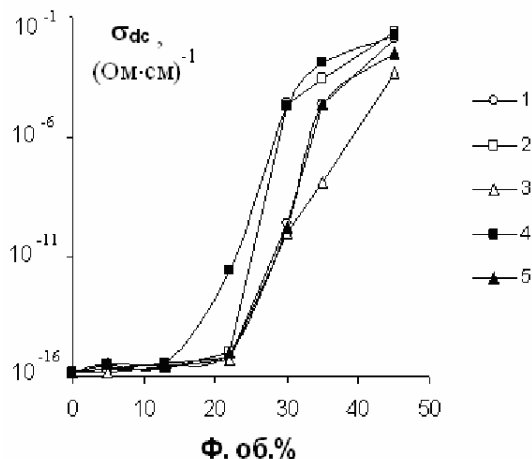
#### 4.1. Электрические свойства шунгитонаполненных композиций на основе смесей полипропилена, полиэтилена высокой плотности и этилен-пропиленового каучука.

##### 4.1.1. Электропроводность шунгитонаполненных четырехкомпонентных композиций на постоянном токе.

Эксперименты по выявлению влияния СКЭПТа на электропроводность тройных композиций проводили при введении 20 об. % СКЭПТ. Каучук вводили в последнюю очередь в расплавленные смеси, полученные при разной последовательности введения компонентов: ПП-ШН-ПЭ-СКЭПТ и ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ. Для сравнения были приготовлены композиции ПП-ПЭ-СКЭПТ-ШН.

##### 4.1.1.1. Влияние СКЭПТа на $\sigma_{dc}$ шунгитонаполненных композиций на основе смесей ПП80-ПЭ20.

На рис 4.1 представлены зависимости удельной электропроводности  $\sigma_{dc}$  четырехкомпонентных (1-3) и трехкомпонентных (4-5) шунгитонаполненных композиций от содержания ШН при различной последовательности введения компонентов.



**Рис. 4.1.** Зависимости  $\sigma_{dc}$  шунгитонаполненных композиций от содержания ШН при различной последовательности введения компонентов: ПП80-ПЭ20-СКЭПТ-ШН (1), ПП80-ПЭ20-ШН-СКЭПТ (2), ПП80-ШН-ПЭ20-СКЭПТ (3), ПП80-ПЭ20-ШН (4), ПП80-ШН-ПЭ20 (5).

Видно, что при добавлении СКЭПТа в композицию ПП-ПЭ-ШН (кривая 2) пороговые значения  $\Phi^*$  несколько увеличиваются по сравнению с величиной  $\Phi^*$  для тройной композиции (кривая 4). При этом максимальные значения электропроводности  $\sigma_{dc}$  четырехкомпонентной композиции ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ (кривая 2) не уменьшаются по сравнению с  $\sigma_{dc}$  тройной композиции (кривая 4) ( $2,46 \cdot 10^{-2}$  и  $1,85 \cdot 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> соответственно, при  $\Phi = 45$  об. %) и остаются наибольшими по сравнению со значениями  $\sigma_{dc}$  композиций, полученных при других порядках введения компонентов.

При введении СКЭПТа в композицию ПП-ШН-ПЭ (кривая 3) значения  $\sigma_{dc}$  ( $4,6 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) ниже соответствующих значений ( $2,8 \cdot 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) для трехкомпонентных композиций (кривая 5) при содержании ШН 45 об. %. При введении ШН в смесь ПП-ПЭ-СКЭПТ (кривая 1) максимальные значения  $\sigma_{dc}$  ( $1,16 \cdot 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) ниже соответствующих значений для композиции ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ ( $2,46 \cdot 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, кривая 2), однако выше максимальных значений  $\sigma_{dc}$  композиции ПП-ШН-ПЭ-СКЭПТ ( $4,6 \cdot 10^{-4}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, кривая 3).

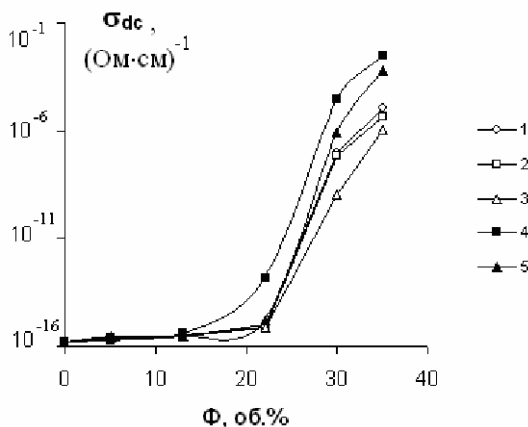
Наблюдаемые закономерности влияния СКЭПТа на электропроводность трехкомпонентных систем можно связать как с особенностями морфологии смесей ПП-ПЭ-СКЭПТ, так и с хорошей совместимостью СКЭПТа и ШН, сопоставимой со сродством ШН к ПП. Очевидно, при введении каучука в шунгитосодержащую смесь ПП-ПЭ некоторая часть ШН переходит в объем СКЭПТа. Поэтому для достижения пороговых значений  $\Phi^*$  наполнителя, необходимых для образования цепочек проводимости, требуется ввести дополнительное количество ШН. Однако, как следует из данных АСМ (глава 5), в случае введения СКЭПТа в систему ПП-ПЭ-ШН каучук локализуется в фазе ПЭ и, по-видимому, не может сильно влиять на перераспределение ШН, так как при этом образуется общая межфазная граница между ПП и смесью ПЭ-СКЭПТ. Поэтому можно ожидать, что эффективная концентрация ШН на межфазной границе не снижается. Максимальные значения электропроводности в этом случае совпадают с соответствующими значениями для трехкомпонентной композиции при данном порядке введения компонентов в систему. В случае введения СКЭПТа в систему ПП-ШН-ПЭ и введения ШН в полимерную смесь ПП-ПЭ-СКЭПТ наполнитель преимущественно локализуется в фазах ПП и ПЭ-СКЭПТ; его концентрация на межфазной границе минимальна. Поэтому максимальные значения электропроводности в этих случаях ниже соответствующих значений для трехкомпонентной композиции ПП-ПЭ-ШН и при введении в такую систему СКЭПТа.

#### *4.1.1.2. Влияние СКЭПТа на $\sigma_{dc}$ шунгитонаполненных композиций на основе смесей ПП50-ПЭ50.*

На рис. 4.2 представлены зависимости удельной электропроводности на постоянном токе четырехкомпонентных композиций ПП50-ПЭ50-ШН-

СКЭПТ от содержания ШН. Для сравнения приведены аналогичные зависимости и для трехкомпонентных композиций.

Как видно из рисунка, при добавлении СКЭПТа в композиции ПП-ПЭ-ШН (кривые 1-3) пороговые значения  $\Phi^*$  во всех случаях увеличиваются по сравнению с  $\Phi^*$  тройных композиций (кривые 4 и 5).



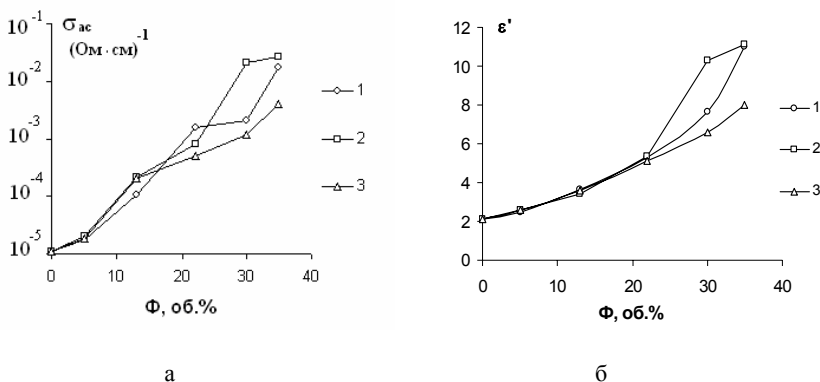
**Рис. 4.2.** Зависимости  $\sigma_{dc}$  шунгитонаполненных композиций от содержания ШН при различной последовательности введения компонентов: ПП50-ПЭ50-СКЭПТ-ШН (1), ПП50-ПЭ50-ШН-СКЭПТ (2), ПП50-ШН-ПЭ50-СКЭПТ (3), ПП50-ПЭ50-ШН (4), ПП50-ШН-ПЭ50 (5).

Следует отметить, что в композиции ПП50-ПЭ50-СКЭПТ-ШН все три полимерных компонента (ПП, ПЭ, СКЭПТ) находятся примерно в одинаковых объемных долях. Вследствие этого большее количество частиц наполнителя оказывается в фазе СКЭПТа, что приводит к еще большему снижению эффективной концентрации ШН на межфазной границе ПП-ПЭ и в матрице ПП, чем в случае композиций ПП80-ПЭ20-ШН-СКЭПТ. Таким образом, происходит более равномерное распределение наполнителя в полимерной смеси. Это приводит к увеличению величин порогов протекания и уменьшению максимальных значений  $\sigma_{dc}$  четырехкомпонентных композиций во всех случаях по сравнению с соответствующими значениями для трехкомпонентных композиций (кривые 4-5).

#### **4.2.2. Электропроводность шунгитонаполненных четырехкомпонентных композиций на переменном токе.**

На рис 4.3 представлены концентрационные зависимости  $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\Phi)$  (а) и  $\epsilon' = \epsilon'(\Phi)$  (б) на частоте 7.2 ГГц для четырехкомпонентных композиций, полученных различными способами.

Как следует из приведенных рисунков, влияние порядка введения компонентов на электропроводность четырехкомпонентных композиций на переменном токе аналогично таковому для тройных композиций. При низких содержаниях наполнителя ( $\Phi < \Phi^*$ ) последовательность введения компонентов практически не влияет на зависимости  $\sigma_{ac}$  и  $\epsilon'$  от  $\Phi$ . Отличия появляются лишь при содержаниях ШН вблизи и выше порогов протекания, где начинают заметно проявляться эффекты «истирания» поверхности частиц ШН микронных размеров с образованием в окрестности таких частиц наполненной субмикро- и наночастицами ШН полимерной среды (глава 3.1.2). Причем наибольшие значения электропроводности и диэлектрической проницаемости, как и в случае  $\sigma_{dc}$ , имеют композиции ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ. Это может быть связано с тем, что добавочный вклад в  $\sigma_{ac}$  вносят токи по фрагментам «связанной» системы субмикро- и наночастиц ШН, определяющей перенос при постоянном токе, которая формируется более эффективно при данном способе введения компонентов.



**Рис. 4.3.** Зависимости в СВЧ-области (частота 7,2 ГГц) удельной электропроводности  $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(\Phi)$  (а) и диэлектрической проницаемости  $\epsilon' = \epsilon'(\Phi)$  (б) четырехкомпонентных композиций от содержания ШН при различной последовательности введения компонентов: ПП80-ПЭ20-СКЭПТ-ШН (1), ПП80-ПЭ20-ШН-СКЭПТ (2), ПП80-ШН-ПЭ20-СКЭПТ (3).

Таким образом, добавление в тройную систему ПП80-ПЭ20-ШН эластомерного компонента (СКЭПТ) с содержанием 20 об. % при порядке введения компонентов ПП-ПЭ-ШН-СКЭПТ не изменяет характер зависимостей электропроводности композиций на постоянном и переменном токе от степени наполнения, но позволяет улучшить пластические свойства композиции.

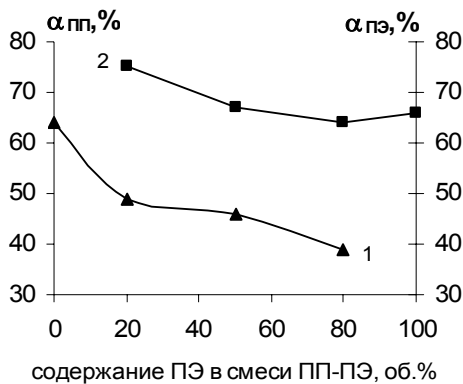
## Глава 5. Особенности структуры многокомпонентных шунгитонаполненных полимерных композиций.

### 5.1. Особенности структуры шунгитонаполненных композиций на основе смесей полипропилена и полиэтилена высокой плотности.

Для анализа изменений степени кристалличности полимеров в формируемых композициях использовали метод ДСК. Для визуализации структуры поверхности композиций использовали метод АСМ.

#### Степень кристалличности

Зависимости степени кристалличности  $\alpha_{\text{ПП}}$  и  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  от содержания ПЭ в смеси ПП-ПЭ приведены на рис. 5.1.



**Рис. 5.1.** Зависимости степени кристалличности  $\alpha_{\text{ПП}}$  полипропилена (1) и  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  полиэтилена (2), от содержания ПЭ в смеси ПП-ПЭ.

Видно, что величина  $\alpha_{\text{ПП}}$  (кривая 1) снижается при увеличении содержания ПЭ. В то же время степень кристалличности ПЭ в смеси с ПП вплоть до содержания 50 об. % ПП практически не изменяется (кривая 2), а при содержании 80 об. % ПП наблюдается заметный рост величины  $\alpha_{\text{ПЭ}}$ .

Известно, что кристаллизация ПП начинается при температурах  $\sim 140-145^{\circ}\text{C}$ , что превышает соответствующий интервал температур для ПЭ ( $80-120^{\circ}\text{C}$ ). Поскольку температура смешения составляет  $180^{\circ}\text{C}$ , то при охлаждении кристаллизация ПЭ происходит в массе закристаллизовавшегося ПП.

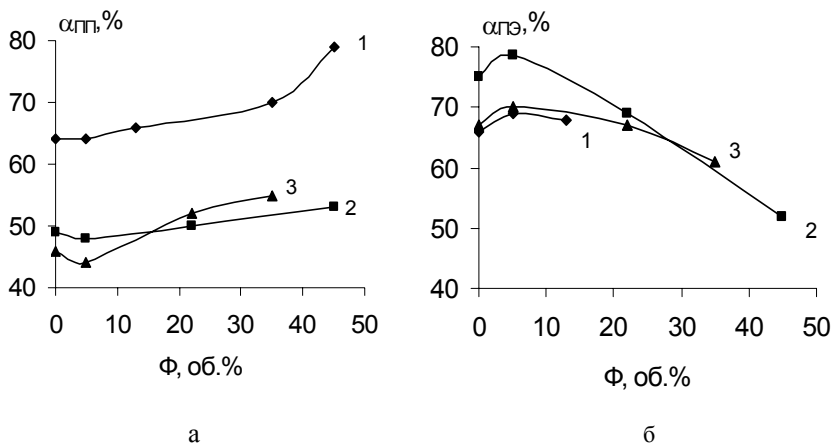
При этом увеличение степени кристалличности ПЭ может быть вызвано зародышеобразующим действием образовавшихся ПП кристаллитов. При уменьшении содержания ПЭ в смеси доля пограничного слоя возрастает, что приводит к росту  $\alpha_{\text{ПЭ}}$  до значений, превышающих даже значение для «чистого» ПЭ (67 %). С другой стороны, судя по падению величины  $\alpha_{\text{ПП}}$  (от исходных 63 до 38 % в смеси с 80 об. %

ПЭ), присутствие расплава ПЭ, по-видимому, ограничивает кристаллизацию ПП.

Оказалось, что введение ШН влияет на величину степени кристалличности  $\alpha_{ПП}$  и  $\alpha_{ПЭ}$  в смесях ПП-ПЭ, причем величина эффекта зависит от соотношения полимеров в смеси, их природы и содержания ШН.

На рис. 5.2 приведены зависимости степени кристалличности ПП (рис. 5.2 а) и ПЭ (рис. 5.2 б) от концентрации ШН для композиций различного состава. Для сравнения на рисунках приведены такие же зависимости для индивидуальных шунгитонаполненных полимеров. Видно, что в смеси ПП80-ПЭ20 степень кристалличности ПП относительно исходного значения  $\alpha_{ПП} \sim 50\%$  изменяется незначительно при повышении содержания ШН вплоть до  $\Phi = 45$  об. % (рис. 5.2 а, кривая 2). При этом величина  $\alpha_{ПЭ}$  изменяется более существенно: от небольшого возрастания при  $\Phi = 5$  об. % (от 75 % до 78 %), до значительного падения при  $\Phi = 45$  об. %  $\alpha_{ПЭ} = 50\%$  (рис. 5.2 б, кривая 2).

Известно, что введение ШН, имеющего высокое сродство к полипропилену, в расплав ПП (рис. 5.2 а, кривая 1) приводит к возрастанию  $\alpha_{ПП}$  от 64 % до 78 % при  $\Phi = 45$  об. %. В то же время даже при введении максимально возможного количества ШН ( $\Phi = 13$  об. %) в ПЭ величина  $\alpha_{ПЭ}$  изменяется незначительно (от 68 до 70 %, рис. 5.2 б, кривая 1).



**Рис. 5.2.** Зависимости степени кристалличности  $\alpha_{ПП}$  полипропилена (а) и  $\alpha_{ПЭ}$  полиэтилена (б) от содержания ШН для композиций различного состава: 1 – двойные композиции ПП-ШН [лит. данные] (а) и ПЭ-ШН (б); 2 – композиции ПП80-ПЭ20-ШН; 3 – композиции ПП50-ПЭ50-ШН.

Зависимость  $\alpha_{ПЭ}$  от содержания ШН в смеси ПЭ-ШН (рис. 5.2 б, кривая 1) ограничена содержанием шунгита 13 об. %, т.к. композиции на основе ПЭ с содержанием ШН выше этого значения получить не удалось.

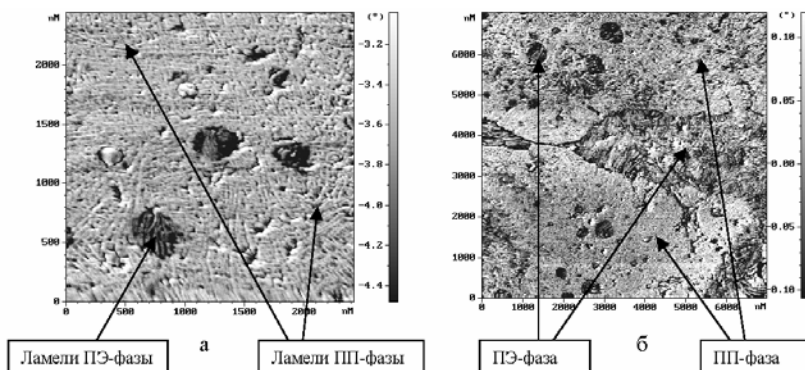
Это свидетельствует, очевидно, о меньшем по сравнению с ПП средстве ШН по отношению к ПЭ.

Зависимость степени кристалличности ПП и ПЭ в тройных композициях от содержания ШН можно понять, учитывая, что на величины  $\alpha_{ПП}$  и  $\alpha_{ПЭ}$  влияет как второй полимерный компонент, так и наполнитель. Поскольку ПП является зародышеобразователем для ПЭ (рис. 5.1, кривая 2), это определяет характер изменения  $\alpha_{ПЭ}$  в смесях ПП80-ПЭ20 и ПП50-ПЭ50 при малом содержании ШН (рис. 5.2 б, кривые 2, 3). С ростом содержания наполнителя ухудшаются условия кристаллизации ПЭ. Этот эффект становится особенно заметным в смесях ПП80-ПЭ20, где, как свидетельствуют данные АСМ, ПЭ присутствует в виде дисперсной фазы в матрице ПП.

#### Структурная организация поверхности полимерных смесей и их композиций с ШН по данным АСМ

Сделанные заключения о характере кристаллизации ПП - и ПЭ - фаз находят подтверждение при анализе особенностей структурной организации полимерных смесей и их композиций с ШН методом АСМ.

Поскольку ПП и ПЭ несовместимы при любых соотношениях в смеси, один полимер образует дисперсную фазу в матрице другого полимера, либо оба полимера присутствуют в смеси в виде двух непрерывных фаз. Вследствие несовместимости этих полимеров при их смешении формируется смешевая композиция с гетерогенной структурой, особенности морфологии которой зависят главным образом от соотношения компонентов в смеси.



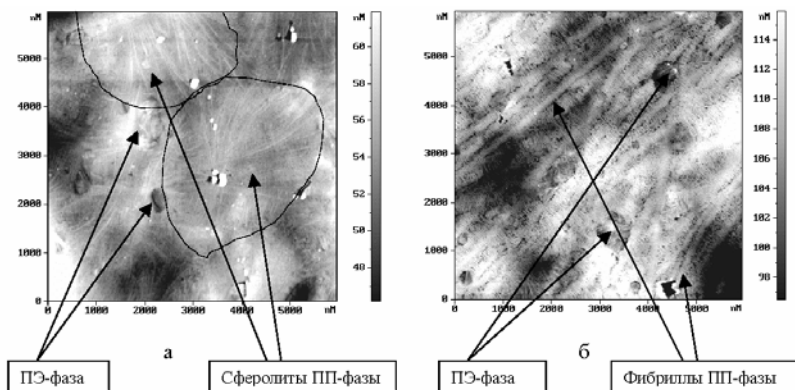
**Рис. 5.3.** АСМ-изображения участка поверхности  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  смеси ПП80-ПЭ20 (а) и участка поверхности  $7 \times 7 \text{ мкм}^2$  смеси ПП50-ПЭ50 (б), полученные в режиме фазового контраста.

Из рис. 5.3 (а, б), где представлены наиболее типичные из полученных (не менее 30-ти 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 пер-

вом случае на фоне упорядоченной («снопообразной») ламеллярной структуры ПП наблюдаются включения ПЭ (50-300 нм), также имеющие ламеллярную структуру. В случае смеси ПП50-ПЭ50 (рис. 5.3 б) на АСМ-изображениях фиксируются протяженные неупорядоченные области кристаллических фаз ПП и ПЭ, структура которых в обоих случаях представлена ламелями разной толщины (толщина ламелей 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.

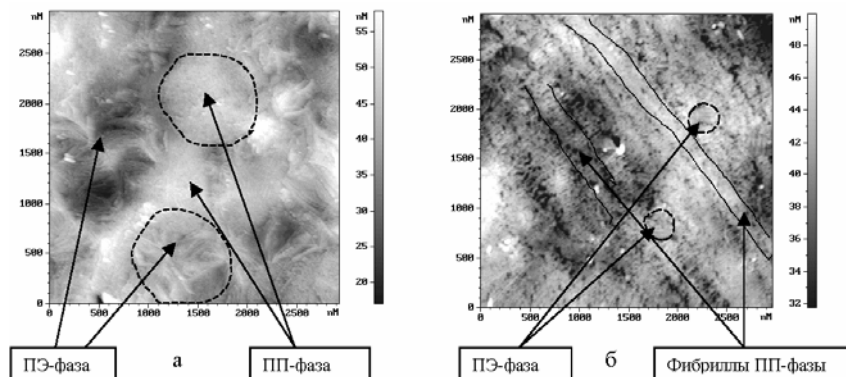
Структура поверхности шунгитонаполненных композиций ПП80-ПЭ20 и ПП50-ПЭ50 при содержании ШН до 20 об. % мало отличается от структуры поверхности исходных смесей ПП-ПЭ и не зависит от порядка введения компонентов. В этих смесях структура ПП также характеризуется «снопообразно» организованными ламелями с характерными толщинами ~ 15 нм, а ПЭ кристаллизуется в виде хаотично расположенных более «толстых» ламелей (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 сферолитоподобная структура ПП, образованная радиально ориентированными ламелями, 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 ламелями ПП (рис. 5.4 а, б). ПЭ во всех случаях образует структуры, состоящие из хаотично расположенных ламелей.



**Рис. 5.4.** АСМ-изображения участков поверхности  $6 \times 6 \text{ мкм}^2$  композиции ПП80-ПЭ20-ШН (содержание ШН 22 об.%), полученные в режиме топографии. Последовательность введения компонентов: ПП-ШН-ПЭ (а) и ПП-ПЭ-ШН (б).

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. 5.5 а, б).



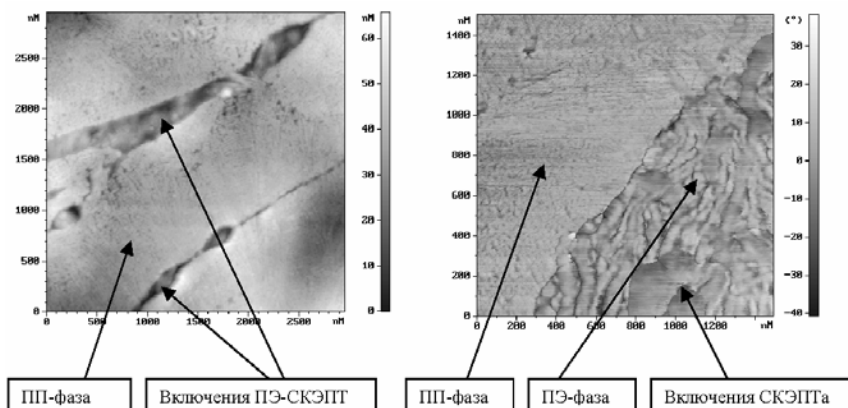
**Рис. 5.5.** АСМ-изображения участков поверхности  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  композиции ПП50-ПЭ50-ШН (содержание ШН 30 об. %), полученные в режиме топографии. Последовательность введения компонентов: ПП-ШН-ПЭ (а) и ПП-ПЭ-ШН (б).

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

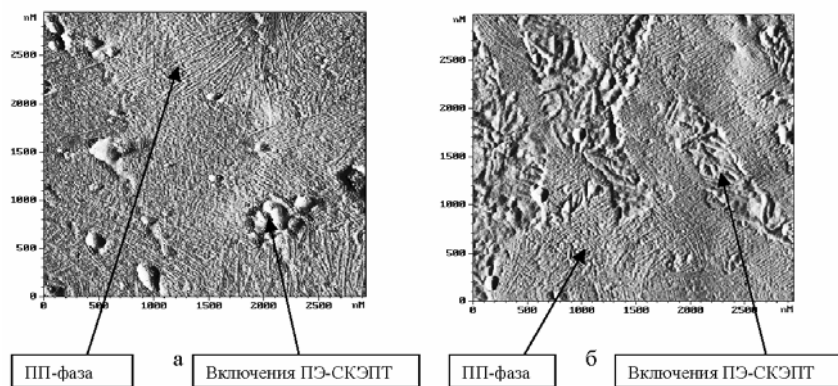
## 5.2. Влияние СКЭПТа на структуру поверхности композиций на основе смесей ПП-ПЭ.

Как следует из приведенных АСМ-данных, ПП в ненаполненных и шунгитосодержащих смесях ПП-ПЭ-СКЭПТ кристаллизуется в виде ориентированных тонких ( $\sim 10\text{-}15 \text{ нм}$ ) ламелей, образующих «снопообразные» в случае смесей ПП80-ПЭ20 (рис. 5.6 а и 5.7 а) или сетчатые в случае смесей ПП50-ПЭ50 (рис. 5.6 б и 5.7 б) структуры. Структура ПЭ представлена ламелями толщиной  $\sim 30 \text{ нм}$ . Каучук локализуется в фазе ПЭ, причем фаза ПЭ-СКЭПТ образует, в зависимости от содержания полиэтилена в смеси, протяженные или сферические включения, как это следует из рис. 5.6. При этом порядок введения СКЭПТа в системы не оказывает влияния на структуру поверхности композиций.

Введение ШН в смеси ПП-ПЭ-СКЭПТ заметно не изменяет структуру поверхности композиций вне зависимости от содержания ШН (рис. 5.7).



**Рис. 5.6.** АСМ-изображения участка поверхности  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  композиции ПП80-ПЭ20-СКЭПТ и участка поверхности  $1.5 \times 1.5 \text{ мкм}^2$  композиции ПП50-ПЭ50-СКЭПТ, полученные в режиме топографии (а) и фазового контраста (б).



**Рис. 5.7.** АСМ-изображения участка поверхности  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  композиции ПП80-ПЭ20-ШН-СКЭПТ (а) и участка поверхности  $3 \times 3 \text{ мкм}^2$  композиции ПП50-ПЭ50-ШН-СКЭПТ (б), полученные в режиме топографии (с градиентной фильтрацией).

Таким образом, АСМ-данные свидетельствуют о высокой гетерогенности смесей ПП-ПЭ и ПП-ПЭ-СКЭПТ. Впервые показано, что в тройных смесях полиолефинов с этилен-пропиленовым каучуком, СКЭПТ образует с ПЭ общую фазу, причем эти особенности сохраняются и при введении шунгитового наполнителя.

## **Основные выводы.**

1. Получены электропроводящие шунгитонаполненные трех- и четырехкомпонентные композиции на основе смесей ПП-ПЭ и ПП-ПЭ-СКЭПТ 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  $\Phi$  меньшей, чем в шунгитонаполненном ПП.

2. Показано, что порог протекания  $\Phi^*$  в ПП-ПЭ-ШН на постоянном токе с формированием проходящих через весь образец цепочечных структур из частиц ШН, а также величины удельных электропроводностей  $\sigma_{dc}$  и  $\sigma_{ac}$  таких систем зависят от порядка введения компонентов. Для композиций ПП80-ПЭ20-ШН наибольшие значения  $\sigma_{dc}$  и  $\sigma_{ac}$  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. Показано, что введение эластомерного компонента (СКЭПТа) в композицию ПП-ПЭ-ШН (при общей объемной доле каучука 20 %) улучшает пластические свойства наполненных систем при сохранении значений электропроводности композиций на постоянном и переменном токе.

5. Как следует из АСМ-данных, структура поверхности композиций ПП-ПЭ-ШН при больших ( $> 20$  об. %) содержаниях наполнителя зависит от порядка введения компонентов. Показано, что этилен-пропиленовый каучук, введенный в смесь ПП и ПЭ, образует общую фазу с полиэтиленом.

## **Публикации по теме диссертации**

1. Влияние шунгитового наполнителя на структуру и свойства полипропилена. Тимофеева В.А., Соловьева А.Б., Ерина Н.А., Рожков С.С., Кедрин Н.Ф., Зархина Т.С., Нещадина Л.В., Рожкова Н.Н. // Геология и полезные ископаемые Карелии. Выпуск 9. Петрозаводск, 2006, с.145-155.

2. Analysis of structural changes of polymer composition surfaces by applying atomic force microscopy. V.A. Timofeeva, V.E. Belyaev, A.B. Solovieva, S.S. Rozhkov, T.S. Zarkhina, N.F. Kedrina. // Abstracts. Polymerwerkstoffe 2006. Halle/Saale. P. 200.

3. Полимерные и эластомерные композиции с шунгитовым наполнителем. Соловьева А.Б., Дубникова И.Л., Чмутин И.А., Горбаткина Ю.А.,

Тимофеева В.А., Кедрина Н.Ф., Рывкина Н.Г., Рожков С.С. // Все материалы, 2006, № 5, с. 37-43.

4. Влияние шунгитового наполнителя на структуру и электрофизические свойства композиций на основе полипропилена. Тимофеева В.А., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Чмутин И.А., Рожков С.С. // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», Сб.статей, ч.2, Яльчик, 2006, с.292-296.

5. Влияние шунгитового наполнителя на структуру композиций на основе смесей полипропилен-полиэтилен. Мисуркин П.И., Рожков С.С., Тимофеева В.А., Соловьева А.Б. // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», сб.тезисов, Яльчик, 2007, с.149.

6. Электрофизические свойства шунгитосодержащих композиций на основе смесей полипропилен-полиэтилен. Тимофеева В.А., Рожков С.С., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Чмутин И.А., Рывкина Н.Г. // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», сб.тезисов, Яльчик, 2007, с.233.

7. Электрические свойства шунгитосодержащих композиций на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности. Рожков С.С., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б. // Журнал физической химии, 2007, т.81, № 11, с.2077-2084.

8. Электрические свойства шунгитосодержащих композиций на основе смесей полипропилена и полиэтилена высокой плотности. Рожков С.С., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Зархина Т.С., Соловьева А.Б. // Полимеры 2007, сб.тезисов, ИХФ РАН, Москва, 2007, с.95.

Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub> Бумага офсетная. Гарнитура «Times».  
Уч.-изд. л. 1,3. Усл. печ. л. 1,5. Подписано в печать 08.05.08  
Тираж 100 экз. Изд. № 97. Заказ № 729

Карельский научный центр РАН  
Редакционно-издательский отдел  
185003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50