

УДК 541.64:541.18:544.72:537.31

МИГРАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТЬ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА

О. В. Лебедев^{1,2,3,*}, М. Ю. Яблоков¹, Л. А. Мухортов^{1,2},
Г. П. Гончарук¹, член-корреспондент РАН А. Н. Озерин¹

Поступило 15.08.2019 г.

Представлены результаты исследования процесса миграции электропроводящих наноразмерных углеродных частиц различного типа на поверхность расплава полимерного композита. Измерение в режиме реального времени кинетики изменения электропроводности расплава полимерного композита при постоянной температуре отдельно для объёмной и поверхностной составляющих электропроводности позволило выявить основные закономерности процесса. Полученные результаты свидетельствуют об общности явления образования насыщенного электропроводящими наночастицами приповерхностного слоя композита при использовании наночастиц наполнителя с различным форм-фактором. Обсуждается роль полимерных макромолекул в кинетике миграции углеродных наночастиц на поверхность расплава полимерного композитного материала.

Ключевые слова: полипропилен, полимерные композиты, одностенные углеродные нанотрубки, технический углерод, сегрегированные структуры, электропроводность.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524894373-378>

Образование сегрегированной структуры из наноразмерных частиц в полимерной матрице позволяет существенно снизить количество наполнителя, необходимое для достижения высокого уровня свойств объёмно модифицированных полимерных композиционных материалов, представляющих практический интерес [1]. В то же время возможность управления такими процессами сегрегации наполнителя с одновременным формированием слоистой или градиентной структуры полимерных композитов открывает новые области их практического использования, например, в качестве проводника (полупроводника) и изолятора одновременно [2].

В сообщении описаны результаты впервые исследованной кинетики процесса миграции электропроводящего углеродного наноразмерного наполнителя на поверхность термостатированного замкнутого объёма расплава наполненного полимерного композитного материала с образованием насыщенного наночастицами поверхностного слоя, облада-

ющего электропроводностью, отличающейся от электропроводности объёма композита. Измерения электропроводности, выполненные отдельно для приповерхностного слоя и для объёма композита, показали, что процесс миграции наполнителя в приповерхностный слой в значительной степени определяет электропроводящие свойства композита как целого, особенно при небольших концентрациях наполнителя. Полученный результат свидетельствует о том, что общепринятое представление [3] о причине изменения электропроводности расплавов полимерных композитных материалов при выдержке их в изотермических условиях выше температуры плавления в течение различного времени, которую обычно объясняют образованием в объёме расплава полимера проводящих цепочек из растущих агрегатов наночастиц, является неполным.

Исследовали образцы наполненных полимерных композитов различного состава на основе коммерчески доступного полипропилена (ПП) марки H030 GP/3 (“SIBUR International GmbH”) с показателем текучести расплава (ПТР) 3 г/10 мин (ISO 1133). Для наполнения полимерной матрицы использовали наночастицы двух типов: цилиндрические одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) марки TUBALL (OCSiAl) со средней длиной >5 мкм и диаметром ~2 нм и глобулярные частицы технического углерода (ТУ) марки П267Э размером ~40 нм. Образцы наполненных композитов различного со-

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской Академии наук, Москва

² Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
Долгопрудный Московской обл.

³ Сколковский институт науки и технологий, Москва

*E-mail: oleg.lebedev@phystech.edu

става получали предварительным смешением в расплаве в двухшнековом компаундере DACA гранул ПП и порошков наночастиц при температуре 200 °С в течение 10 мин с последующим гранулированием полученной стренги.

Для определения значения концентрационного порога перколяции электропроводящих наполнителей в исходных образцах из гранул приготовленного композита готовили образцы в виде пластин быстрым горячим прессованием (200 °С, давление 3 МПа, время <1 мин, охлаждение в воде со льдом). Низкотемпературные сколы композитов исследовали методом электронной микроскопии (LEO Supra 50 VP). Типичные картины морфологии композитов для двух типов исследованных наполнителей приведены на рис. 1а, б.

Для измерения удельной электропроводности с целью определения порогов перколяции использовали четырёхточечный метод (мультиметр Agilent 34401А). Найденные таким способом значения величины порога перколяции составили для ПП/ОСУНТ ~1 мас.% и ПП/ТУ ~15 мас.% (рис. 1в). Первое значение оказалось значительно выше, а второе — заметно ниже предсказываемых классической теорией перколяции [4] значений для частиц с форм-фактором, характеризующим используемые в работе наночастицы наполнителей (ОСУНТ и ТУ соответственно). Полагаем, что подобные различия связаны с недостаточно полным диспергированием частиц наполнителя в полимерной матрице при выбранной схеме приготовления композитов.

Для проведения кинетических измерений электропроводности гранулы приготовленного композита различного состава помещали в обогреваемую пресс-форму между двумя плоскими электродами. С боковых сторон образец был ограничен кольцевой прокладкой из политетрафторэтилена. Гранулы композита быстро нагревали до 205 °С, после чего к расплаву композита в пресс-форме прикладывали давление 3 МПа и выдерживали указанные температуру и давление в течение длительного времени эксперимента, непрерывно измеряя электрический ток между электродами (пикоамперметр Keithley 6485/Е, источник питания АКПП 1147/1, напряжение 2 В). Иллюстрация экспериментальной схемы, а также результаты измерения кинетики изменения удельного сопротивления от времени двух образцов композитов, содержащих исследуемые наполнители ОСУНТ и ТУ в количествах ниже экспериментально измеренных значений концентрационных порогов перколяции, представлены на рис. 2.

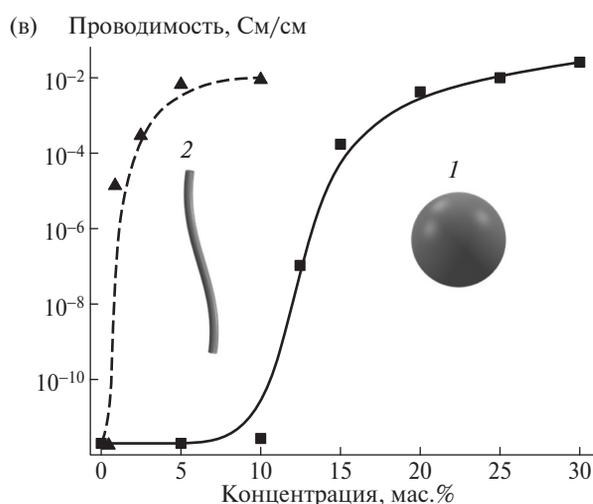
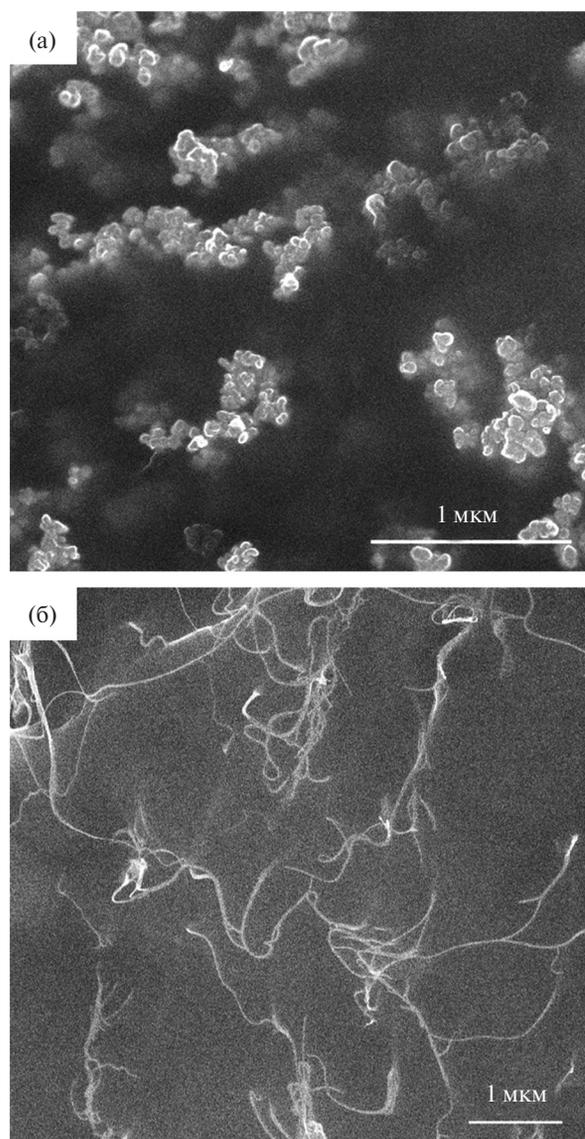


Рис. 1. Изображения поверхности скола композитов ПП + 15 мас.% ТУ (а), ПП + 0,5 мас.% ОСУНТ (б) и зависимость удельной проводимости композитов на основе ПП (в) от концентрации ТУ (1) и ОСУНТ (2).

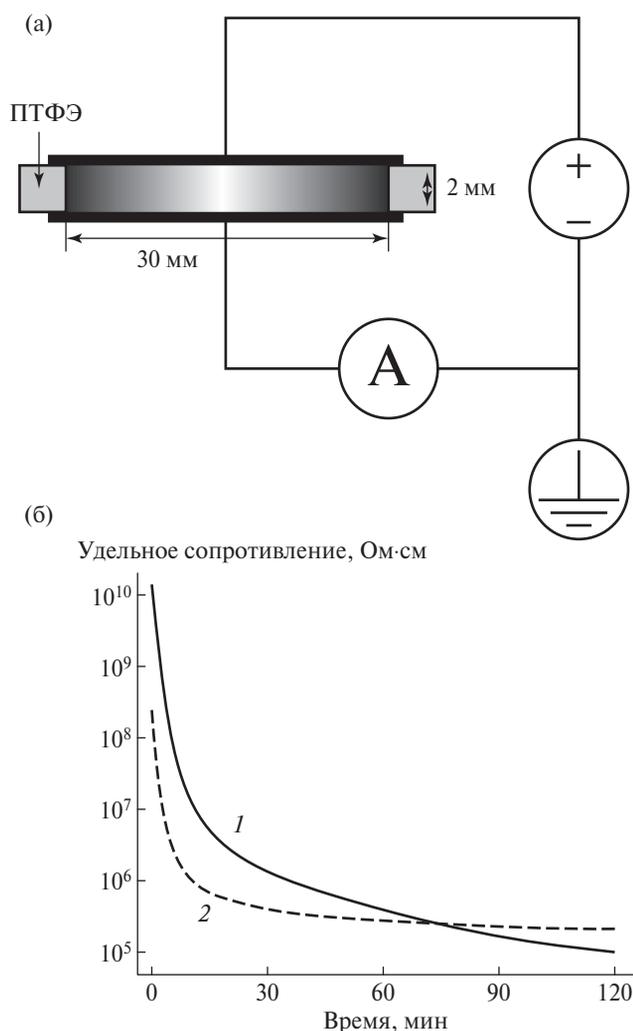


Рис. 2. Экспериментальная схема измерения электрического сопротивления расплава композитов (а) и зависимости изменения удельного сопротивления расплавов композитов от времени (б) для ПП + 10 мас.% ТУ (1) и ПП + 0,5 мас.% ОСУНТ (2).

Из данных на рис. 2в видно, что удельное сопротивление расплава композитов с содержанием наполнителей ниже порога перколяции в начальный момент времени оказалось ожидаемо высоким. Однако при больших временах наблюдался заметный (4–5 десятичных порядков) спад значения величины удельного сопротивления композита, при этом кинетические кривые изменения удельного сопротивления демонстрировали наличие как минимум двух участков — быстрого (экспоненциально-подобного) и медленного спада. Подробный анализ этих зависимостей и их более полную интерпретацию предполагается выполнить в рамках дальнейших исследований.

Похожий результат был ранее описан, например, в [3], где рост электропроводности расплавов композитов, содержащих ТУ и углеродные нанотрубки

(УНТ), был объяснён динамической агломерацией наночастиц в объёме расплава. В работе [3] данное объяснение было наглядно проиллюстрировано и подробно описано для УНТ-содержащих композитов, в то время как обсуждение его общности, в частности, на примере композитов, наполненных ТУ, было опущено, что свидетельствует о возможной неполноте предложенного объяснения. Тем не менее эта общность, продемонстрированная как в [3], так и в данной работе, имеет место и требует убедительного модельного описания.

Для исследования данной проблемы нами была предложена альтернативная схема измерения электропроводящих свойств композитов, позволяющая независимо исследовать электропроводящие свойства объёма и приповерхностного слоя образцов расплавов композитных материалов (рис. 3а) с использованием пикоамперметров Keithley 6485/Е. Удельное сопротивление приповерхностного слоя оценивали как удельное сопротивление материала, находящегося между двумя “эффективными” концентрическими цилиндрами, играющими роль электродов (оценка сверху по максимальному значению). В расчётах в качестве значения величины высоты цилиндров использовали толщину образца композита. Диаметры и расстояние между цилиндрами полагали равными диаметрам кольцевых электродов, прижимаемых к поверхности расплава, и расстоянию между ними соответственно (рис. 3а).

Результаты измерения электрического сопротивления расплава композитов с двумя типами наполнителей с разделением поверхностной и объёмной компонент проводимости для образцов с относительно высоким (вблизи экспериментально определённого порога перколяции) и низким (существенно ниже порога перколяции) содержанием наполнителей приведены на рис. 3в–д и рис. 3б–г соответственно.

Из данных рис. 3в–д видно, что при относительно высокой степени наполнения расплава композита наночастицами кинетические кривые для удельного сопротивления приповерхностного слоя и объёма композита близки друг к другу и подобны кривым, полученным с использованием простой экспериментальной схемы независимо от типа наполнителя. В то же время при низких концентрациях наполнителей наблюдается заметное различие в кинетических кривых изменения объёмной и поверхностной компонент проводимости (рис. 3б–г). Видно также, что в исследуемых композитах при больших временах наблюдения отмечается высокий уровень поверхностной проводимости, который

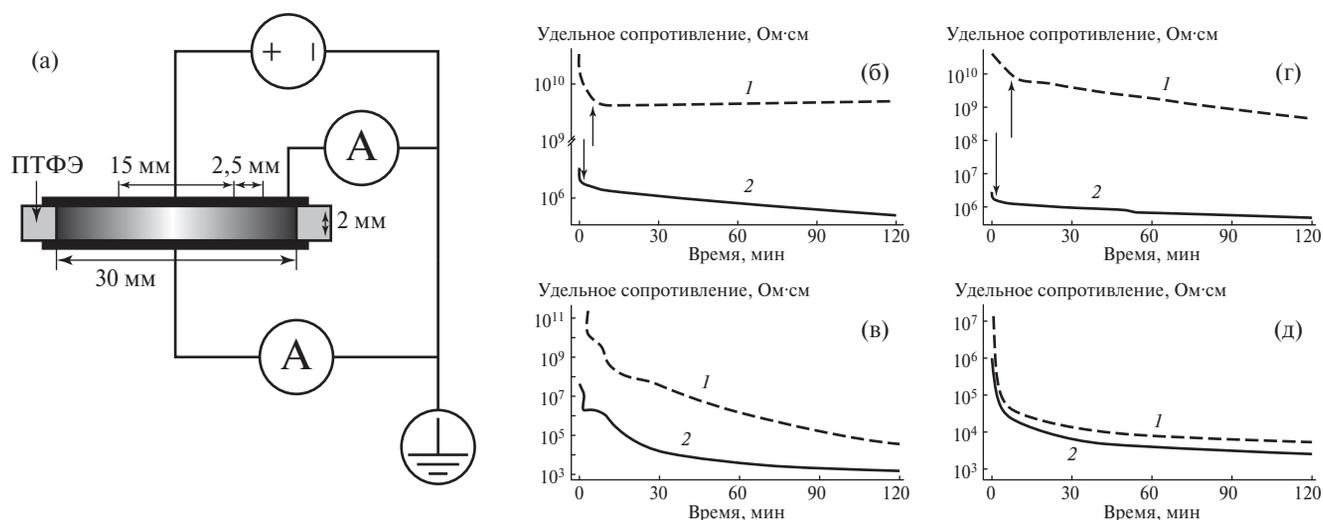


Рис. 3. Экспериментальная схема измерения электрического сопротивления расплава композитов с разделением поверхностной и объёмной компонент проводимости (а) и зависимости изменения от времени объёмных (1) и поверхностных (2) компонент удельного сопротивления расплавов композитов ПП + 5 мас.% ТУ (б), ПП + 10 мас.% ТУ (в), ПП + 0,1 мас.% ОСУНТ (г) и ПП + 0,5 мас.% ОСУНТ (д). Стрелками показаны характерные времена для “быстрых” составляющих исследуемого процесса.

может быть объяснён в условиях нашего эксперимента только высокой концентрацией электропроводящего наполнителя. Этот результат может свидетельствовать о формировании в процессе нахождения композита в состоянии расплава при фиксированной температуре некоторого приповерхностного слоя, обогащённого электропроводящими наночастицами.

Для оценки эффективной толщины сформированного высокопроводящего приповерхностного слоя был проведён эксперимент с удалением контролируемого количества материала с поверхности композита ПП + 15 мас.% ТУ, охлаждённого до комнатной температуры после его пребывания в состоянии расплава в течение 2 ч (рис. 4). Охлаждение расплава композита проводили в воде со льдом, после чего с плоской поверхности образца снимали фрезой несколько слоёв материала, последовательно увеличивая глубину проточки на 10 мкм для каждого прохода. После каждой проточки с помощью мультиметра измеряли поверхностное сопротивление композита двухзондовым методом с расстоянием между электродами ~10 мм. Для контроля глубины проточенной на поверхности композита канавки использовали профилометр-профилограф Mahr MarSurf M400. Результаты измерения сопротивления, а также профиль полученной канавки представлены на рис. 4а.

Из рис. 4а видно, что после снятия с поверхности композита слоя толщиной ~10 мкм значение измеряемого поверхностного сопротивления композита выбранным в данной работе методом падает на не-

сколько десятичных порядков. Полагаем, что оценка таким способом толщины проводящего поверхностного слоя композита является всё же достаточно грубым приближением. Более точная оценка может быть получена при изменении схемы препарирования поверхности образца для измерений, что не вошло в задачи настоящей работы.

Очевидно, что для формирования подобного обогащённого электропроводящими частицами поверхностного слоя расплава композита необходимо наличие движущих сил, действующих на наночастицы и направленных в сторону поверхности. В роли источника таких сил могут выступать различные типы взаимодействий. В предположении, что частицы используемых в работе наполнителей не обладают постоянным электрическим зарядом (кулоновское взаимодействие отсутствует), а также пренебрегая эффектом седиментации ввиду преобладания броуновского движения, из известных для подобных систем типов взаимодействий можно выделить два: взаимодействие типа Ван-дер-Ваальса и осмотическое притяжение (depletion interaction) [5, 6].

Выше отмечено: для всех измеренных кинетических кривых электропроводности можно выделить, как минимум, две составляющие — быструю и медленную. Помимо этого, для низких степеней наполнения можно отметить некоторое систематическое запаздывание по времени начала изменения быстрой части объёмной компоненты проводимости по сравнению с таковой для поверхностной компоненты (характерные времена изменения показаны стрел-

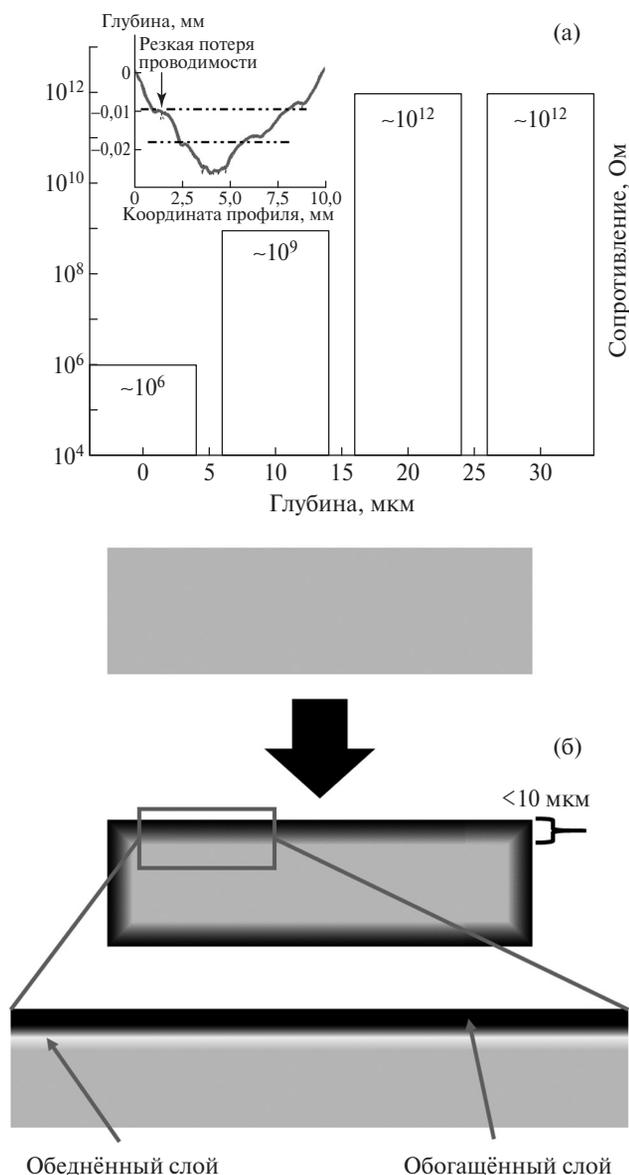


Рис. 4. Результаты измерения поверхностного сопротивления композита ПП + 15 мас.% ТУ двухточечным методом до и после снятия приповерхностного слоя различной толщины (а), на врезке изображён профиль полученной канавки, и визуализация распределения электропроводящего наполнителя до (вверху) и после (внизу) выдержки композитного материала в состоянии расплава (б).

ками на рис. 3б и 3г). Данный эффект может быть объяснён присутствием в течение некоторого времени обеднённого частицами слоя, расположенного под обогащённым (рис. 4б). Для проверки данной гипотезы необходимо более детально определить

профиль изменения концентрации частиц наполнителя по толщине образца, что планируется выполнить в дальнейших исследованиях.

Выполненные нами контрольные эксперименты показали, что описанные выше эффекты не зависят от типа материала контактных электродов (медь, алюминий) и охранных колец (ПТФЭ, стеклотекстолит), равно как и от их наличия/отсутствия в процессе выдержки расплава композита при фиксированной температуре в течение длительного времени.

Таким образом, в данной работе показано, что независимо от форм-фактора электропроводящих частиц наполнителя наблюдается рост электропроводности расплава композитного материала в зависимости от времени наблюдения при измерении сопротивления образца двухэлектродной схемой. Раздельное измерение изменения поверхностной и объёмной компонент электрического сопротивления полимерных композитов позволило существенно дополнить сформированные и описанные в литературе представления о причинах и механизме изменения электропроводящих свойств расплавов полимерных композитов при увеличении времени выдержки их в изотермических условиях. Полученные в работе полимерные композиты с различающимися характеристиками поверхностного слоя и объёма могут быть предложены для использования в качестве (полу)проводника с изолированной подложкой, выполненной из того же материала, для различных областей промышленного производства.

Источник финансирования. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–19112.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pang H., et al. // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 11. P. 1908–1933.
2. Naebe M., Shirvanimoghaddam K. // Appl. Mater. Today. Elsevier. 2016. V. 5. P. 223–245.
3. Deng H., et al. // Polymer. 2009. V. 50. № 15. P. 3747–3754.
4. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. 2nd ed. L.: Taylor & Francis, 1992. 192 p.
5. Edwards T.D., Bevan M.A. // Langmuir. 2012. V. 28. № 39. P. 13816–13823.
6. Chervanyov A.I. // Phys. Rev. E — Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 2011. V. 83. № 6. P. 061801 (1–13).

MIGRATION OF CARBON NANOPARTICLES TO THE SURFACE OF THE MELT OF POLYMER COMPOSITE MATERIAL

O. V. Lebedev^{1,2,3}, M. Yu. Yablokov¹, L. A. Mukhortov^{1,2},
G. P. Goncharuk¹, Corresponding Member of the RAS A. N. Ozerin¹

¹*Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

²*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny,
Moscow Region, Russian Federation*

³*Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation*

Received August 15, 2019

The results of a study of the migration of electrically conductive nanosized carbon particles of various types to the surface of the melt of the polymer composite are presented. The real-time measurement of the kinetics of changes in the electrical conductivity of the melt of the polymer composite at a constant temperature, separately for the bulk and surface components of the electrical conductivity, made it possible to identify the basic features of the process. The results obtained indicate that the formation of a surface layer of a composite saturated with electrically conductive nanoparticles is common when using filler nanoparticles with a different form factor. The role of polymer macromolecules in the kinetics of migration of carbon nanoparticles to the melt surface of a polymer composite material is discussed.

Keywords: polypropylene, polymer composites, single-walled nanotubes, carbon black, segregated structures, electrical conductivity.