

## VZŤAHY MEDZI MECHANICKOU DEFORMÁCIOU A ELEKTRICKOU VODIVOSŤOU KOMPOZITOV

JURAJ KRAJČI a IVAN CHODÁK

Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská  
cesta 9, 845 41 Bratislava  
juraj.krajci@savba.sk

Došlo 16.5.13, prepracované 5.8.13, prijaté 7.8.13.

Kľúčové slová: kompozit, vodivosť, pevnosť, deformácia, sadze

### Obsah

1. Úvod
2. Perkolačné efekty, tvorba vodivej siete z častíc plniva
3. Korelácie medzi elektrickými a mechanickými vlastnosťami kompozitov na báze polymérnej matrice
  - 3.1. Vplyv parametrov prípravy na hodnoty elektrickej vodivosti
    - 3.1.1. Sledovanie zmien elektrickej vodivosti v procese miešania pre kompozity s elastomérnou maticou
  - 3.2. Zmeny vodivosti vplyvom mechanickej deformácie
    - 3.2.1. Vplyv deformácie v tlaku na vodivosť kompozitov
    - 3.2.2. Zmeny vodivosti účinkom deformácie v ťahu
  - 3.3. Súvislosť medzi predĺžením pri pretrhnutí a hodnotami perkolačného prahu
4. Záver

### 1. Úvod

Detailné poznanie štruktúry kompozitu je podstatné pre vyhodnotenie správania sa materiálu v rozličných podmienkach používania a najmä pre možné modifikácie s cieľom želanej úpravy vlastností. Z tohto dôvodu sa pozornosť dlhodobo venuje vývoju nových metód pre charakterizáciu štruktúry viacfázových materiálov. V mnohých prípadoch sa užitočným javí porovnanie dvoch materiálových parametrov a hľadanie niekedy skrytých súvislostí v závislosti od rozličných faktorov. Pri sledovaní zmien štruktúry materiálu v dôsledku mechanickej deformácie je dôležité definovať, pokiaľ možno aj kvantitatívne, korelácie vonkajších prejavov deformácie, charakterizovaných najmä tvarom ťahovej krivky, so štruktúrou kompozitu, najmä v súvislosti s prípadnými zmenami roz-

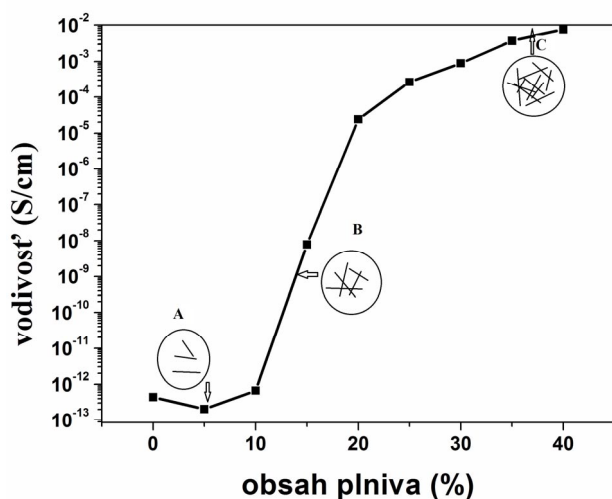
loženia častíc plniva pôsobením interakcií medzi plnivom a polymérovou maticou, resp. medzi časticami plniva navzájom a súvisiacim možným vytváraním fyzikálnej siete plniva. Možno s istotou očakávať, že všetky tieto faktory majú jednoznačne vplyv nielen na konečné parametre mechanických vlastností (napríklad modul pružnosti, pevnosť resp. deformácia v ťahu pri pretrhnutí, parametre na medzi klzu), ale aj na tvar ťahovej krivky, ktorý súvisí s topológiou rozloženia častíc plniva a prípadného vytvorenia a následných zmien fyzikálnej siete v dôsledku mechanickej deformácie. V súčasnosti práve experimentálne sledovanie zmien v priebehu mechanickej deformácie by mohlo objasniť viaceré detaily správania sa kompozitných materiálov v podmienkach dynamického namáhania. Priame sledovanie štruktúry fyzikálnej siete plniva počas mechanickej deformácie je však v súčasných podmienkach experimentálne možné len v ojedinelých prípadoch a v obmedzenom rozsahu. Schodnejším sa javí použiť nepriame metódy, kde sa štruktúra fyzikálnej siete plniva sleduje na základe zmeny niektorého súvisiaceho fyzikálneho parametra. Pri aplikácii časticových stužujúcich plnív ako zložky kompozitu môže byť vhodnou metódou sledovanie zmien elektrickej vodivosti materiálu. V takomto prípade je kompozit vytvorený z nevodivej polymérnej matrice plnenej vhodným plnivom, ktoré by malo mať stužujúce účinky na mechanické vlastnosti (zvýšenie modulu a pevnosti väčšinou sprevádzané súčasným poklesom deformácie a húževnatosti), pričom by malo byť súčasne elektricky dostatočne vodivé. Elektrická vodivosť sa zabezpečuje práve vytvorením vodivej siete plniva, ktorá pri dosiahnutí vyšších hodnôt elektrickej vodivosti prepája celý prierez meraného telieska. V takom prípade zmeny v elektrickej vodivosti možno pripísať zmenám v topológii fyzikálnej siete, zabezpečujúcej vodivosť, ale súčasne výrazne ovplyvňujúcej mechanické vlastnosti. Možno predpokladať, že opísaný prístup umožní nielen kvalitatívne porovnanie zmien, ale aj exaktnejšie modelovanie účinku mechanickej deformácie na priebeh ťahovej krivky, ako aj na zmeny elektrickej vodivosti.

### 2. Perkolačné efekty, tvorba vodivej siete z častíc plniva

Elektrická vodivosť kompozitov je všeobecne charakterizovaná závislosťou od podielu plniva v kompozite, tzn., že ak množstvo plniva v kompozite narastá, vzdialenosť medzi časticami sa znižuje a proti presunu elektrónov pôsobí menšia bariéra. Pri určitej koncentrácii plniva dochádza až k vzájomnému dotyku vodivých častíc plniva, čím sa vytvárajú kontinuálne vodivé dráhy (cesty) na prenos elektrónov.

Formovanie takýchto vodivých reťazcov sa dá vysvetliť na základe princípu perkolačnej teórie<sup>1</sup>. Na obr. 1 je zobrazený priebeh zmien elektrickej vodivosti v závislosti od množstva plniva.

Krivka závislosti vodivosti od koncentrácie plniva je S-tvaru, pričom obr. 1 je možné z hľadiska perkolačnej teórie rozdeliť na tri oblasti. V prvej časti (oblasť A) je koncentrácia plniva nízka, s čím súvisia nízke hodnoty elektrickej vodivosti, ktorá sa od vodivosti polymérnej matrice bez plniva líši najviac o 1–2 poriadky. Vzdialenosť medzi časticami plniva je veľká a teda transport elektrónov medzi časticami je sťažený. S rastom koncentrácie plniva v tejto oblasti vodivosť rastie len mierne. Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie vodivého plniva sa dostaneme do bodu, kedy dochádza k vzniku súvislých vodivých dráh cez celý prierez kompozitu (počiatočné kritické plnenie, tzv. začiatok perkolačného prahu)<sup>2,3</sup>, oblasť B na obr. 1 a v pomerne úzkom koncentračnom pásme elektrická vodivosť rastie o niekoľko rádov (4–10). Táto predstava vysvetľuje strmý prechod z nízkej vodivosti na polovodivý, resp. vodivý stav pri postupnom zvyšovaní množstva elektrovodivého plniva a v podstate súvisí s vytvorením vodivej siete cez celý prierez skúšobného telieska. V časti C na obr. 1 už opäť dochádza len k menšej zmene elektrickej vodivosti (v rámci 2–3 poriadkov), nakoľko transport elektrónov je zabezpečený pomocou predtým plne vytvorenej fyzikálnej siete plniva pri nižšom obsahu plniva a ďalšie zvýšenie obsahu elektrovodivého plniva už nemá za následok dramatickú kvalitatívnu zmenu štruktúry materiálu. Kritickým aspektom pri príprave vodivých polymérnych kompozitov je obsah plniva, ktorý je potrebný pre získanie požadovaných elektrických vlastností pri zachovaní určitých mechanických vlastností. So zvyšovaním obsahu stužujúceho plniva sa zvyčajne zvyšujú hodnoty niektorých mechanických vlastností (pevnosť, modul), no zvyšuje sa



Obr. 1. Závislosť elektrickej vodivosti od obsahu elektrovodivého plniva so znázornením zodpovedajúcej štruktúry vodivej siete plniva

viskozita a sťažuje sa proces miešania, takže takmer vždy klesá deformabilita a húževnatosť<sup>4</sup>.

### 3. Korelácie medzi elektrickými a mechanickými vlastnosťami kompozitov s polymérnou maticou

Fyzikálne vlastnosti kompozitu plneného stužujúcim plnivom závisia jednoznačne od štruktúry zoskupení častíc plniva. Poznanie tejto štruktúry umožňuje urobiť závery ohľadom vplyvu konkrétneho zoskupenia častíc plniva na zmeny fyzikálnych, najmä mechanických vlastností. Jednou z možností, ako skúmať detailnejšie štruktúru fyzikálnej siete plniva v kompozite, je príprava kompozitov na báze polymérnej matrice plnenej stužujúcim plnivom, ktoré je súčasne vodivé. Zmeny elektrickej vodivosti možno pomerne spoľahlivo vzťahovať na morfológiu fyzikálnej siete plniva, ktorá závisí od vytvárania resp. zániku, prípadne následnej regenerácie vodivých ciest v kompozite, zložených z častíc plniva. Tieto postupy majú mimoriadny význam, najmä ak umožňujú merať zmeny elektrickej vodivosti v dynamických podmienkach deformácie.

Vzhľadom na potrebu merať elektrické vlastnosti v pomerne širokom diapazóne, je z experimentálneho hľadiska výhodné, ak je možné dosiahnuť vysokú deformáciu kompozitu i pri vyššom plnení. Preto najjednoduchším sa javí štúdium kompozitov na báze matric s vysokou deformovateľnosťou tak, aby i pri vysokom plnení deformácia pred roztrhnutím dosiahla viac než 100 %. Preto najvhodnejšími maticami sú elastoméry, prípadne niektoré termoplasty s vysokou deformovateľnosťou.

Horeuvedené materiály v ďalšom texte diskutujeme z niekoľkých hľadísk na základe prác publikovaných vo vedeckej literatúre.

#### 3.1. Vplyv parametrov prípravy na hodnoty elektrickej vodivosti

Keďže mechanické vlastnosti aj elektrická vodivosť kompozitov s obsahom stužujúceho vodivého plniva závisí primárne od štruktúry vytvorenej vodivej stužujúcej fyzikálnej siete z častíc plniva, zmeny v postupe prípravy kompozitu môžu v mnohých prípadoch viesť k výrazným zmenám oboch sledovaných parametrov.

Vplyv podmienok spracovania na výsledné hodnoty elektrickej vodivosti kompozitov na báze NBR kaučuku plneného sadzami Conductex 975 a krátkymi uhlíkovými vláknami sa študoval v práci<sup>5</sup>. Sledoval sa vplyv doby miešania, rýchlosti otáčok miešacieho zariadenia, teploty zmesi počas prípravy, vulkanizačného času a iných spracovateľských parametrov na výsledné hodnoty elektrickej vodivosti. Preukázalo sa, že vodivosť klesá so zvyšujúcou sa dobou miešania, nakoľko počas homogenizácie dochádza k deštrukcii agregátov a sťažaniu vytvárania perkolačnej siete. Ten istý efekt má aj zvýšenie energie miešania, napríklad zvýšením rýchlosti otáčok rotorov miešacieho

zariadenia. Zvýšenie teploty miešania vedie k vyšším hodnotám elektrickej vodivosti vzhľadom na nižšiu viskozitu zmesi a teda nižší krútiaci moment počas miešania, čo má za následok zníženie deštrukcie zhlukov sadzí. Rovnaké priebehy sa pozorovali aj v práci<sup>6</sup>, v ktorej sa sledovali kompozity EPDM resp. EVA plnených sadzami Vulcan XC-72. Zhang a spol.<sup>7</sup> detailne rozobrali a vysvetlili zmeny elektrickej vodivosti počas miešania a vulkanizácie v závislosti od parametrov miešania ako aj od typu použitej matrice a plniva. K najdôležitejším faktorom, od ktorých závisí perkolačný prah, zaradili polaritu a viskozitu polymérnej matrice a stupeň kryštalinity, ďalej zo spracovateľských parametrov teplotu, ktorá súvisí s viskozitou matrice, intenzitu a dobu miešania. Závislosti sú niekedy monotónne, ale nezriedka sa vyskytujú extrémny.

### 3.1.1. Sledovanie zmien elektrickej vodivosti v procese miešania pre kompozity s elastomérnou matricou

Hlavným cieľom merania elektrickej vodivosti počas miešania je stanovenie stupňa homogénnosti distribúcie plniva v jednotlivých fázach prípravy kompozitu. Toto je možné urobiť na základe odhadu tvaru fyzikálnej siete vodivého plniva vytvorenej počas miešania, ktorá má primárne určujúci vplyv na hodnoty elektrickej vodivosti, ale súčasne výrazne ovplyvní aj mechanické vlastnosti kompozitu.

Sledovaniu zmien elektrickej vodivosti on-line počas prípravy kaučukových kompozitov s obsahom vodivých plnív sa venovalo viacero prác, v ktorých sa detailne rozoberá celý miešací proces. V prácach<sup>8–10</sup> sa autori zaoberajú kompozitmi na báze prírodného, butadién-akrylonitrilového a etylén-okténového kaučuku s prídavkom sadzí ako vodivého plniva. Práce<sup>11,12</sup> sa venujú podobnej téme, avšak namiesto sadzí ako plniva sa použil organoil Nanofil 9 (organomodifikovaný montmorilonit). V tomto prípade bola elektrická vodivosť o cca tri poriadky nižšia v porovnaní s kompozitmi s obsahom sadzí, ale stále dostatočne vysoká pre použitie zvolenej metódy. Ukázalo sa, že počas procesu prípravy, čiže miešania a sieťovania, sú zmeny vodivosti nelineárne. Príkladom postupu je práca<sup>9</sup>, kde sa popisuje súvislosť medzi hodnotami elektrickej vodivosti nameranými počas miešania a stupňom dispergácie plniva v matrici, ktorá sa stanovila optickou mikroskopiou, s cieľom zistiť stupeň zamiešania, tj. veľkosti agregátov plniva s ohľadom na hodnoty elektrickej vodivosti. Stupeň dispergácie sa definoval ako podiel agregátov väčších ako 6  $\mu\text{m}$ .

Počas miešania sa pozorovali výrazné zmeny elektrickej vodivosti vznikajúceho kompozitu, ktoré súvisia so stupňom dispergácie vodivého plniva. Zo závislosti elektrickej vodivosti od času miešania je zrejmé, že hodnoty dosiahnutej elektrickej vodivosti sledovanej on-line počas miešania výrazne závisia od doby miešania. V počiatočnej fáze je vodivosť nízka, pokiaľ sa plnivo nerozdistribuuje v celom objeme kompozitu, pomerne skoro sa dosiahne maximum, ktoré zodpovedá homogénnemu zamiešaniu agregátov, ale nie ich významnému rozrušeniu. V citovanej práci sa maximum vodivosti dosiahlo po de-

viatich minútach miešania a stupeň rozdispergovania častíc stanovený optickou mikroskopiou dosiahol v tomto čase hodnotu 76 %, čo znamená, že v danej zmesi sa nachádzalo 24 % zhlukov väčších ako 6  $\mu\text{m}$  vzťahnutých na počet zhlukov na začiatku miešania. S predĺžovaním času miešania autori pozorovali pokles hodnôt elektrickej vodivosti a mierny nárast stupňa rozdispergovania plniva v matrici.

### 3.2. Zmeny vodivosti vplyvom mechanickej deformácie

Dá sa predpokladať, že vplyvom mechanickej deformácie budú prebiehať zmeny v štruktúre vodivých ciest vytvorených z častíc plniva, takže v dôsledku deformácie možno očakávať zmeny vodivosti. Súčasne efekt bude podstatne závisieť od stupňa, ale aj spôsobu deformácie. Tieto faktory sa v súčasnosti využívajú pre konštrukciu rôznych senzorov. V ďalšom texte rozoberieme postupne vplyv deformácie v tlaku a v ťahu na elektrickú vodivosť rôznych materiálov na báze polymérnych kompozitov. V oboch prípadoch sa vodivosť meria on-line, tj. počas pôsobenia napätia. Väčšina publikovaných prác popisuje súbežné meranie vodivosti s rastúcou, resp. klesajúcou deformáciou.

#### 3.2.1. Vplyv deformácie v tlaku na vodivosť kompozitov

Pri veľmi vysokom obsahu sadzí ako plniva v polyolefínoch sa stanovila vodivosť týchto kompozitov približne na úrovni komprimovaných sadzí<sup>13</sup>. Ak ale ako matrica slúžil iný polymér, pri rovnakej objemovej frakcii plniva sa pozoroval o poriadok vyšší odpor v porovnaní s kompozitom na báze polyolefinovej matrice. Tento fakt indikuje, že v polyolefínoch pri vysokej koncentrácii plniva dochádza k zníženému rozrušovaniu agregátov, čo sa pripisuje nízkej kompatibilitate plniva s polyolefinovou matricou v porovnaní s inými polymermi<sup>13</sup>.

Vplyv šmykového napätia na štruktúru vodivej siete sa demonštroval pre kompozit vodivých sadzí a silikónového kaučuku pripravený miešaním v hexáne a následným odparením rozpúšťadla, čím sa dosiahla aplikácia minimálnej šmykovej energie na elektrovodivé plnivo počas miešania a dochádzalo k podstatne nižšiemu narušeniu agregátov plniva<sup>14</sup> než pri miešaní aplikáciou šmykových napätí. Ukázalo sa, že zmeny elektrickej vodivosti s rastúcim tlakom neprebíhali monotónne, ale spočiatku dochádzalo k poklesu odporu až do dosiahnutia určitej hodnoty tzv. kritického tlaku (cca 0,4 MPa) a až pri ďalšom zvýšení tlaku začal odpor rásť, teda dochádzalo k rozrušovaniu siete vytvorenej počas prípravy kompozitu. Súčasne sa zistilo, že hodnota kritického tlaku (tlaku, od ktorého začali hodnoty odporu rásť pre určitú koncentráciu plniva) rastie so zvyšujúcim sa obsahom plniva<sup>14</sup>.

Wang a spol.<sup>15</sup> ako matrice použili silikónový kaučuk a vysokohustotný polyetylén. Rozmiešaním matric v roztoku hexánu s vodivými sadzami (ktoré sa od seba líšili priemerom častíc, špecifickým povrchom a pH), následným odparením rozpúšťadla a vylisovaním sa pripravili-

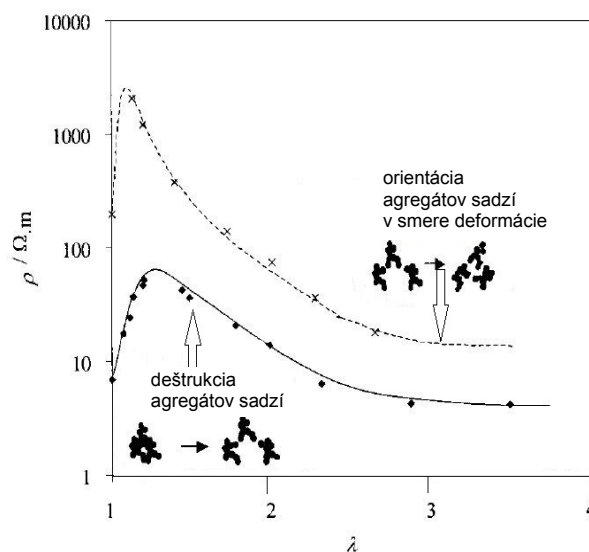
li skúšobné telieska pre meranie elektrického odporu v špeciálne upravenom tlakovom zariadení. Zistilo sa, že s rastúcim tlakom odpor klesal, nakoľko pôsobiaci tlak spôsobil priblíženie častíc, takže preskok elektrónov z jednej častice na druhú bol rýchlejší<sup>15</sup>. Podobné výsledky publikoval aj Yoshimura a spol.<sup>16</sup>.

### 3.2.2. Zmeny vodivosti účinkom deformácie v ťahu

Sledovaniu zmien elektrickej vodivosti počas deformácie v ťahu sa venovalo viaceru autorov. Hashem a spol.<sup>17</sup> vo svojej práci pozorovali zmeny elektrického odporu v závislosti od meniacej sa deformácie ťahom v butylkaučuku plnenom sadzami typu N330. Maximálny odpor pre všetky koncentrácie v rozmedzí 60 po 100 dsk sa pozoroval pri deformácii 12,5 %. S ďalším rastom predĺženia sa zaznamenal u všetkých vzoriek postupný pokles odporu. Neskôr Aneli a spol.<sup>18</sup> pozorovali zmeny elektrického odporu počas deformácie vysokomolekulového elastoméru polydimetylvinylnetylsiloxánu plneného sadzami, pričom výsledky ich práce korešpondovali s predošlou prácou<sup>17</sup>. Pri nízkych hodnotách predĺženia zaznamenali pokles elektrickej vodivosti v dôsledku orientácie polymérnych reťazcov v smere namáhania a vzdďalovaním priemernej vzdialenosti častíc plniva od seba. V tejto fáze zaznamenali deštrukciu časti vodivých ciest vytvorených z častí plniva. Pri vyšších hodnotách predĺženia sa pozoroval nárast hodnôt elektrickej vodivosti v dôsledku orientácie makromolekúl a formovania nových vodivých ciest v smere pôsobiacej deformácie.

Flandin a spol.<sup>19,20</sup> vo svojich prácach sledovali zmeny odporu v závislosti od deformácie pre etylén-okténový kaučuk plnený rôznym množstvom sadzí Conductex 975 Ultra a Printex 30. Získali sa pomerne zložité závislosti odporu od deformácie s viacerými extrémami, keďže pri nízkych hodnotách deformácie odpor najprv rastie, následne pri vyšších hodnotách deformácie klesá, ale pri ďalšom zvyšovaní stupňa deformácie závislosť prechádza cez minimum a dochádza k opätovnému nárastu odporu. Merania sa uskutočnili v širokom rozsahu koncentrácií plniva. Výsledky týchto prác potvrdili výsledky predchádzajúcich autorov, pričom experimenty sa robili v širšom meradle a priniesli podrobnejšie výsledky.

Sledovala sa aj vodivosť kompozitov na báze iných typov elastomérnych matric s elektrovodivým plnivom počas deformácie. Určité odlišnosti oproti predošlým prácam sa našli pre zmes EPDM kaučuku a etylén-vinyl acetátu plnenú sadzami typu Vulcan XC 72 (cit.<sup>21</sup>). Iná práca sa zaoberá porovnaním kompozitov na báze styrén-butadiénového a prírodného kaučuku plnených sadzami typu N330 (cit.<sup>22</sup>). Vyššie hodnoty odporu pre kompozity so styrén-butadiénovým kaučukom sa vysvetľujú vyššou afinitou matrice k sadziam v dôsledku väčšej polarizácie styrén-butadiénového v porovnaní s prírodným kaučukom a s tým spojenou zlepšenou dispergáciou plniva v matrici. Priebehy meraní a schematické znázornenie správania sa agregátov sadzí počas deformácie sú na obr. 2. Orientáciou anizotropného plniva na báze vodivých sadzí a s tým súvi-



Obr. 2. Zmeny elektrického odporu ( $\rho$ ) merané on line počas deformácie ( $\lambda$ ) pre dve polymérne matrice ( $\times$  styrén butadiénový a  $\blacklozenge$  prírodný kaučuk) s obsahom 70 dsk sadzí typu N330 (cit.<sup>22</sup>)

siace vytváranie nových vodivých ciest v kompozite na báze prírodného kaučuku sa vysvetľuje aj rast vodivosti pri vyšších deformáciách<sup>23</sup>.

### 3.3. Súvislosť medzi predĺžením pri pretrhnutí a hodnotami perkolačného prahu

Ako bolo uvedené vyššie, objavenie sa perkolačného prahu je typickou črtou závislosti elektrickej vodivosti od koncentrácie plniva. V tejto súvislosti treba však zdôrazniť, že perkolačné javy sa pozorovali aj pri hodnotení mechanických vlastností. Ako príklad možno uviesť prácu Faviera a spol.<sup>24</sup>, ktorá popisuje zmeny mechanických vlastností nanokompozitov na báze styrén-co-butylacetátu plneného celulóзовými nanovláknami. V práci sa rozlišuje geometrická a mechanická perkolácia a uvádza sa termín „mechanický perkolačný prah“, pričom modelovaním metódou konečných prvkov sa demonštrovalo, že geometrický perkolačný prah, ktorý zodpovedá elektrickej vodivosti, sa objavuje pri vyššej koncentrácii plniva v porovnaní s hodnotami odvodenými z mechanických vlastností.

Súvislosť medzi hodnotami predĺženia pri pretrhnutí a hodnotami elektrických vlastností sa pokúsili exaktnejšie popísať Chodák a Krupa<sup>25</sup>, keď od rovnice pre popis závislosti elektrickej vodivosti od koncentrácie plniva zahrnuli parameter odvodený z priebehu zmien predĺženia pri pretrhnutí s rastúcou koncentraciou plniva. Perkolačný prah ( $\Phi_c$ ) odvodili z inflexného bodu závislosti elektrickej vodivosti vs. koncentrácie plniva. Systém pozostával z LDPE resp. HDPE matrice plnenej elektrovodivými sadzami typu Vulcan XC 72. Priebeh závislosti elektrickej

vodivosti od koncentrácie plniva vyjadrili rovnicou (1):

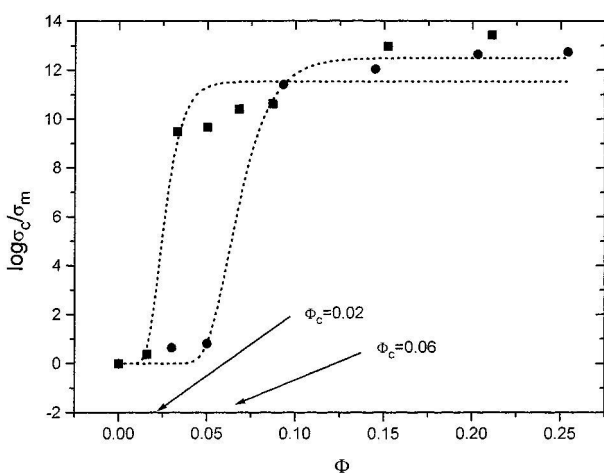
$$\log(\sigma_c/\sigma_m) = A(1 - e^{-a\Phi})^n \quad (1)$$

kde  $A$ ,  $a$ ,  $n$  sú nastaviteľné parametre,  $\sigma_c$  a  $\sigma_m$  sú hodnoty elektrickej vodivosti kompozitu, respektíve matrice,  $\Phi$  je objemový obsah plniva. Inflexný bod ( $\Phi_i$ ) je odvodený z krivky podľa  $\Phi_i = \Phi_c = \ln(n)/a$ . Hodnoty predĺženia pri pretrhnutí vyjadrili ako pomer  $\varepsilon_{b,c}/\varepsilon_{b,m}$ , kde  $\varepsilon_{b,c}$  sú hodnoty predĺženia pri pretrhnutí kompozitu,  $\varepsilon_{b,m}$  sú hodnoty predĺženia pri pretrhnutí matrice. Tieto závislosti jasne dokázali výrazný pokles predĺženia pri pretrhnutí už pri relatívne malom obsahu plniva. Experimentálne hodnoty vyjadrili rovnicou<sup>25</sup>:

$$\varepsilon_{b,c}/\varepsilon_{b,m} = \exp(-b\Phi) \quad (2)$$

kde  $b$  je nastaviteľný parameter. Mechanický perkolačný prah odvodili zo závislosti dosiahnutého predĺženia pri pretrhnutí od obsahu plniva ako koncentráciu plniva, pri ktorej sa zmierňuje prudký pokles hodnôt predĺženia priu pretrhnutí s rastom obsahu plniva. V tomto prípade vzťah medzi parametrami  $b$  a  $\Phi_x$  je vyjadrený nepriamou úmernosťou, čiže  $b$  je približne  $1/\Phi_x$ . Na obr. 3 je porovnanie závislostí hodnôt elektrickej vodivosti od koncentrácie sadzí v HDPE, resp. v LDPE matrici. Príčinou výrazného rozdielu v hodnotách perkolačných prahov je rozdielna kryštalinita HDPE oproti LDPE matrice. Keďže obsah kryštalickej fázy HDPE dosahuje až 80 % oproti cca 50 % LDPE, formovanie viac alebo menej kontinuálnych vodičových ciest je v tomto prípade ľahšie v porovnaní s LDPE, keďže plnivo sa rozdisperguje len v amorfnej časti semikryštalickej matrice.

Výsledky predošlej práce<sup>25</sup> sa potvrdili aj na inom polymérnom systéme, ktorý pozostával z polyuretánového adhezíva plneného sadzami Vulcan XC-72, pričom sa použil obdobný postup pre odvodenie perkolačného prahu zo závislosti predĺženia pri pretrhnutí od obsahu plniva<sup>26</sup>.

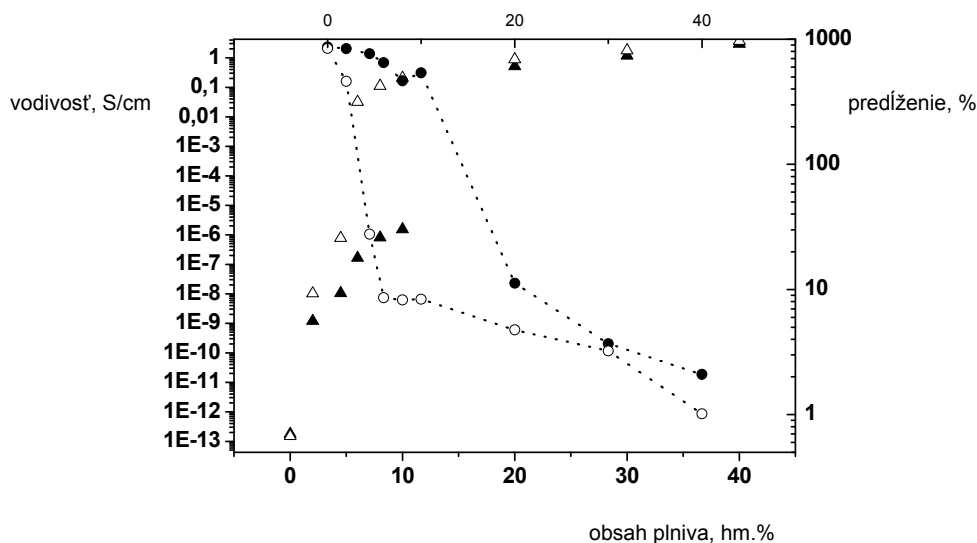


Obr. 3. Zmeny hodnôt elektrických vodivostí ( $\sigma_c/\sigma_m$ ) pre LDPE (●) a HDPE (■) v závislosti od množstva sadzí v kompozite, spolu s krivkou podľa rovnice (1), kde sa nastaviteľný parameter nahradil hodnotou stanovenou zo závislosti predĺženia pri pretrhnutí<sup>25</sup>

Všetky posudzované parametre navzájom korelujú v dôsledku existencie vnútornej fyzikálnej siete vytvorenej v matrici. Sieť ovplyvňuje podstatnou mierou ako elektrické, tak aj mechanické vlastnosti. Podľa očakávania sa pozoroval pokles predĺženia so zvyšovaním obsahu plniva, pričom oblasť prechodu z húževnatého na krehký lom zodpovedala zhruba oblasti perkolačného prahu pre elektrickú vodivosť. Tieto výsledky sa vysvetľujú na základe predpokladu, že pevné zoskupenie elektrovodivých častíc vytvorí dráhu nielen pre rýchly prenos elektrónov, ale tiež pre ľahšie vytvorenie mikrotrhliny, ktorá pri aplikácii napätia prerastie pomerne ľahko do trhliny kritických rozmerov, ak je koncentrácia plniva vyššia než určitá kritická koncentrácia, ktorá je totožná s koncentráciou perkolačného prahu<sup>25</sup>.

Leyva a spol.<sup>27</sup> pozorovali okrem iného aj zmeny elektrickej vodivosti v závislosti od koncentrácie vodivého plniva. Sledovaný kompozit pozostával z triblokového kopolyméru styrén-izoprén-styrén plneného elektricky vodivými sadzami Printex XE-2. Hodnoty elektrickej vodivosti určili použitím štvorbodovej metódy, pre menej vodičvé vzorky sa aplikovala dvojbodová metóda. Hodnoty predĺženia pri pretrhnutí a pevnosti pri pretrhnutí sa získali z meraní mechanických vlastností, pričom pokles predĺženia pri pretrhnutí so vzrastom obsahu plniva je spôsobený redukcíou mobility reťazcov v prítomnosti plniva. Pevnosť pri pretrhnutí v oblasti nižších koncentrácií sadzí mierne rástla, v okolí koncentrácie zodpovedajúcej perkolačnému prahu sa zaznamenal pokles. Pri ďalšom zvyšovaní obsahu plniva sa pozoroval ďalší pokles hodnôt pevnosti pri pretrhnutí. Podobné správanie autori pozorovali aj pre matricu prírodného kaučuku, avšak v tomto prípade sa pokles pevnosti a predĺženia pozoroval pri približne dvojnásobnej hodnote predĺženia v porovnaní s matricou styrén-izoprén-styrén.

Diskutovanú súvislosť medzi elektrickou vodivosťou a hodnotami predĺženia pri pretrhnutí veľmi názorne demonštruje práca<sup>28</sup>. Pripravili sa dve série vzoriek, s totožným zložením a jediným rozdielom bolo, že skúšobné telieska sa po zamiešaní materiálu v laboratórnom hnetiči pripravili v jednom prípade lisovaním, v druhom vstrekaním. V okolí perkolačného prahu sa objavil výrazný pokles predĺženia pri pretrhnutí pre oba spôsoby prípravy (obr. 4), avšak vzorky pripravené vstrekaním dosiahli hodnoty perkolačného prahu až pri vyšších koncentráciách plniva, keďže pri vstrekaní dochádza k dodatočnému relatívne intenzívnemu premiešaniu materiálu a vyššej homogenite rozmiestnenia častíc plniva. Proces vstrekovania má v podstate totožný efekt ako predĺženie doby miešania a teda vplýva na hodnoty elektrických, ako aj mechanických vlastností. V prípade, keď sa zmes s rovnakým zložením pripravila lisovaním, vykazovala perkolačný prah pri nižšej koncentrácii plniva a približne pri tejto koncentrácii sa zaznamenal aj pokles hodnôt predĺženia pri pretrhnutí. Uvedený experiment dokumentuje súvislosť medzi koncentráciou perkolačného prahu a oblasťou koncentrácie, kde sa prejaví významné krehnutie materiálu.



Obr. 4. Závislosti predĺženia pri pretrhnutí (krúžky) a elektrickej vodivosti (trojuholníky) pre kompozit polypropylén / vodivé sadze (PP/CB), pripravený lisovaním (biele body) a vstrekaním (čierne body)<sup>28</sup>

#### 4. Záver

Z prehľadu prác je zrejmé, že existuje pomerne jednoznačná súvislosť medzi elektrickou vodivosťou a mechanickými vlastnosťami kompozitov na báze polymérnej matrice plnenej elektrovodivým plnivom. Táto sa síce prejavuje navonok v rozličných prípadoch rozdielne, ale vždy zodpovedá stavu vytvorenej fyzikálnej siete plniva, ktorá zabezpečuje ako elektrickú vodivosť, tak aj stuženie materiálu z hľadiska mechanických vlastností. Publikované práce popisujú merania elektrickej vodivosti na stanovenie homogénnosti distribúcie plniva počas prípravy kompozitov miešaním, sledovanie zmien elektrickej vodivosti pri deformácii, ako aj pre popis efektov pri zmenách teploty. Za zmienku stojí, že hoci sa jasne demonštruje súvislosť elektrickej vodivosti kompozitu s niektorými odzvami súvisiacimi s mechanickými parametrami, len v ojedinelých prípadoch sa robili pokusy o korelácie priebehov ťahových kriviek so závislosťami mechanických vlastností a zatiaľ absentujú akékoľvek aspoň semikvantitatívne interpretácie výsledkov podporené úvahami o možných príčinách pozorovaných javov na molekulovej úrovni.

Vytvorenie tejto publikácie bolo podporené z projektu VEGA 2/0108/14.

#### LITERATÚRA

1. Youngs I. J.: J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 3128 (2002).
2. Bunde A., Dietrich W.: J. Electroceram. 52, 81 (2000).
3. Lux F.: J. Mater. Sci. 28, 285 (1993).
4. Domenech S. C., Bendo L., Mattos J. J. S., Borges N. G., Zucolotto V.: Polym. Compos. 30, 897 (2009).
5. Pramanik P. K., Khastgir D., Saha T. N.: Plast., Rubber Compos. 17, 179 (1992).
6. Das N. C., Chaki T. K., Khastgir D.: Carbon 40, 807 (2002).
7. Zhang W., Abbas A., Deghani-Sanij A. A., Blackburn R. S.: J. Mater. Sci. 42, 3408 (2007).
8. Le H. H., Kolesov I., Ali Z., Uthardt M., Osazuwa O., Ilisch S., Radosch H.-J.: J. Mater. Sci. 45, 5851 (2010).
9. Le H. H., Ilisch S., Radosch H.-J.: Polymer 50, 2294 (2009).
10. Le H. H., Tiwari M., Ilisch S., Radosch H.-J.: KGK, Kautsch. Gummi Kunstst. 58, 575 (2005).
11. Ali Z., Le H. H., Ilisch S., Radosch H.-J.: J. Mater. Sci. 44, 6427 (2009).
12. Ali Z., Le H. H., Ilisch S., Busse K., Radosch H.-J.: J. Appl. Polym. Sci. 113, 667 (2009).
13. Probst N., Grivei E.: Carbon 40, 205 (2002).
14. Wang L., Ding T., Wang P.: Sens. Actuators 35, 587 (2007).
15. Wang P., Ding T.: J. Appl. Polym. Sci. 116, 2035 (2010).
16. Yoshimura K., Nakano K., Okamoto K., Miyake T.: Sens. Actuators, A 180, 55 (2012).
17. Hashem A. A., Ghani A. A., Eatah A. I.: J. Appl. Polym. Sci. 42, 1081 (1991).
18. Aneli J. N., Zaikov G. E., Khananashvili L. M.: J. Appl. Polym. Sci. 74, 601 (1999).

19. Flandin L., Hiltner A., Baer E.: *Polymer* 42, 827 (2001).
20. Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 76, 894 (2000).
21. Das N. C., Chaki T. K., Khastgir D.: *Polym. Int.* 51, 156 (2002).
22. Yamaguchi K., Busfield J. J. C., Thomas A. G.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41, 2079 (2003).
23. Jha V., Thomas A. G., Bennett M., Busfield J. J. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 541 (2010).
24. Favier V., Canova G. R., Shrivastava S. C., Cavallé J. Y.: *Polym. Eng. Sci.* 37, 1735 (1997).
25. Chodák I., Krupa I.: *J. Mater. Sci. Lett.* 18, 1457 (1999).
26. Novák I., Krupa I., Chodák I.: *J. Mater. Sci. Lett.* 21, 1039 (2002).
27. Leyva M. E., Barra M. O., Moreira a. C. F., Soares B. G., Khastgir D.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41, 2983 (2003).
28. Chodák I., Omastová M., Pionteck J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 1903 (2001).

**J. Krajčí and I. Chodák** (*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*): **Relations of Mechanical Deformation and Electrical Conductivity of Composites**

The review is focused on the effect of various deformation modes on electric conductivity of composites consisting of an insulating polymer matrix and electroconductive filler. The correlations of electric and mechanical properties are demonstrated considering electric conductivity changes and filler structure in the course of mixing, conductivity measurements in compression or tensile deformation and filler concentration in percolation threshold corresponding to the brittle - ductile transition region. The results are discussed in terms of primary formation of conductive physical network of filler during mixing as well as subsequent destruction and possible regeneration of the network due to the applied deformation. The deformation affects both the electric conductivity and mechanical properties of the composite.