

УДК 678.01 : 537.311.33

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

*Шевченко В. Г., Пonomаренко А. Т.*

Для полимерных композитов с электропроводящими наполнителями рассмотрены механизмы электропроводности на основе моделей эффективной среды, флуктуационного туннелирования, перколяции. Проанализированы свойства проводящих наполнителей — металлов, графита, технического углерода. Обсуждены факторы, влияющие на величину электропроводности композита, в частности способы подготовки наполнителя и изготовления материала. Указаны перспективы использования композитов подобного типа.

Библиография — 62 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1336
II. Электропроводящие наполнители	1336
III. Механизмы электропроводности полимерных композитов	1338
IV. Способ приготовления композитов и их электропроводность	1346
V. Применение проводящих композитов	1347

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с ростом требований техники и экономики многие отрасли промышленности все острее ставят вопрос о создании материалов с комплексом новых свойств. В частности, это относится к материалам, которые должны сочетать свойства, присущие полупроводникам и металлам, а также полимерным материалам. В принципе, удовлетворение этих требований может идти двумя путями — или через синтез полимеров нового химического строения, например полимеров с системой сопряжения (и их допирования), или посредством введения электропроводящего наполнителя (порошков металлов, графита, сажи и т. д.) в полимерные диэлектрики. Оба указанные пути хорошо известны из литературы. Создание материалов подобного типа, естественно, требует знания структуры, а также механизма генерации и переноса носителей в этих материалах. Полимерным материалам, в силу своего химического строения обладающим полупроводниковыми свойствами, посвящена обширная литература [1, 2], тогда как электропроводящие полимерные композиты на современном уровне исследованы в гораздо меньшей степени [3—6]. В настоящем обзоре речь будет идти, главным образом, о процессах переноса в электропроводящих полимерных композиционных материалах.

Спектр применения указанных материалов достаточно широк, поэтому изучение существующих и создание новых электропроводящих материалов является чрезвычайно актуальной задачей [7].

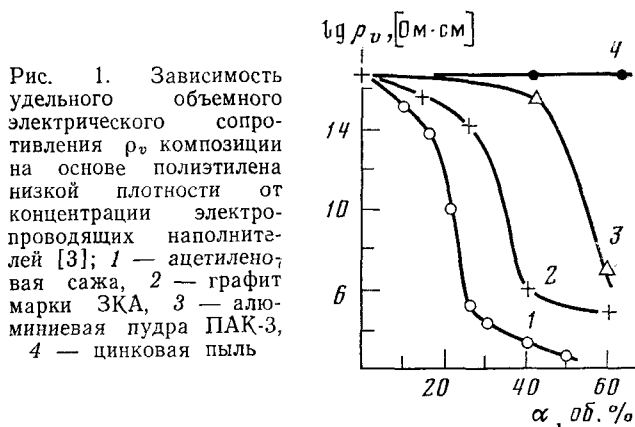
### II. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ НАПОЛНИТЕЛИ

В качестве электропроводящих наполнителей могут использоваться различные металлы, графит, технический углерод (сажа). На рис. 1 приведены типичные зависимости удельного сопротивления  $\rho_r$  композиций от концентрации электропроводящего наполнителя. При малых концентрациях величина  $\rho_r$  близка к электропроводности полимера, затем  $\rho_r$  резко уменьшается и при более высоких концентрациях приближается к значению  $\rho_r$  наполнителя. Как видно из рис. 1, органические наполни-

тели обычно более эффективны в качестве электропроводящих добавок по сравнению с порошками металлов. Рассмотрим свойства различных типов наполнителей.

## 1. Металлические наполнители

При введении в полимер металлов (Cu, Al, Ni, Zn, Au, Ag) достаточно высокая электропроводность достигается только при их высоких концентрациях [3], поскольку на поверхности частиц многих из доступных металлов в большинстве случаев присутствует окисная пленка, препятствующая переносу носителей между частицами наполнителя. Кроме того, плотность металла намного превышает плотность полимера, что сильно утяжеляет композит. Все это привело к тому, что металлы используют лишь в некоторых случаях: в композициях с различными керамиками.



(так называемые керметы) для получения высокоомных резисторов [8], а также в электропроводящих клеях, применяемых в электронной промышленности с целью избежать пайки деталей. В последнем случае для достижения необходимых величин проводимости приходится использовать дефицитное коллоидное серебро, причем в достаточно высоких концентрациях (до 70 масс. %), что, естественно, ограничивает область применения таких клеев [9].

Использование специальных способов смешения или применение частиц металла необычной формы (в виде чешуек, лепестков, дендритов и т. д.) позволяет снизить их концентрацию, необходимую для достижения определенных уровней проводимости [10, 11].

Теоретические основы получения коллоидных металлов и композитов на их основе разработаны около 10 лет назад [12, 13]. С помощью электролитического [13] и термического [13, 14] методов получены полимерные композиты с высокодисперсными металлическими наполнителями.

## 2. Графит

Известно [15, 16], что кристаллическая решетка графита состоит из набора плоскостей, в каждой из которых углеродные атомы образуют сетку правильных шестиугольников со стороной 1,418 Å [17]. Расстояние между плоскостями сопряженных π-связей гораздо больше (3,35 Å), поэтому плоскости сравнительно слабо связаны друг с другом и графит легко расслаивается. Электропроводность графита в плоскости слоев  $\sigma_a$  носит металлический характер и достигает величины  $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при концентрации носителей  $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и их подвижности  $\mu \sim 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [16]. Электропроводность в направлении, перпендикулярном слоям,  $\sigma_c$ , в сильной степени зависит от совершенства структуры монокристалла, наличия примесей и ряда других факторов. По этой причине графиты относят к полуметаллам. Величина анизотропии электропроводности

( $\sigma_a/\sigma_c$ ) колеблется в довольно широких пределах: от 250 до  $10^4$ . Используемый в качестве электропроводящего наполнителя природный графит имеет поликристаллическую структуру с большим содержанием аморфного углерода, поэтому электропроводность таких графитов невелика. Кроме того, частицы графита не обладают способностью образовывать цепочечные структуры, поэтому увеличение электропроводности композита достигается при введении больших концентраций наполнителя, что ухудшает физико-механические свойства материала [3]. По этим причинам природный графит не рассматривался ранее в качестве перспективного электропроводящего наполнителя. Однако полученные в последнее время данные по новым способам наполнения [18—20] могут изменить эту точку зрения.

В последнее время было обнаружено, что введение в графит сильных акцепторов электронов ( $SbF_5$ ,  $AsF_5$ ), образующих так называемые интеркалированные, или слоистые, соединения графита, приводит к увеличению его электропроводности до величин, превышающих электропроводность лучшего из проводников — меди. Использование таких соединений в качестве электропроводящих наполнителей представляется для некоторых случаев чрезвычайно интересным [21].

### 3. Технический углерод (сажа)

Наиболее широко используемым электропроводящим наполнителем является сажа (технический углерод). В настоящее время более 90% выпускаемого и потребляемого технического углерода составляет печная сажа, однако в качестве проводящего наполнителя чаще используют специальные сорта ацетиленовой сажи [22]. Рентгенографические исследования частиц сажи показали, что они состоят из отдельных небольших кристаллических ячеек, построенных по типу графита. Расположение углеродных атомов в слое такое же, как и в графите, а расстояние между слоями больше, чем в кристаллах графита. Места выхода торцов параллельных слоев на поверхность частиц обладают повышенной энергией и, следовательно, большей адсорбционной способностью. Именно этим обусловлена способность частиц сажи образовывать цепочки и сетчатые структуры — это свойство называют «структурностью» сажи [5]. Активные участки на ее поверхности могут адсорбировать и посторонние компоненты (например, кислород); их наличие ухудшает «структурность» сажи. По этой причине электропроводность сажи обычно увеличивается с уменьшением концентрации летучих веществ [23]. Другим фактором, определяющим проводимость сажи, является величина удельной поверхности, зависящая от размеров и пористости частиц.

Таким образом, эффективный в качестве электропроводящего наполнителя технический углерод — сажа должна обладать следующими характеристиками: большой удельной адсорбционной поверхностью, высокой пористостью и малым размером частиц, низким содержанием летучих примесей, высокой степенью структурности [24]. Как будет показано далее, электропроводность композита определяется не только характеристиками наполнителя, но и способом смешения компонент.

## III. МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

В электропроводящих композиционных материалах отсутствует дальний порядок в расположении частиц наполнителя, поэтому такие материалы относятся к типичным неупорядоченным системам. Результаты, полученные для неупорядоченных полупроводников и других систем, могут использоваться при рассмотрении явлений переноса в рассматриваемых композитах [25].

В первом приближении по характеру распределения компонентов можно различать матричные системы, статистические смеси и структурированные композиции [4]. В матричных системах одна фаза является сплошной при любой концентрации. В статистических смесях компонен-

ты распределены хаотично и не образуют регулярных структур. К структурированным композитам относят системы, в которых компоненты образуют цепочечные, плоские или объемные, структуры. На рис. 2 изображены типичные структуры композитов и распределение наполнителя в матрице.

В ряде работ выполнены теоретические расчеты по установлению взаимосвязи между свойствами компонентов, с одной стороны, и свойствами композита — с другой. Ранние исследования явлений переноса относятся к 1892 г., когда Рэлей рассмотрел проводимость матрицы с

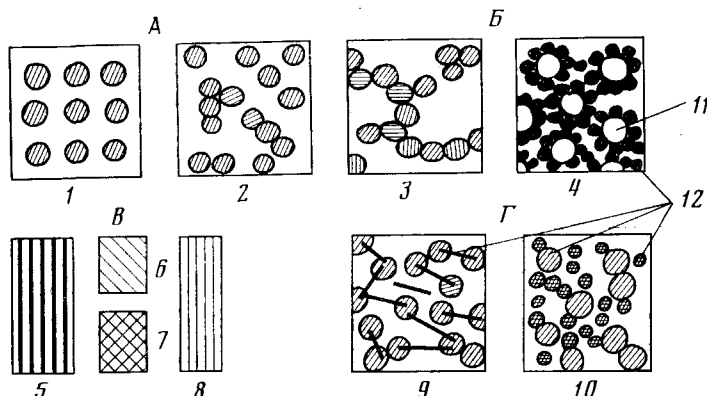


Рис. 2. Различные типы распределения наполнителей в полимерной матрице: А — дисперсные системы (1 — матричная смесь, 2 — статистическая смесь); Б — структурированные дисперсные системы (3 — двухкомпонентная, 4 — трехкомпонентная); В — наполнитель в виде волокон, тканей, лент (5 — слоистая структура, 7 — двухосно-ориентированная, 6, 8, — одноосно-ориентированная); Г — смешанный наполнитель (9 — волокно — сфера, 10 — две сферы); 11 — диэлектрик, 12 — различные формы проводящих наполнителей

кубической упаковкой проводящих сфер [26]. В том же году Максвелл предложил математический анализ систем, содержащих беспорядочно расположенные сферы в непрерывной матрице [27]. Оделевский в 1951 г. предложил метод расчета обобщенной проводимости гетерогенных композитов [28]. Полученные им соотношения можно использовать для расчета электро- и теплопроводности, магнитной и диэлектрической проницаемости композитов. Такое обобщение возможно, поскольку уравнения, описывающие скалярные и векторные поля этих величин, формально одинаковы.

Для матричной системы (матрица — полимер) электропроводность описывается уравнением

$$\sigma = \sigma_n \left( 1 + \frac{\alpha_n}{\frac{1 + \alpha_n}{3} + \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_n}} \right)$$

В случае статистической смеси

$$\sigma = \frac{(3\alpha_n - 1) \sigma_n + (3\alpha_n - 1) \sigma_n}{4} + \left[ \frac{[(3\alpha_n - 1) \sigma_n + (3\alpha_n - 1) \sigma_n]^2}{16} + \frac{\sigma_n \sigma_n}{2} \right]^{1/2}$$

где  $\alpha_n$ ,  $\alpha_n$  и  $\sigma_n$ ,  $\sigma_n$  — концентрации и величины электропроводности полимера и наполнителя соответственно.

Для расчета проводимости смесей известны также формулы Лоренца — Лихтенекера [4, 8, 29, 30].

Следует отметить, что все перечисленные выражения не используют какой-либо конкретный механизм переноса носителей в композите, а исходят из модели «эффективной среды». Поэтому достоверные результаты получаются с помощью приведенных выше расчетных формул только для случаев, когда  $\sigma_n$  и  $\sigma_n$  различаются не более чем в  $10^2$  раз. В боль-

шом числе композитов с полимерной матрицей это условие не соблюдается: проводимость полимеров (полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид) составляет  $10^{-12}$ — $10^{-16}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [4], тогда как проводимость сажи равна 10 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [22], а графита — до  $10^4$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [16]. Таким образом, для описания свойств электропроводящих полимерных композитов необходимы новые подходы.

По поводу механизма электропроводности наполненных полимеров не существует пока единого мнения. Наиболее распространенными являются две следующие точки зрения: а) перенос заряда основан на непосредственном контакте между частицами электропроводящего наполнителя, расположенного в образце в виде цепочек [31, 32]; б) перенос заряда осуществляется не только при прямом контакте между проводящими частицами, но также благодаря туннелированию электронов через диэлектрические прослойки полимера [33]. Уровень экспериментальной техники пока не позволяет однозначно установить, связано ли резкое увеличение проводимости при увеличении концентрации наполнителя с тем, что частицы наполнителя входят в непосредственный контакт друг с другом, или достаточно сближения проводящих частиц до расстояния, необходимого для реализации туннельного эффекта.

Для оценки преобладающего вида контакта часто используют анализ зависимости силы тока от напряжения [4]. В первом приближении эта зависимость имеет вид

$$i = cu^n$$

где  $c$ ,  $n$  — постоянные. Прямая пропорциональность между током и напряжением ( $n=1$ ; закон Ома) свидетельствует о преобладании контактов сажа — сажа. Отклонение от закона Ома указывает на то, что частицы сажи разделены прослойками полимера.

При наличии туннельного эффекта зависимость силы тока от напряжения описывается другим выражением:

$$i = Au^{n_1} e^{B/u}$$

где  $A$ ,  $B$  и  $n_1$  — постоянные. Экспериментально установлено, что с ростом напряжения эта формула, начиная с некоторого критического напряжения, приемлема для описания некоторых реальных систем [34]. Следует, однако, заметить, что сопротивление может быть омическим и при наличии туннельного эффекта. Характеристики контактов различного типа рассмотрены в [35, 36].

## 1. Модель флуктуационного туннелирования

Наиболее близкой к реальности, по-видимому, является модель флуктуационного туннелирования [37]. Согласно этой модели, проводимость саженаполненных полимеров определяется двумя факторами. Способность частиц сажи объединяться в цепочкообразные структуры (кластеры) обуславливает перенос заряда между частицами внутри кластера непосредственно через контакты. При некоторых, относительно больших, степенях наполнения расстояние между кластерами становится гораздо меньше размеров последних, и проводимость определяется туннелированием электронов между кластерами в точках наибольшего сближения кластеров. Туннелированию способствуют тепловые флуктуации энергии ( $kT$ ), модулирующие величину энергетического барьера; вызванное флуктуациями уменьшение высоты барьера может быть достаточно велико. Кроме того, наличие флуктуаций приводит к появлению температурной зависимости проводимости.

Такой барьер аппроксимируется последовательно соединенными сопротивлением  $R$  и емкостью  $C = S/4\pi\omega$  (где  $S$  — площадь,  $\omega$  — расстояние между кластерами в области их наибольшего сближения), а также эквивалентной схемой (рис. 3). Флуктуации потенциала описываются известной формулой Найквиста  $\langle V_i \rangle^2 = 4kTRdf$ , где  $df$  — интервал частот. Усреднение по частоте с учетом эквивалентной схемы дает вели-

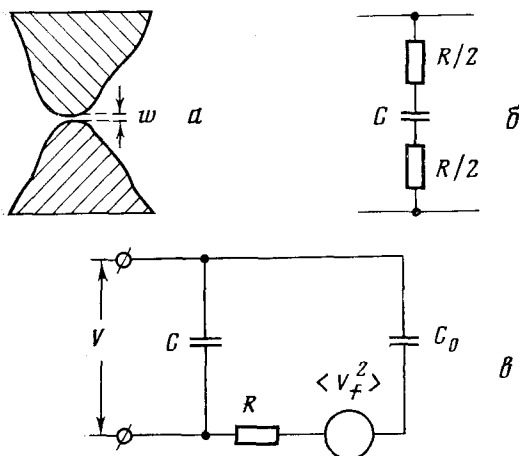


Рис. 3

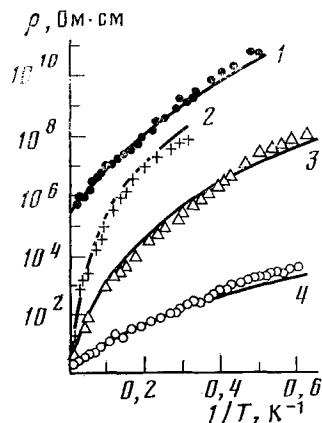


Рис. 4

Рис. 3. Эквивалентная схема туннельного перехода в модели флуктуационного туннелирования [37]: *а* — вид контакта, *б* — схема, *в* — эквивалентная схема ( $C_0$  — полная емкость между двумя частицами)

Рис. 4. Температурные зависимости  $\rho$  саженополимерных композиций ПВХ [38]: 1 — сажа Mogul-L, 45 масс.%; 2 — сажа Columbia SA40-220, 15 масс.%; 3 — сажа Columbia SA40-220, 20 масс.%; 4 — сажа Ketjenblack EC, 16 масс.%

чину тепловых флуктуаций падения напряжения на барьере  $\langle V_T \rangle^2 = kT/C$ .

Расчеты дают следующую зависимость удельного сопротивления композита от температуры:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[ \frac{T_1}{T + T_0} \right]$$

где  $T_1$  — температура, соответствующая энергии, необходимой для перескока электрона через зазор между кластерами,  $T_0$  — температура, ниже которой  $\rho$  не зависит от температуры.

Из экспериментальных результатов известно, что композиты на основе ПВХ, наполненные различными типами сажи, имеют температурные зависимости проводимости, описываемые приведенной выше формулой [38]. Это указывает на флуктуационный характер проводимости в рассматриваемых системах (рис. 4).

Для подобных полимерных композитов характерно, что электрический пробой наступает при сравнительно низких напряженностях электрического поля  $E < 10^2$  В/см. Низкие величины напряжений пробоя обусловлены тем, что падение напряжения происходит главным образом в зазорах между проводящими кластерами, а величина зазоров  $w$  намного меньше размеров кластера  $W$ . Поэтому напряженность поля в зазоре достигает величины  $EW/w$ , что достаточно для теплового пробоя [38].

## 2. Связность в полимерных композитах

Для оценки степени связности частиц электропроводящего наполнителя в композитах можно, по-видимому, использовать подход, разработанный для определения меры связности в графите [39]. В качестве количественной характеристики макроструктуры графита используется величина отношения электропроводности исследуемого образца  $\sigma_m$  к электропроводности беспористых объемов  $\sigma_0$ , т. е.  $K = \sigma_m/\sigma_0$ . Величина  $K$  меняется от значения  $K \approx 0$  для порошка графита до  $K = 1$  для монокристалла. Величину  $\sigma_0$  определяют из значения концентрации носителя заряда  $n_0$  и их подвижности  $\mu_0$  по формуле  $\sigma = en_0/\mu_0$ . Обычно значение  $n_0$  близко по величине к концентрации носителей в монокристалле ( $n_0 = 1,1 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  при 300 К). Эта величина может быть определена

методом ЭПР. Для определения  $\mu_0$  используют следующую формулу:

$$\mu_0 = \frac{1}{H} \left[ \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \right]^{1/2}$$

где  $H$  — магнитное поле,  $\rho(H)$  — удельное сопротивление в магнитном поле.

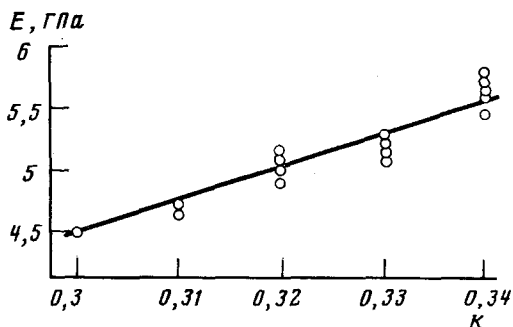


Рис. 5. Зависимость модуля Юнга  $E$  от связности  $K = \sigma_m / \sigma_0$  образцов графита [39]

Отметим, что для различных образцов графита величина  $K$  линейно коррелирует с модулем Юнга  $E$ , который в некоторых случаях определяется только степенью связности образца (рис. 5). Подобный подход применительно к электропроводящим полимерным композитам может дать информацию об агрегации частиц наполнителя и образовании цепочечных проводящих структур.

### 3. Теория перколяции

Наиболее общим подходом к описанию проводимости неупорядоченных структур является, по-видимому, теория перколяции [40, 41]. Диффузию обычно рассматривают как случайное движение частиц в упорядоченной среде; перколяцию, наоборот, представляют как направленное движение в неупорядоченной системе. Примером может служить течение воды сквозь пористые минералы. Перколяцию можно рассматривать на регулярной решетке или в непрерывной среде.

Для решетки из регулярно расположенных узлов, когда соседние узлы соединены связями, между узлами возможно протекание; например, тока, жидкости и т. д. Беспорядок в подобной системе вводят двумя способами: а) случайным образом, с вероятностью  $(1 - c)$ , блокируют (разрывают) связи в системе (задача связей); б) случайным образом, с вероятностью  $(1 - c)$ , блокируют узлы (задача узлов).

Макроскопически большая (бесконечная) система называется протекаемой, если сквозь нее возможно течение жидкости (тока, тепла и т. д.) по неразорванным связям (в случае а) или по связям, проходящим только через неблокированные узлы (в случае б). Задача состоит в определении минимального значения  $c = c^*$ , вплоть до которого бесконечная система остается протекаемой. Порог протекания представляет собой порог образования бесконечного кластера «зацепляющихся» друг за друга связей.

Если имеет место следующее распределение проводимости в материале:  $\sigma = 0$  с вероятностью  $1 - c$  и  $\sigma = \sigma_0$  с вероятностью  $c$ , то, согласно теории перколяции, при  $c < c^*$  проводящие области материала изолированы друг от друга и общая проводимость равна нулю. При  $c \geq c^*$  появляется непрерывный проводящий путь через весь образец, и проводимость возрастает далее с увеличением  $c$ . Наконец, при  $c > 1 - c^*$  изолированными друг от друга являются уже непроводящие области материала. Таким образом, в окрестности порога перколяции  $c^*$  имеет место переход изолятор — проводник, что показано на рис. 6.

Получены и более точные результаты в случае бинарных непрерывных сред [42], для которых локальная проводимость  $\sigma$  равна  $\sigma_0$  с веро-

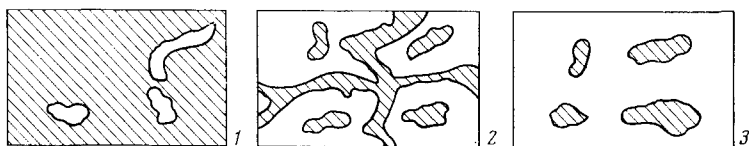


Рис. 6. Зависимость связности композита от концентрации проводящего наполнителя (заштрихов. области) ( $c^*$  — порог перколяции):  
1 —  $c < c^*$ , 2 —  $c = c^*$ , 3 —  $c > 1 - c^*$

ятностью  $c$  и  $\sigma_1$  с вероятностью  $1 - c$ , а  $x = \sigma_1/\sigma_0 \ll 1$ . Получены следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\sigma &\sim \sigma_0 (c - c^*)^\beta \text{ при } c > c^* \\ \sigma &\sim \sigma_1 (c^* - c)^{-1} \text{ при } c < c^* \\ \sigma &\sim \sigma_0 x^\delta \text{ при } c = c^*\end{aligned}$$

причем  $\delta = \beta/(\alpha + \beta)$ . Эти зависимости схематически изображены на рис. 7 [42]. Значения параметров для различных задач теории перколяции приведены ниже [42]:

	$c^*$	$\beta$	$\delta$
Трехмерная задача связей	0,25	1,6	0,67
Двумерная задача связей	0,48	1,1	0,51
Трехмерная задача перколяции в непрерывной среде	0,145	1,4	0,65
Трехмерная модель непрерывной (аддитивной) среды	0,33	1	0,5

В работе [43] рассмотрена модель электропроводящего композита, в которой частицы наполнителя расположены в узлах регулярной пространственной решетки — кубической, алмазоподобной и др. Принимают, что частицы, расположенные в соседних узлах, контактируют друг с другом. По мере увеличения концентрации наполнителя размеры кластера,

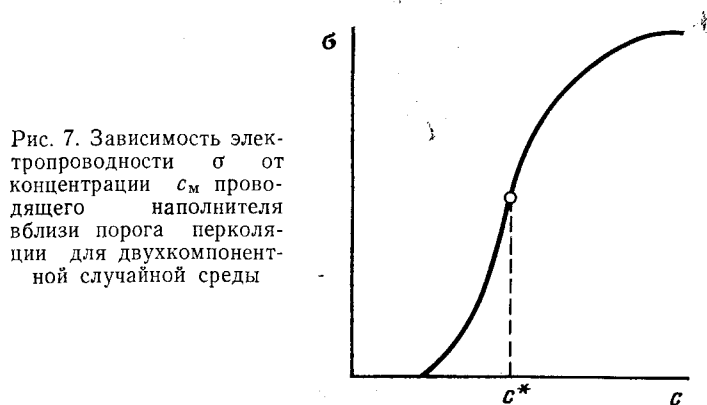


Рис. 7. Зависимость электропроводности  $\sigma$  от концентрации  $c_m$  проводящего наполнителя вблизи порога перколяции для двухкомпонентной случайной среды

состоящего из контактирующих частиц, увеличиваются, пока не образуется непрерывная цепочка, проходящая от одного края к другому (т. е. достигается порог перколяции). В отличие от традиционных подходов теории перколяции [40, 41] задача решается по аналогии с задачей случайного блуждания в трехмерной решетке и напоминает модель, использованную Флори при анализе конформаций цепных полимерных молекул [44]. В результате получены зависимости средней длины непрерывной цепочки и проводимости от концентрации наполнителя для различных типов решетки. Полученная в работе [43] средняя для шести типов решетки величина порога перколяции составила 0,095, что, как считает автор, близко к величине 0,145, полученной другими методами [42].

Интересным примером практически важной системы, в которой имеет место переход диэлектрик — полупроводник перколяционного типа, являются так называемые гранулированные металлы, или керметы, пред-



ставляющие собой композиционные материалы, состоящие из непроводящей матрицы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и диспергированных в ней мелких гранул металла ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$  и т. д.) [8, 45]. Такие системы используются для изготовления толстопленочных резисторов.

Изучение зависимости проводимости подобных систем от содержания металла  $c_m$  указывает на наличие трех областей [45]. При  $c_m < 0,4$  система представляет собой изолированные, не сообщающиеся между собой частицы металла, распределенные в матрице-диэлектрике. Проводимость обусловлена в этом случае термоактивационным туннелированием носителей заряда между частицами металла. Перенос носителей заряда происходит путем «перескока» электронов с одной нейтральной гранулы на другую; при этом образуется пара, состоящая из положительно и отрицательно заряженных гранул, что требует определенной затраты энергии. Вследствие этого возникает характерная температурная зависимость проводимости, имеющая вид:  $\sigma \sim e^{-A/VT}$  [45].

В области  $0,4 < c_m < 0,5$  имеет место порог перколяции; начинают образовываться проводящие цепочки, пронизывающие весь образец. При  $c_m > 0,5$  металл образует сплошную фазу, в которой распределены частицы диэлектрика.

Большая величина концентрации металла, соответствующей порогу перколяции (50% наполнителя вместо теоретического значения 15%), объясняется тем, что в процессе изготовления керметов на поверхности металлических гранул образуются слои окислов, препятствующие переносу электронов даже при контакте частиц. Это свидетельствует о том, что важную роль в механизме проводимости композитов играют явления на границе раздела фаз. Действительно, при  $c_m > 0,5$  удельное сопротивление следующим образом зависит от контактного усилия между частицами:

$$\rho_c = 0,8\rho_m \left( \frac{E}{p} \right)^{1/4}$$

где  $\rho_m$  — удельное сопротивление проводящей фазы,  $E$  — модуль упругости,  $p$  — давление в системе, равное отношению контактного усилия к площади контакта [8].

Таким образом, для обеспечения электропроводности недостаточно простого контакта между частицами проводящей фазы — необходимы условия для обеспечения беспрепятственного переноса электронов между частицами.

#### 4. Структурированные композиты

Отдельного рассмотрения заслуживают так называемые структурированные композиты. Примером могут быть системы, полученные прессованием смеси порошков полиэтилена или полипропилена и металла [10, 11]. В этом случае прессование образца происходит при температуре, меньшей температуры плавления полимера; поэтому частицы полимера не плавятся, а только деформируются, и частицы металла распределяются по поверхности гранул полимера, образуя отдельную непрерывную двумерную фазу. Такая структура изображена на рис. 2, Б (см. структуру 4). Зависимость удельного сопротивления  $\rho_v$  от содержания металла схематически изображена на рис. 8. Видно, что до концентрации  $c_A$  изменение проводимости мало — непрерывной фазы наполнителя не образуется. С момента образования непрерывной фазы удельное сопротивление резко падает, а при концентрации, большей  $c_B$ , падение замедляется.

Степень наполнения  $c_B$  отвечает случаю, когда на поверхности каждой гранулы полимера образуется плотноупакованный слой частиц металла, т. е.  $N_n$  сфер полимера радиуса  $R_n$  покрыты  $N_m$  сферами металла радиуса  $R_m$ :

$$N_n \cdot 4\pi R_n^2 = N_m \cdot \pi R_m^2 \Phi$$

где  $\Phi$  — коэффициент, зависящий от типа упаковки.

При  $c > c_A$  происходит дестройка слоев частиц наполнителя, и проводимость слабо увеличивается, приближаясь к величине проводимости наполнителя. Величина  $c_B$  рассчитывается по формуле

$$c_B = \frac{\frac{4}{3} \pi N_M R_M^3}{\frac{4}{3} \pi N_M R_M^3 + \frac{4}{3} \pi N_P R_P^3} = \frac{1}{1 + \frac{\Phi}{4} \cdot \frac{R_P}{R_M}}$$

При  $c_A = 1/2 (P_c c_B)$  двумерная фаза металла представляет собой монослой ( $P_c$  — коэффициент упаковки).

Рис. 8. Схематическая зависимость  $\rho_v$  композита полиэтилен — Ni от концентрации Ni [10]

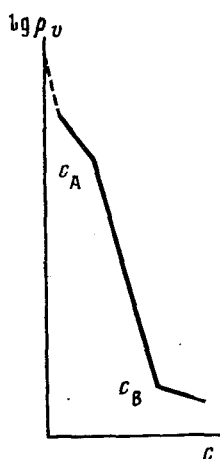


Рис. 8

Рис. 9. Зависимость  $\rho_v$  от концентрации  $c$  сажи Ketjenblack ЕС для разных способов получения полимерных композиций на основе полистирола [46] (см. текст)

Рис. 10. Зависимость  $\rho_v$  композиции сополимера пропилена с винилхлоридом и сажи Ketjenblack ЕС от числа экструдирований [47]; 1 —  $f=0$ , 2 —  $f=915$  МГц

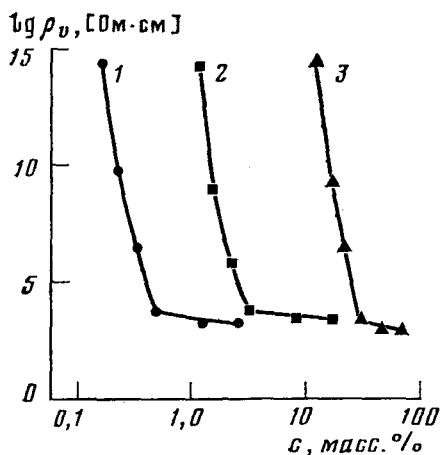


Рис. 9

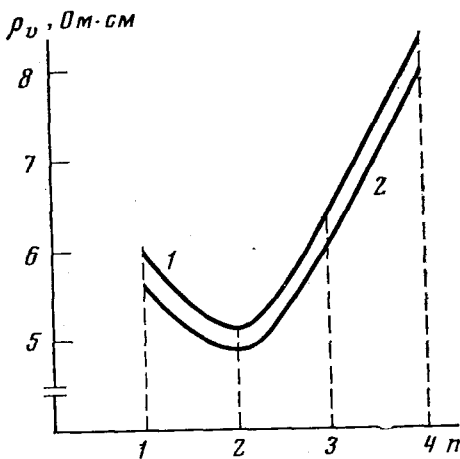


Рис. 10

Величины коэффициентов упаковки  $\Phi$  и  $P_c$  для различных типов решетки в случае структурированного композита таковы:

	Гексагональная решетка	Кубическая решетка	Тригональная решетка
$\Phi$	1,11	1,27	1,375
$P_c$	1/3	1/2	2/3

Следует заметить, что переход  $c_A$  происходит в случае структурированных композитов при гораздо меньших степенях наполнения, чем в случае статистической смеси. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов для зависимости порога перколяции  $c_A$  от соотноше-

ния радиусов частиц  $R_n/R_m$  структурированного композита показано ниже:

$R_n/R_m$	30	16	12	10	7,5
$c_A$ (теор)	2,9	5,1	6,5	7,5	9
$c_A$ (эксп)	6	6	11	13	14

#### IV. СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ И ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Приведенные выше примеры показывают, что большое значение для достижения определенного значения электропроводности имеет способ приготовления композита. Главную роль здесь играют усилия сдвига, которые должны быть максимальны на стадии получения композита и минимальны при изготовлении изделий из него. Существенное влияние на проводимость композитов оказывают температура и время смешения компонентов, порядок их введения, присутствие веществ, изменяющих вязкость смеси и т. д. [3, 10].

Это можно проиллюстрировать еще несколькими примерами. В работе [46] изучалась зависимость  $\rho_v$  композита полистирол — сажа Ketjenblack ЕС от концентрации сажи для разных способов получения композита. Применяли три способа смешения: 1) прессование смеси сажи с порошкообразным полимером; 2) смешение сажи с раствором полимера в толуоле в шаровой мельнице, затем отливка пленки с медленным испарением растворителя, измельчение пленки и прессование; 3) каландрирование смеси сажи и полимера между нагретыми валками, измельчение продукта и прессование. Из рис. 9 видно, что для первого способа критическая концентрация сажи  $c_v$  составляет всего 0,5%; очевидно, этот случай близок к описанной выше модели при  $R_n/R_m \gg 1$ . Для третьего способа величина  $c_v$  возрастает до 25%. По-видимому, при таком способе труднее сохранить проводящую сажевую структуру.

Некоторые саженасыщенные композиции используют для изготовления изделий методом экструдирования. Так, фирма RCA (США) использует композицию сополимер пропилен-винилхлорид — сажа Ketjenblack ЕС при изготовлении видеодисков для записи телепрограмм [47]. На рис. 10 приведена зависимость  $\rho_v$  такой композиции (измеренной на постоянном и переменном токе) от числа экструдирований  $n$ . Видно, что при  $n=2$  образуется оптимальная проводящая структура; при большем числе экструдирований структура разрушается.

Для улучшения диспергирования сажи в полимерах применяют поверхностно-активные вещества. Используются также бинарные наполнители. Так, при добавлении 110 ч. каолина к эпоксидной смоле ЭД-16, содержащей 10 ч. графита на 100 ч. смолы, значение  $\rho_v$  композиции уменьшается на шесть порядков (от  $10^9$  до  $10^3$  Ом·м). В отсутствие каолина такая же величина  $\rho_v$  может быть достигнута лишь при введении 50 ч. графита. Действие каолина объясняется тем, что он способствует жесткой фиксации электропроводящих структур, определяющих стабильность электрических свойств наполненного материала [48, 49].

При создании электропроводящих пленок из пиролизированных полимеров на поверхности инертных наполнителей (каолин, тальк и т. д.) появляется возможность при небольшом содержании проводящего компонента получать композиции на основе этих наполнителей и полиэтилена, для которых величина  $\rho_v$  на 5—11 порядков меньше, чем  $\rho_v$  исходного полимера. Содержание проводящего компонента — пиролизованного полиакрилонитрила при этом составляет всего 1—3% [50].

В последнее время разработан новый способ получения наполненных полимерных материалов — метод полимеризационного наполнения [18, 19, 41]. Согласно этому методу, катализатор наносится на поверхность наполнителя, на которой и происходит полимеризация. Полученный материал может быть затем переработан в изделия обычными способами. Этим способом были получены композиции полипропилен — графит; для сравнения были изготовлены композиции того же состава методом экструзии [20]. Оказалось, что пленки полимеризационно-наполненных по-

лимеров имеют намного меньшие (на 2—8 порядков) величины  $\rho_v$ , чем экструзионные при одинаковом содержании графита. По-видимому, здесь реализуется специфический случай взаимодействия наполнителя и полимера, что приводит к расслаиванию графита по плоскостям и лучшему его диспергированию в полимере. Детали этого процесса находятся в стадии исследования, и ряд результатов свидетельствует в пользу такого предположения.

В заключение необходимо сказать об органических полимерах, которые являются как бы «собственными» композитами. Их электрические, оптические и некоторые другие характеристики указывают на наличие проводящих областей в непроводящей матрице того же состава. Среди таких систем можно упомянуть пиролизованные полимеры (полиакрилонитрил, полиимиды) [38], а также допированный полиацетилен [51, 52].

## V. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ

Диапазон применения проводящих композитов весьма широк. В настоящее время в литературе обсуждаются новые возможности их использования, в частности, для удовлетворения запросов радиоэлектроники в области создания малошумящих и высокочастотных кабелей и экранов для широкого диапазона частот, в деталях радиоэлектронной аппаратуры, в солнечных батареях с высоким к. п. д. и других областях [7, 53, 54].

Использование емкостных датчиков для считывания информации с видеодисков потребовало создания композиции с высокой степенью однородности распределения наполнителя в матрице и воспроизводимостью свойств. Композиция Ketjenblack EC [47], упомянутая выше, удовлетворяет предъявленным требованиям.

Среди других потенциальных областей применения указанных композитов — химическая промышленность и цветная металлургия, нуждающиеся в замене дефицитного свинца и оловянистой стали, применяемых для изготовления электрофильтров [55, 56]. Широкое применение находят композиты с уровнем проводимости не менее  $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в качестве антистатических материалов [3].

В последние годы наметилась тенденция применять высоконаполненные композиты с тканями из углеродных волокон в электротехнике для создания коллекторов и контактных колец электрических машин [57, 58]. Не меньшее значение имеет и сравнительно маломасштабное применение проводящих композитов для изготовления тензодатчиков, необходимых как при моделировании, так и при эксплуатации строительных сооружений [59].

Как уже указывалось, актуальным является создание высокопроводящих полимерных клеев, так как до последнего времени для их создания применяются дефицитные благородные металлы (Au, Ag и др.) [9].

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по созданию проводящих композитов с помощью новых методов — полимеризационного наполнения [20, 60], электрохимического осаждения металлов из растворов солей в раствор полимера [12, 57] и высокоскоростного термораспада растворов карбониллов, формиатов, оксалатов этих металлов в полимерах [14]. Это обстоятельство позволяет надеяться на создание новых композиционных материалов с комплексом новых ценных свойств [61, 62].

\* \* \*

Одна из основных трудностей при изучении электропроводности органических, в том числе полимерных, материалов состоит в том, что они не могут рассматриваться в рамках классических представлений, например в рамках зонной модели. Критерием применимости этой модели является величина подвижности носителей тока  $\mu > 1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для большинства электропроводящих полимеров и композитов это условие выполня-

ются: так, для саженаполненных каучуков  $\mu \sim 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [34]. Другим обстоятельством, затрудняющим понимание механизма электропроводности композиционных материалов (на основе, например, полиолефинов) является то, что концентрация собственных носителей тока в полимерах этого класса пренебрежимо мала. Таким образом, проводниковые свойства этих композитов определяются, во-первых материалом наполнителя и, во-вторых, свойствами границы раздела наполнитель — полимер. Поскольку электропроводность обеспечивается носителями, инжектируемыми из наполнителя, возникает необходимость создания инжектирующих межфазных контактов (в отдельных случаях пригодны и омические контакты).

Таким образом, для понимания механизма электропроводности полимерных композитов необходимо учитывать влияние ряда факторов, к которым относятся свойства наполнителя и полимера, распределение наполнителя в матрице, тип контактов между полимером и частицами наполнителя. Ни одна из существующих в настоящее время моделей не учитывает эти факторы в совокупности, а отражает какую-либо одну из характерных сторон явления. Поэтому в связи со все более широким применением таких композитов, необходимо проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований в рассмотренных направлениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники. Ред. Каргин В. А., М.: Наука, 1968.
2. Guttman F., Lyons L. E. Organic Semiconductors. New York: Wiley, 1967.
3. Василенок Ю. И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1981.
4. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977.
5. Гуль В. Е., Царский Л. Н., Майзель Н. С., Шенфиль Л. З., Журавлев В. С., Щибря Н. Г. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Химия, 1968.
6. Norman R. N. Conductive Rubber. New York: Wiley, 1970, p. 277.
7. Mark H. J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., v. 62, 1978, p. 1.
8. Лазарев А. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И. С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979.
9. Litant I. Machine Design, 1969, v. 41, № 24, p. 168.
10. Malliaris A., Turner D. T. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 614.
11. Шир Дж. Е., Тенер Д. Т. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Ред. Голд Р. Ф. (пер. с англ.). М.: Химия, 1974, с. 317.
12. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наукова думка, 1971.
13. Химченко Ю. И. Автореферат дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: Ин-т коллоидной химии и химии воды АН УССР, 1975.
14. Губин С. П., Кособудский И. Д., Петриковский Г. А., Пискорский В. П., Кашкина Л. В., Колomeйчук В. Н.— Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 655.
15. Графит, типы, марки и общие технические требования, ГОСТ 17022-81. М.: Стандарты, 1981.
16. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Ред. Соседов В. П. М.: Металлургия, 1975.
17. Клейн К. А. В кн.: Органические полупроводники (пер. с англ.). М.: Мир, 1965, с. 196.
18. Ениколопов Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
19. Ениколопан Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшнова Л. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1982, с. 3.
20. Галашина Н. М., Шевченко В. Г., Недорезова П. М., Гринев В. Г., Цветкова В. И., Пономаренко А. Т., Дьячковский Ф. С., Ениколопан Н. С. Тезисы докл. Всесоюз. научно-технич. конф. по высоконаполненным полимерным материалам, развитию их производства и применению в народном хозяйстве. М., 1982, с. 26.
21. Robert F. E., Geoffrey F., Zeller C., Fogel F. L. Chem. Commun., 1977, p. 389.
22. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Ред. Кац Г. С., Милевски Д. В. (пер. с англ.). М.: Химия, 1981.
23. Gilg R., Hanau W. Kunst-Berater, 1977, B. 22, № 5, S. 262.
24. Verhelst W. F., Wolthuis K. G. Rubber Chem. Technol., 1977, v. 50, p. 735.
25. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайнер Р., Миронов А. Г., Эндерлайн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М.: Наука, 1981.
26. Rayleigh J. W. S. Phil. Mag., 1892, v. 34, p. 481.
27. Maxwell J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism. v. 1. New York: Dover, 1954, Sec. 314, p. 440.
28. Оделевский В. И. Ж. техн. физики, 1951, т. 21, с. 667.

29. Промышленные полимерные композиционные материалы. Ред. Ричардсон М. (пер. с англ.). М.: Химия, 1980.
30. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты (пер. с англ.). М.: Химия, 1979.
31. Voet A. Rubber Chem. Technol., v. 54, 1980, p. 42.
32. Bulgin D. Ibid., v. 19, 1946, p. 667.
33. Polley M. H., Boonstra B. B. Ibid., v. 30, 1957, p. 170.
34. Abdel-Bary E. M., Amin M., Hasson H. H. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 2163.
35. Chopra K. L. Thin Film Phenomena. New York: McGraw-Hill, 1969.
36. Lampert M. A., Mark P. Current Injection in Solids. New York: Acad. Press, 1970.
37. Ping Sheng. Phys. Rev., 1980, v. B 21, p. 2180.
38. Sichel E. K. Appl. Phys. Commun., 1981, v. 1, p. 83.
39. Котосонов А. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, с. 133.
40. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Успехи физ. наук, 1975, т. 117, с. 401.
41. Kirkpatrick S. Rev. Modern Phys., 1973, v. 45, p. 574.
42. Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media. Ed. Garland J. C., Tanner D. B. New York: A. I. P., 1978, p. 421.
43. Oono R., Progress in Science and Engineering of Composites. Ed. Kawata K., Ume-kawa S. Tokyo: ICCM-4, 1982, p. 1029.
44. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry, Ithaca — New York: Cornell University Press, 1953, ch. 9.
45. Abeles B., Ping Sheng, Coutts M. D., Arie Y. Adv. Phys., 1975, v. 24, p. 407.
46. Klason C., Kubat J. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 24, p. 831.
47. Fox L. P. RCA Review, 1978, v. 39, № 1, p. 116.
48. Гуль В. Е., Соколова В. П., Вайсер Л. В. Высокомолек. соед., 1970, т. 12Б, с. 439.
49. Гуль В. Е., Шуметов В. Г., Иванов Э. А. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, с. 763.
50. Магрупов М. А., Юсупов Б. Д. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 2203.
51. Mortensen K. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, p. 490.
52. Epstein A. J., Rommelmann H., Abkowitz M., Gibson H. W. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1982, v. 23, № 1, p. 88.
53. Ellis J. R., Schotland R. S. Ibid., 1982, v. 23, № 1, p. 134.
54. Долгина Л. К., Овечкина Г. И., Овечкин П. Л., Финкель Э. Э. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по композиционным полимерным материалам. т. 2. Ташкент, 1980, с. 75.
55. Лосото А. П., Мошкин А. А., Акутин М. С., Бережной А. И., Удалова В. И., Петрова В. Ф. Пластмассы, 1981, № 3, с. 29.
56. Лебедюк Г. К., Кириш Е. В., Мошкин А. А., Носков В. Д., Лосото А. П., Полунин И. П. Промышл. и санит. очистка газов, 1981, № 1, с. 2.
57. Бекишев Р. Ф., Астраханцев В. П., Бокман Г. А. Электротехника, 1979, № 3, с. 13.
58. Бекишев Р. Ф., Качин С. И., Константинов Г. Г., Пономаренко А. Т. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве, т. 3. Ташкент, 1980, с. 126.
59. Чудакова Р. М., Шейнин И. С., Шифрин Г. С. Известия ВНИИГ им. Введенеева, 1978, т. 127, с. 56.
60. Айвазян Ф. Н., Матковский П. Е., Пономаренко А. Т., Павлий В. Г., Шамсуллин И. Ф., Колесников Ю. Н., Ениколопян Н. С. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1982, с. 73.
61. Манин В. Н., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Ениколопян Н. С. Тезисы докл. VI Международного микросимпозиума по полимерным композициям. Будапешт, 1983, с. 19.
62. Галашина Н. М., Шевченко В. Г., Филиппов П. Г., Пономаренко А. Т., Дьячковский Ф. С., Бендерский В. А., Ениколопян Н. С. Там же, с. 60.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва