

УДК 541.64 : 537.3

© 1991 г. А. С. Котосонов, С. В. Кувшинников, И. А. Чмутин,  
В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколопян

## АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ ГРАФИТОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Исследованы электропроводность, поперечное магнетосопротивление, диамагнитная восприимчивость и теплопроводность полимеризационно наполненных композитов с природным и синтетическим графитом. Все указанные параметры являются анизотропными и связаны с текстурированием графитовых частиц в процессе формирования композита. Определены степени ориентации частиц. Анализ температурных зависимостей электропроводности позволил установить различие механизмов проводимости композитов на основе графитов различной структуры, связанные с ролью полимерных прослоек между частицами наполнителя.

В последнее время большое внимание уделяется синтезу электропроводящих полимерных материалов и изучению их свойств. Эти материалы обладают малой плотностью и высокой пластичностью, что в сочетании с варьируемой в широких пределах электропроводностью позволяет использовать их для замены традиционных проводников электрического тока, а также открывает новые области применения [1].

Одним из распространенных способов изменения электрических свойств полимерных материалов является введение в них проводящего наполнителя. В качестве такого наполнителя можно использовать графит, который обладает слоистой структурой и легко измельчается [2].

В настоящей работе изучали электропроводность и магнетосопротивление полимеризационно наполненных композитов (ПНК): в качестве наполнителя использованы частицы размером <40 мкм природного графита (ПГ) марки ЭУЗ-М и искусственного мелкозернистого графита (ИГ) марки ГМЗ, а в качестве связующего – полипропилен. Оба вида графита имеют трехмерноупорядоченную структуру и являются полуметаллами с перекрытием валентной зоны и зоны проводимости ~40 мэВ при  $T=0$  К. Частицы ПГ имеют больший размер кристаллитов, чем частицы ИГ, о чем свидетельствует наблюдение квантовых осцилляций Шубникова – де Гааза при гелиевых температурах у ПНК с высоким содержанием ПГ, а также существенно большее магнетосопротивление, чем у ПНК с таким же содержанием ИГ.

Методы синтеза ПНК, изученных в настоящей работе, описаны в работах [3, 4]. В зависимости от содержания наполнителя электропроводность ПНК изменяется на несколько порядков и существенно зависит от способа получения материала [4, 5].

Электропроводность исследованных в настоящей работе образцов также увеличивается на несколько порядков при повышении концентрации графитового наполнителя. Однако электропроводность образцов ПНК с ПГ значительно превышает электропроводность ПНК с ИГ при одинаковом содержании наполнителя. Такое различие электропроводности двух материалов может быть связано с различием как формы частиц наполнителя, так и их собственной проводимости и воздействием наполнителя на структуру и свойства прилегающего к нему полимера.

Экстраполяцией зависимости  $\lg \sigma$  от  $V$  ( $\sigma$  – электропроводность ПНК,  $V$  – объемная доля графитового наполнителя) к значениям  $\lg \sigma|_{V \rightarrow 1}$  определены величины  $\sigma_r$  для графитовых частиц ПНК. Так, для ПНК с ИГ  $\sigma_r \approx \sigma|_{V \rightarrow 1} \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ , а для ПНК с ПГ  $\sigma_r \approx \sigma|_{V \rightarrow 1} \approx 10^4 \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ . Однако при уменьшении  $V$  различие электропроводностей этих материалов возра-

стает и при  $V \sim 0,2$  с для ПНК с ИГ на 2–3 порядка большие, чем для ПНК с ИГ. Такое изменение соотношения между проводимостями двух видов ПНК не может быть объяснено при прочих равных условиях различием проводимости частиц графита.

Различие в форме частиц или способе их упаковки должно приводить к различию в эффективных сечениях проводящих цепочек, если прослойки полимера между проводящими графитовыми частицами играют роль изолятора. В этом случае должно выполняться соотношение

$$\sigma = f(V) \sigma_r, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — электропроводность ПНК,  $\sigma_r$  — электропроводность графитовых частиц,  $f(V)$  — коэффициент, зависящий от содержания графита в ПНК. Тогда магнетосопротивление ПНК  $\Delta\rho/\rho$  должно быть прямо пропорционально магнетосопротивлению графита  $[\Delta\rho/\rho]_r$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \approx \left[ \frac{\Delta\rho}{\rho} \right]_r \quad (2)$$

Однако для исследованных ПНК с ИГ и ПГ это соотношение не выполняется, причем при малых содержаниях ИГ в ПНК магнетосопротивление при низких температурах качественно отличается от магнетосопротивления графитовых частиц.

Поэтому можно предположить, что в процессы переноса носителей тока в ПНК вносят вклад и полимерные прослойки между частицами графита. Полипропилен является диэлектриком с шириной запрещенной зоны  $\sim 10$  эВ, и его электропроводность при комнатной температуре составляет  $\sim 10^{-15}$ – $10^{-17}$  Ом $^{-1}$ /см, т. е. на много порядков ниже, чем электропроводность ПНК с малым содержанием графита.

О свойствах полимерных прослоек между частицами наполнителя можно судить по характеру магнетосопротивления при гелиевых температурах для ПНК с ИГ при различном содержании наполнителя (рис. 1). Для образцов ПНК с  $V < 0,5$  магнетосопротивление отрицательно и слабо зависит от содержания наполнителя. У ПНК с  $V > 0,5$  магнетосопротивление положительно и убывает по величине с уменьшением содержания графита. Положительное магнетосопротивление этих образцов ( $V > 0,5$ ) является анизотропным и меняется в 3 раза при вращении образца в магнитном поле, что свидетельствует об их текстуированности, связанной с текстуированностью самих графитовых частиц и способом их укладки. В области  $V < 0,5$  отрицательное магнетосопротивление образцов ПНК является изотропным и, по-видимому, не связано с магнетосопротивлением графитовых частиц.

На рис. 2 приведена зависимость магнетосопротивления ПНК при температуре 4,2 К в магнитном поле 2,3 Тл (величина магнитного поля выбрана такой, при которой наблюдается минимум отрицательного магнетосопротивления) от содержания ИГ. Из этих данных следует, что изменение знака  $\Delta\rho/\rho$  происходит при  $V_{kp} \sim 0,4$ – $0,5$ , т. е. при этом значении  $V$ , вероятно, исчезают непосредственные контакты между частицами наполнителя и перенос носителей тока между ними происходит через полимерные прослойки.

При  $V \sim V_{kp}$  для ПНК с ИГ изменяется и характер температурной зависимости электропроводности. Электропроводность ПНК с ИГ уменьшается при понижении температуры. На рис. 3 представлены зависимости  $\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_{4,2K}}\right)$  от температуры для ПНК с малым содержанием ИГ ( $V < 0,5$ ).

Такой характер температурной зависимости электропроводности характерен для прыжковой проводимости [6] и описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{ -\left[ \frac{\varepsilon_a}{kT} \right]^n \right\}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_a$  — энергия активации прыжковой проводимости.

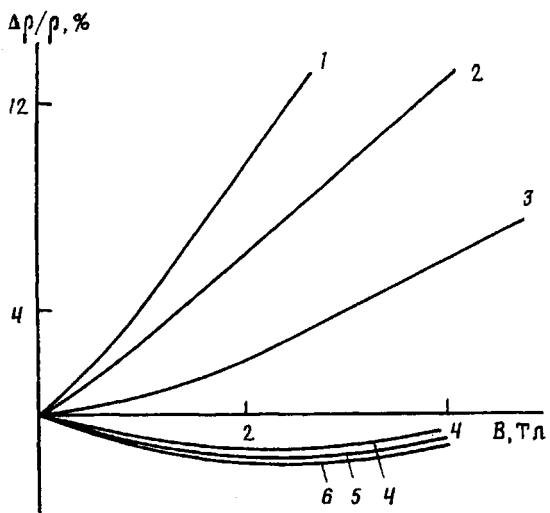


Рис. 1. Зависимости магнетосопротивления от индукции магнитного поля при температуре 4,2 К для образцов ПНК с ИГ с объемной долей графита 0,72 (1); 0,62 (2); 0,51 (3); 0,38 (4); 0,31 (5) и 0,27 (6)

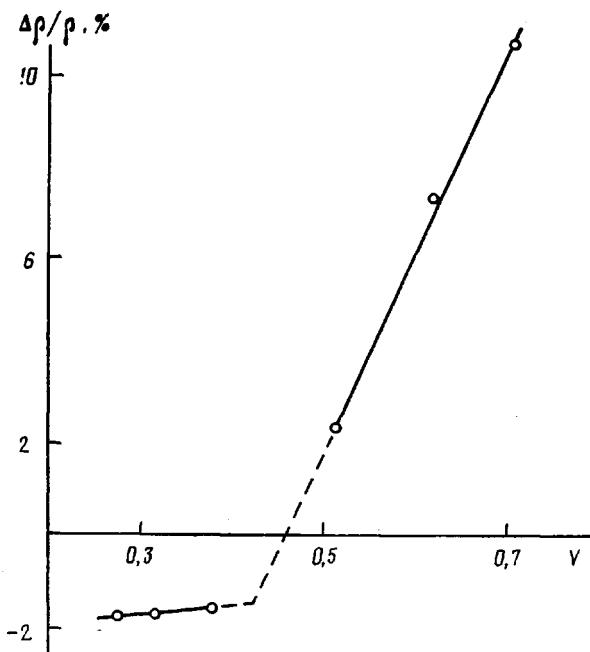


Рис. 2. Зависимость магнетосопротивления в магнитном поле  $B=2,3$  Тл при температуре 4,2 К для ПНК с ИГ от содержания графита

Величина  $\varepsilon_a$  уменьшается при увеличении содержания наполнителя и стремится к 0 при  $V \sim 0,4-0,5$ , т. е. при этом же значении  $V_{kp}$ , при котором происходит изменение знака магнетосопротивления. Зависимость  $\varepsilon_a$  от  $V$  для ПНК с ИГ приведена на рис. 4. Для образцов с  $V \sim 0,4$   $\varepsilon_a$  очень мала, следовательно сравнительно мала и средняя длина прыжков, т. е. малы расстояния между центрами локализации. Увеличение  $\varepsilon_a$  с уменьшением  $V$  позволяет предположить, что наполнитель изменяет структуру полимера на ограниченном расстоянии от поверхности графитовых частиц.

Температурные зависимости электропроводности ПНК с ПГ существенно отличаются от температурных зависимостей электропроводности

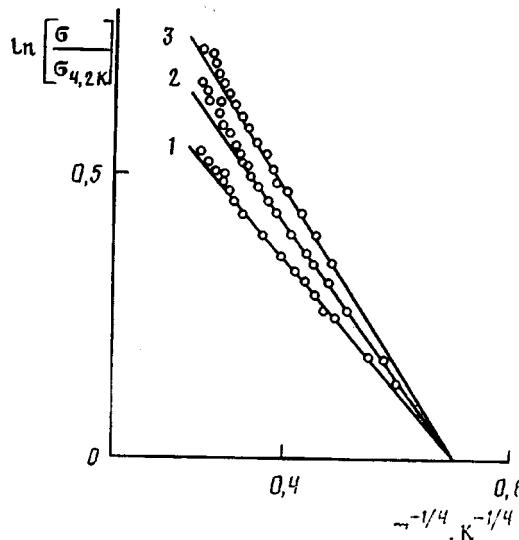


Рис. 3. Зависимость  $\ln [\sigma/\sigma_{4.2 \text{ К}}]$  от  $T^{-1/4}$  для образцов ПНК с ИГ. Объемная доля графита 0,08 (1); 0,31 (2) и 0,27 (3)

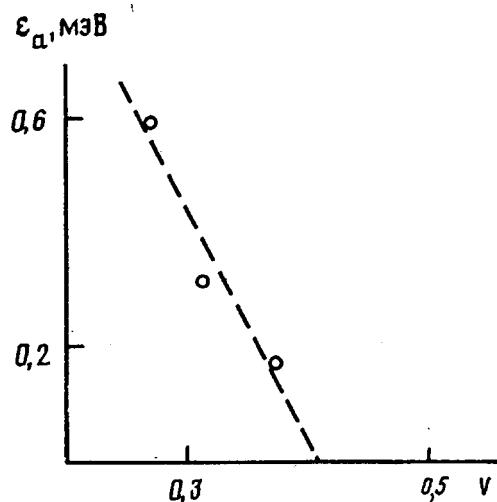


Рис. 4. Зависимость энергии активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_a$  для ПНК с ИГ от содержания графита

ПНК с ИГ. Следует обратить внимание на то, что при уменьшении содержания наполнителя в ПНК с ПГ изменяется характер этих зависимостей. Как видно из данных, представленных на рис. 5 для ПНК с ПГ при  $V=0,08$ , электропроводность уменьшается при повышении температуры в диапазоне 200–300 К. При малых концентрациях наполнителя число непосредственных электрических контактов между графитовыми частицами и проводящих цепочек макроскопических размеров из частиц ПГ невелико. Наоборот, с уменьшением содержания наполнителя должна увеличиваться доля полимерных прослоек и их вклад в электропроводность ПНК.

Поскольку различие рассматриваемых ПНК заключается в виде использованного наполнителя, то можно предположить, что именно структурные особенности двух типов графитовых частиц обусловливают различие в механизмах электропроводности полимерных прослоек. Частицы ПГ хорошо текстурированы и представляют собой пакеты графитовых плоскостей, края которых хорошо контактируют с полимером. В этом случае возможна инжекция носителей тока из графитовых частиц в полимерные прослойки под действием внешнего электрического поля. При температур-

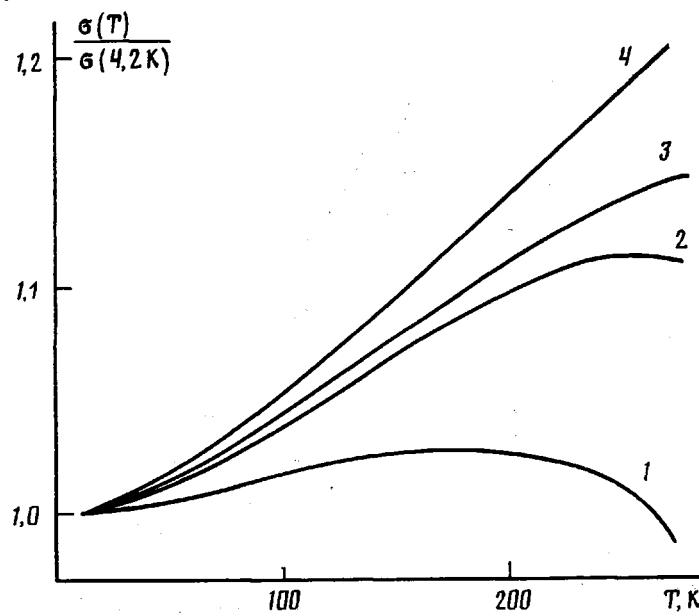


Рис. 5

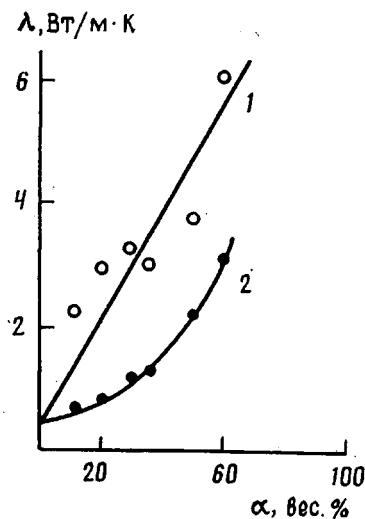


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости электропроводности от температуры для образцов ПНК с ПГ. Объемная доля графита 0,08 (1); 0,20 (2); 0,50 (3) и 0,62 (4)

Рис. 6. Зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  композитов ПНК-ИГ вдоль плоскости прессования (1) и по нормали к ней (2) от весового содержания графита  $\alpha$

рах  $\geq 200$  К из-за рассеяния инжектированных носителей на тепловых колебаниях электропроводность прослоек уменьшается, что и вызывает уменьшение проводимости прослоек при увеличении температуры для тех образцов, где вклад полимера в электропроводность ПНК существенен (малые значения  $V$ ). Частицы ИГ обладают менее совершенной структурой: пакеты графитовых плоскостей в них искажены особенно сильно на краях и контактирование полимера с краевыми атомами плоскостей существенно меньше, чем в случае частиц ПГ. В этом случае инъекция носителей тока в прослойки затруднена и электропроводность полимера определяется термически активированными носителями примесных центров. Эти центры, по-видимому, связаны с присутствием катализатора при синтезе ПНК [3]. Таким образом, различие в механизмах электропроводности полимерных прослоек в ПНК с ИГ и ПГ приводит и к различию электропроводностей самих ПНК при одинаковом содержании двух типов наполнителей.

Измерения магнетосопротивления позволили определить подвижность носителей  $\mu$  в композитах с ИГ и с ПГ. Так, при 4,2 К в композите с ИГ  $\mu$  изменяется от  $6,4 \cdot 10^{-2}$  до  $1,4 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при возрастании объемной доли графита от 0,33 до 0,54. Для композита с ПГ  $\mu$  несколько выше и изменяется от  $2 \cdot 10^3$  до  $4,1 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при возрастании  $V$  от 0,09 до 0,62. В обоих случаях зависимости  $\mu$  от концентрации графита линейны, что подтверждает тезис о том, что магнетосопротивление композита определяется частичами графита и в то же время свидетельствует о том, что роль полимерных прослоек в проводимости не столь значительна, как по данным измерения электропроводности.

Текстурированность материалов на основе природного и синтетического графита проявляется также в анизотропии тепло- и электропроводности и диамагнитной восприимчивости.

На рис. 6 приведены зависимости коэффициентов теплопроводности  $\lambda$  композиций ПП – ИГ, измеренных методом теплового потока в плоскости прессования ( $\lambda_{||}$ ) и перпендикулярно ей ( $\lambda_{\perp}$ ) от концентрации графита. Как видно, теплопроводность композиций существенно анизотропна ( $\lambda_{||}/\lambda_{\perp} \sim 3$ ).

Величина анизотропии электропроводности  $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$  составляет 12–19 для природного графита (весовая доля 0,25–0,70) и  $\sim 7$  для ИГ (весовая доля 0,35–0,60).

Для определения анизотропии диамагнитной восприимчивости ее измеряли методом Фарадея при двух направлениях магнитного поля относительно плоскости прессования: вдоль плоскости ( $\chi_{||}$ ) и по нормали к ней ( $\chi_{\perp}$ ). Из полученных данных определяли величину  $\sin^2 \theta$  — средний квадрат синуса угла разориентации нормалей к графитовым слоям относительно плоскости прессования. Для идеально плоской текстуры  $\sin^2 \theta = 0$ , для изотропного композита  $\sin^2 \theta = 0,67$ . Оказалось, что для композиции на основе ПГ  $\sin^2 \theta = 0,43$ , а для композиции с ИГ  $\sin^2 \theta = 0,57$ . Иными словами, графитовые слои в композиции с ПГ ориентированы преимущественно в плоскости прессования, тогда как для ИГ ориентация выражена гораздо слабее.

Следует отметить, что смысл анизотропии  $\sigma$  и  $\lambda$  несколько отличается от анизотропии  $\chi$ , так как в первом случае речь идет о большей вероятности образования проводящих цепочек в плоскости прессования по сравнению с нормальной к ней, а во втором — лишь об ориентации самих частиц графита (в этом случае анизотропия  $\chi$  может наблюдаться и при отсутствии контактов частиц графита между собой). Однако совокупность данных об анизотропии трех различных величин — теплозлектропроводности и диамагнитной восприимчивости указывает на то, что эти явления связаны между собой: плоские частицы природного графита ориентируются в плоскости образца, что облегчает образование цепочек из контактирующих частиц графита в этом направлении.

Текстурированность наполнителя в совокупности с повышенной адгезией полимера к наполнителю, обусловленной методом получения (полимеризационное наполнение), несомненно, оказывается на физико-механических свойствах композиций полипропилен — графит по сравнению с композициями, получаемыми механическим смешением. Одно из характерных свойств — независимость предела текучести и предела прочности при расщеплении от содержания графита вплоть до высоких (50–60 вес. %) степеней наполнения, что связано с прививкой полимера к наполнителю в процессе получения композиций. Более подробно физико-механические свойства данных композиций обсуждены в работе [4].

Таким образом, слоистая структура природного графита является одной из главных причин улучшенных характеристик полимеризационно наполненных композиций на основе этого типа графита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 507.
2. Spain I. L. // Chemistry and Physics of Carbon. 1973. V. 8. P. 1.

3. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
4. Ениколопов Н. С., Галашина Н. М., Недорезова П. М., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Филиппов П. Г., Дьячковский Ф. С., Гринев В. Г., Григоров Л. Н. А. с. 1240761 СССР // Б. И. 1986. № 24. С. 80.
5. Галашина Н. М., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Григоров Л. Н., Шклярова Е. И., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 43.
6. Мотт Н. Ф. Переходы металл – изолятор. М., 1979. С. 50.

Институт синтетических полимерных  
материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
20.09.90

A. S. Kotosonov, S. V. Kuvshinnikov, I. A. Chmutin,  
V. G. Shevchenko, A. T. Ponomarenko, N. S. Yenikolopyan

**ANISOTROPY OF PROPERTIES AND MECHANISM  
OF CONDUCTIVITY OF GRAPHITE-FILLED  
POLYPROPYLENE**

**S u m m a r y**

Electrical conductivity, lateral magnetoresistance, diamagnetic susceptibility and heat conductivity of polymerization-filled compositions with natural and synthetic graphite have been studied. All these parameters are anisotropic ones and are related with texturization of graphite particles in the course of composition formation. Degrees of particles orientation have been determined. Analysis of temperature dependences of electrical conductivity shows the difference in mechanisms of conductivity of compositions on the base of graphites of different structure related with the role of polymer layers between filler particles.