

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ: СТРУКТУРА, КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, АНИЗОТРОПИЯ¹ (Обзор)

© 1994 г. И. А. Чмутин, С. В. Летягин, В. Г. Шевченко, А. Т. Пономаренко

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 23.09.93 г.

Рассмотрены результаты исследований электропроводящих полимерных композитов и обсуждена связь между их структурой и электропроводностью. Проведен анализ моделей транспорта носителей тока в изотропных и анизотропных материалах. Приведены данные о современных методах получения композитов с различными электрическими характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

Задачей настоящего обзора является анализ опубликованных в литературе результатов, посвященных изучению структуры электропроводящих полимерных композитов (ЭПК) и установлению ее связи с электрическими свойствами таких материалов. Отличительной особенностью обзора является попытка связать структурные характеристики формируемых ЭПК (тип, форма, ориентация и распределение наполнителя) с факторами, определяющими конечные электрические свойства ЭПК, такими как контактное сопротивление между частицами и характер их взаимодействия с полимерной средой, а также с условиями приготовления как исходных смесей, так и конечных материалов. При этом основное внимание уделено систематизации представлений о формировании проводящих цепочек и механизмах переноса носителей тока от одной частицы к другой.

Рассмотренный материал может послужить основой для целенаправленного выбора технологий формирования полимерных композитов с требуемым уровнем электропроводности, а также обладающих уникальными свойствами в электрических, магнитных, механических, тепловых и других полях. Такие композиты и структуры, создаваемые с их применением, в последнее время называют "умными" (smart) или "очень умными" (very smart) [1, 2].

Необходимо отметить, что научные основы физикохимии электропроводящих композитных полимерных материалов заложены в трудах многих зарубежных и отечественных ученых. В нашей стране это направление связано с именами А.А. Берлина, Я.М. Паушкина, В.Е. Гуля, Б.И. Сажина, Н.С. Ениколопова и их школ. Важную роль

в расширении и углублении исследований сыграло выполнение фундаментальных и технологических работ по научной программе "Электроника органических материалов", а также в последние годы по проектам Министерства науки РФ, общее научное руководство которыми осуществлял академик Н.С. Ениколопов. Следует подчеркнуть, что среди исследований в области электрофизического материаловедения видное место занимают работы Н.С. Ениколопова по изучению транспортных процессов в полимерных материалах, созданию гаммы новых композитов с комплексом электрических и магнитных свойств и их применению в различных областях науки и техники, о чем свидетельствуют многочисленные публикации, приведенные в настоящем обзоре.

СТРУКТУРЫ ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ И МОДЕЛИ ДЛЯ ИХ ОПИСАНИЯ

Факторы, влияющие на электропроводность композитов

Ежегодно в научной литературе публикуется большое количество работ, в которых уточняется влияние различных факторов на электропроводность композиционных материалов σ_c . В частности, многими исследованиями подтверждено, что σ_c зависит от типа наполнителя [3] и его концентрации [3 - 6], от формы частиц [7], их способности к структурированию [4] и физико-химического состояния поверхности, от типа полимера [8] и его физического состояния [9], от способа и технологических параметров изготовления и переработки материала [10], а также от внешних факторов – частоты электромагнитного поля [11], температуры [12], давления [13], воздействия электрического и магнитного полей при изготовлении композита [14]. Однако ввиду многообразия исследуемых систем и условий формирования ЭПК затруднено проведение сопоставительного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18659).

анализа опубликованных в литературе результатов. Для понимания зависимости σ_c от указанных выше факторов представляется целесообразным выделение следующих трех групп первичных характеристик композиционных материалов (КМ).

1. Форма и размер частиц наполнителя, его содержание в материале v_f и собственная электропроводность σ_f .
2. Распределение частиц наполнителя в объеме композита, их ориентация (в случае анизометрических частиц).
3. Контактное сопротивление между частицами наполнителя.

Указанные характеристики оказывают различное влияние на электрические свойства ЭПК. Одним из самых существенных параметров, определяющих основные свойства КМ, является степень наполнения. Так, при изменении v_f в пределах от 0 до 1 σ_c возрастает от электропроводности матрицы σ_m до σ_f , что обычно составляет около 20 порядков. Увеличение σ_c происходит немонотонно: наиболее резкое ее изменение наблюдается, как правило, в узкой области v_f , что позволяет говорить о переходе диэлектрик–металл при концентрации наполнителя, называемой порогом протекания v_f^* . В некоторых работах [15] вводится понятие оптического порога протекания v_f^0 – еще одной особой точки на кривой зависимости $\sigma_c - v_f$. Этот порог лежит выше, чем v_f^* и отделяет ЭПК, σ_c которых зависит от частоты электромагнитного поля, от композитов, σ_c которых не зависит от частоты поля по крайней мере до 10^9 ГГц [16].

Исходя из этих представлений, v_f^0 может служить естественной границей между композитами, которые в дальнейшем будем называть низконаполненными ($v_f < v_f^0$) и высоконаполненными КМ ($v_f > v_f^0$). Следует отметить, что при низких v_f частицы наполнителя имеют большое количество степеней свободы и могут быть размещены в объеме композита большим числом способов. Поэтому σ_c низконаполненных ЭПК определяется в основном распределением и ориентацией наполнителя. В высоконаполненных ЭПК σ_c приближается к σ_f и разность между σ_f и σ_c определяется в большей степени контактным сопротивлением между частицами наполнителя.

Электропроводящие полимерные композиты с низким содержанием наполнителя

Низконаполненным электропроводящим КМ в литературе уделено очень большое внимание. Это связано с несколькими причинами. Одна из них состоит в том, что, как отмечено выше, в та-

ких материалах велико число возможных способов распределения наполнителя и поэтому при изменениях технологии формования получают ЭПК с различной структурой.

По характеру распределения частиц наполнителя в полимерной матрице композиты можно разделить на матричные, статистические и структурированные [4, 17]. Большинство авторов к матричным относят КМ, частицы наполнителя в которых располагаются в узлах регулярной решетки, а к статистическим – те, в которых наполнитель распределен хаотично. К структурированным относят композиты, в которых наполнитель образует цепочечные, плоские или объемные структуры.

Наиболее подробно изучены ЭПК со статистическим распределением наполнителя. Для описания их свойств используют модель эффективной среды, теорию протекания, вероятностные методы и термодинамические модели.

Приближение эффективной среды [18, 19] является аналитическим методом расчета, использующим принцип самосогласования. При расчете поля внутри элемента композиционного материала принимают допущение, что этот элемент окружен “эффективной” средой, проводимость которой тождественна искомой эффективной проводимости КМ. Усредняя по всему образцу рассчитанное при таких предположениях поле, его приравнивают заданному макроскопическому полю и получают уравнения для определения эффективной проводимости. В работе [19] получено выражение для вычисления электропроводности бикомпонентного КМ

$$v_f \frac{3(\sigma_f - \sigma_c)}{2\sigma_c + \sigma_f} + (1 - v_f) \frac{3(\sigma_m - \sigma_c)}{2\sigma_c + \sigma_m} = 0.$$

Теория протекания [20] является наиболее общим подходом к описанию процессов переноса в неупорядоченных системах. С ее помощью рассматривают вероятности образования кластеров из касающихся друг друга частиц и предсказывают как величины порогов протекания, так и электрические свойства композитов. Протеканию электрического тока в ЭПК наиболее адекватна переколяционная задача, сформулированная для непрерывной среды. Согласно этой задаче, каждой точке пространства с вероятностью $p = v_f$ отвечает проводимость $\sigma = \sigma_f$ и с вероятностью $(1 - p)$ – проводимость $\sigma = \sigma_m$. Порог протекания в этом случае равен минимальной доле пространства v_f^* , занятой проводящими областями, при которой система еще является проводящей. Таким образом, при критическом значении вероятности $p = v_f^*$ в системе наблюдается переход металл–диэлектрик. При малых p все проводящие элементы содержатся в кластерах конечного размера, изолированных друг от друга. По мере

увеличения p средний размер кластеров возрастает и при $v_f = v_f^*$ в бесконечной системе впервые возникает сквозной канал проводимости, называемый бесконечным кластером. И, наконец, при высоких p изолированными друг от друга будут непроводящие области [17].

В рамках теории протекания получены следующие выражения для σ_c [15]:

$$\begin{aligned}\sigma_c &\sim \sigma_f(v_f - v_f^*)^t \text{ при } v_f > v_f^* \\ \sigma_c &\sim \sigma_f(\sigma_m/\sigma_f)^s \text{ при } v_f = v_f^* \\ \sigma_c &\sim \sigma_m(v_f^* - v_f)^q \text{ при } v_f < v_f^*.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь показатели степени t , s и q – критические индексы теории протекания. Зависимости (1) приведены на рис. 1.

Для трехмерных композитов теория протекания дает такие значения порога и критических индексов: $v_f^* = 0.17$ (для сферических частиц наполнителя), $t = 1.6 - 1.9$, $s = 0.62$, $q = 1$ [15]. В некоторых работах отмечено отклонение v_f^* от теоретического значения [4, 5, 21 - 23].

Ряд авторов для расчета вероятности образования, а также количества проводящих каналов из контактирующих частиц наполнителя применяют теорию вероятности. В работе [24] с использованием методики, аналогичной применяемой для расчета давления в кинетической теории газов, получено уравнение для вероятности образования проводящего канала в композите со статистическим распределением сферических частиц наполнителя

$$P = (v_f)^{(v_f-2)}.$$

Предполагают, что электропроводность композита связана с величиной P соотношением

$$\sigma_c = \sigma_f v_f P c^2,$$

где c^2 – площадь поперечного сечения цепочек наполнителя, соединяющих две противоположные грани образца, которую можно найти из уравнения $v_f = 3c^2 - 2c^3$. Очевидно, что указанная модель применима только при концентрациях наполнителя выше критической и не дает возможности вычислять v_f^* .

В рассмотренных моделях предполагается полная хаотичность распределения наполнителя и не учитывается взаимодействие между частицами наполнителя и полимером. Очевидно, что такой подход применим только в тех случаях, когда частицы наполнителя слабо взаимодействуют друг с другом и с полимером, а способ изготовления КМ обеспечивает случайное распределение наполнителя. Для большинства исследуемых материалов данные условия не выполняются, поэтому часто нет оснований ожидать совпадения экспериментальных результатов с теорией.

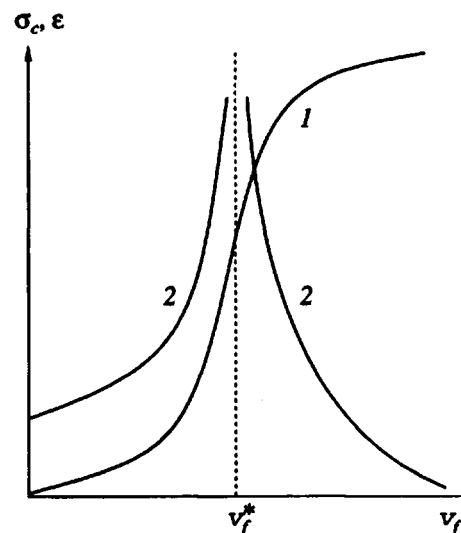


Рис. 1. Зависимости электропроводности (1) и диэлектрической проницаемости КМ (2) от объемной доли наполнителя, полученные в рамках теории протекания.

В последнее время опубликованы работы, в которых сделаны попытки учесть взаимодействие на границе между индивидуальной частицей наполнителя и полимерной средой. Рассматриваемые в этих работах термодинамические модели основаны на расчете наиболее энергетически выгодных состояний системы полимер–наполнитель [25]. При этом определяют v_f^* , который, как правило, не совпадает по величине с v_f , предсказанным теорией протекания и моделью эффективной среды. Модель, предложенная в работах [26, 27], основана на определении полной межфазной свободной энергии g^* смеси полимера и наполнителя. Показано, что другими параметрами, влияющими на процесс образования цепочечных структур, являются вязкость расплава полимера и диаметр частиц наполнителя. На основании собственных экспериментальных данных авторы работ [26, 27] приходят к выводу о том, что уменьшение размера частиц наполнителя увеличивает вероятность образования цепочечных структур, а рост вязкости повышает время, в течение которого эти структуры образуются. Окончательное уравнение для расчета порога протекания имеет вид

$$\frac{1 - v_f^*}{v_f^*} = \frac{3}{g^* d} \left[(\gamma_f + \gamma_m - 2\sqrt{\gamma_m \gamma_f}) \times \right. \\ \left. \times \left(1 - \exp \left(-\frac{ct}{\eta} \right) \right) + K_0 \exp \left(-\frac{ct}{\eta} \right) \right].$$

Здесь γ_f и γ_m – поверхностное натяжение частиц наполнителя и матрицы; η – вязкость полимерной

матрицы, соответствующая условиям в процессе изготовления композита; d – диаметр частиц наполнителя; t – время смешения двух компонентов; K_0 – межфазная свободная энергия в момент начала смешения (ее величина определяется экспериментально); c – константа скорости изменения g^* , также определяемая экспериментально.

В модели Весслинга [28, 29] процесс образования цепочечных структур рассматривают на основе неравновесной термодинамики. Предполагается, что наполнитель в расплаве полимера располагается неравномерно, и как агломераты, так и отдельные частицы наполнителя окружены слоями полимера. В результате миграции частиц полимерные слои разрушаются, образуется электрический контакт между частицами или агломератами, вследствие чего формируется трехмерный проводящий каркас из цепочечных структур. Показано, что минимально необходимое для этого количество наполнителя задается выражением

$$v_f^* = \frac{0.64(1-c)\Phi_0}{\Phi_e} \left[\frac{x}{(\sqrt{\gamma_f} + \sqrt{\gamma_m})^2} + y \right],$$

где $(1-c)$ – объемная доля аморфной части в полимерной матрице при комнатной температуре; x – величина, зависящая от молекулярной массы полимера; y – константа; Φ_e/Φ_0 – коэффициент, учитывающий наличие адсорбированных слоев полимера на поверхности частиц.

Для структурированных ЭПК характер проводимости и вид зависимости $\sigma_c - v_f$ качественно не отличаются от аналогичных зависимостей для статистических систем, однако v_f^* смещается в сторону меньших концентраций [5]. Структурирование может быть обусловлено взаимодействием матрицы и наполнителя, либо осуществляться принудительным образом, например под действием электрического или магнитного полей.

В работе [30] предложена следующая зависимость для электропроводности цепочечной системы, состоящей из частиц высокоструктурного технического углерода:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_f}{d(3/2v_f d - 1/2)}.$$

Здесь d – плотность технического углерода в плотноупакованном состоянии, а σ_f – электропроводность плотноупакованной кубической решетки из частиц наполнителя. Сравнение теоретических кривых, построенных на основании этого уравнения, с экспериментальными зависимостями $\sigma_c - v_f$ для натурального каучука с сажей типа ПМ-100В показало, что они совпадают лишь в области высоких степеней наполнения. При меньшей концентрации наполнителя экспериментальные значения σ_c значительно ниже теоретических.

Модель структурированного КМ, в которой проводящие частицы распределены в пространстве между гранулами полимера, рассмотрена Малиарисом и Тернером [31]. Авторы рассчитали и измерили σ_c материала, получаемого прессованием гранул полимера, покрытых частицами наполнителя. Опыты показали, что при прессовании не происходит значительного перемещения металлических частиц, а наблюдается только некоторая деформация гранул. Авторы модели предположили, что первое заметное увеличение электропроводности наблюдается при содержании наполнителя v_{f1} , при котором на поверхности гранул образуются непрерывные цепочки металлических частиц. По мере дальнейшего роста содержания наполнителя происходит резкое увеличение σ_c , и при содержании наполнителя v_{f2} завершается образование двойного слоя, образующегося при соединении слоев частиц, покрывающих соседние гранулы. Тогда увеличение σ_c практически прекращается. В работе получено выражение для v_{f1} и v_{f2}

$$v_{f1} = \frac{1}{2} p_c v_{f2} = \frac{1}{2} p_c \left(1 + \frac{\Phi r_m}{4r_f} \right)^{-1},$$

$$v_{f2} = \left(1 + \frac{\Phi r_m}{4r_f} \right)^{-1}.$$

Здесь r_m и r_f – радиусы частиц полимера и наполнителя соответственно; Φ – фактор, зависящий от характера упаковки частиц наполнителя и имеющий следующие значения для различных плоскостных решеток: $\Phi = 1.110$ для гексагональной, $\Phi = 1.27$ для квадратной, $\Phi = 1.375$ для треугольной.

Авторы ряда моделей делают попытки ориентироваться на конкретную структуру композита, полученную в результате микроскопических исследований (структурно-ориентированные модели). Для количественного подхода к этой проблеме необходимо найти критерий описания пространственного распределения частиц в композите. В работе [32] в качестве такого критерия предложено рассматривать функцию распределения частиц по агломератам. Под агломератом в этом случае понимают совокупность частиц наполнителя, находящихся друг от друга на расстоянии менее некоторого выбранного r_0 . Недостаток такого подхода состоит в произвольности выбора значения r_0 .

Нильсен [33] предложил модель проводимости ЭПК на основе полимеров и порошков металлов. Для расчета необходимо иметь данные о координационном числе частиц наполнителя в конкрет-

ном КМ. Выражение для электропроводности имеет вид

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{1 + AB v_f}{1 - B\Psi v_f},$$

где $B = \frac{\sigma_f/\sigma_m - 1}{\sigma_f/\sigma_m + A}$, $\Psi \approx 1 + \left(\frac{1 - P_f}{P_f^2}\right)$, P_f – координатное число для частиц наполнителя, A – параметр, зависящий от l/d и упаковки частиц наполнителя.

В работе [34] величиной, получаемой из анализа структуры композита, является так называемый фактор длины цепочки λ_i . Индекс i принимает значения, равные 1, 2, 3 и описывает направления в прямоугольной системе координат. Точная процедура расчета λ_i описана в работе [35], а уравнение для электропроводности композита записывается как

$$\sigma_i = v_m \sigma_m + v_f \sigma_f - \frac{\lambda_i v_m v_f (\sigma_f - \sigma_m)^2}{v_{m,i} \sigma_m + v_{f,i} \sigma_f},$$

где $v_{m,i} = (1 - \lambda_i)v_m + \lambda_i v_f$; $v_{f,i} = \lambda_i v_m + (1 - \lambda_i)v_f$; $v_{m,i} + v_{f,i} = 1$; σ_i – электропроводности композита в различных направлениях.

В научной литературе, относящейся к описанию свойств ЭПК, подчеркивается, что v_f^* зависит от формы частиц наполнителя. Для вытянутых частиц [36 - 38] и частиц чешуйчатой формы [39, 40] порог протекания ниже, чем для частиц сферической формы. Это связывают с тем, что данные частицы могут иметь большее число контактов с соседями для формирования проводящих цепочек, вероятность образования которых становится выше [36]. В работе [37] получена теоретическая зависимость электропроводности композита с хаотично ориентированными короткими проводящими волокнами от таких параметров как содержание, длина, диаметр, электропроводность волокон, контактное сопротивление между ними и деформация композита. Теория основана на расчете вероятности образования контакта между волокнами и числа сквозных проводящих каналов. Показано, что с увеличением длины волокон электропроводность композита возрастает, а критическая концентрация падает. При использовании контактного сопротивления между волокнами в качестве подгоночного параметра получено хорошее соответствие теоретических результатов с экспериментом для композитов с углеродными волокнами.

Это положение подтверждено экспериментально также в работах [7, 41]. Так, для ЭПК с волокнами, для которых отношение длины l к диаметру d составляет 110, порог протекания оказался равен 0.03 [41] вместо 0.17 для сферических частиц.

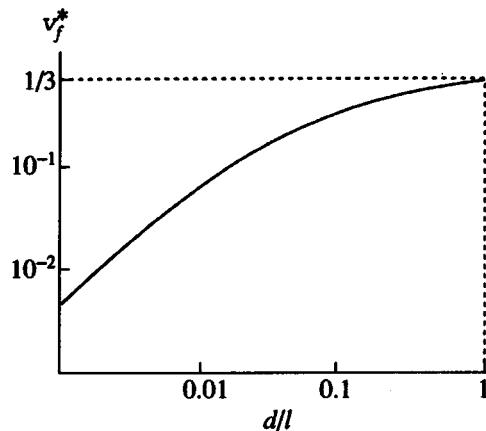


Рис. 2. Теоретическая зависимость порога протекания от характеристического отношения d/l анизометрических частиц [45].

Ряд авторов делают попытку определить зависимость v_f^* от l/d . Методом численного моделирования показано [42], что для трехмерных систем порог пропорционален d/l . В работах [43, 44] аналитически доказано, что справедлива следующая оценка: $C_1(d/l) < v_f^* < C_2(d/l)$.

Использование теории эффективной среды в ее традиционном виде для описания композитов с вытянутыми включениями сопряжено с большими трудностями, поэтому предложено ее обобщение, основанное на представлениях о локальной анизотропии таких композитов [45]. Оказалось, что в пределе $d/l \ll 1$ порог протекания пропорционален d/l . Зависимость v_f^* от d/l приведена на рис. 2.

Пороги протекания, полученные для реальных ЭПК, не всегда находятся в соответствии с теоретически предсказанными. Так, для рассматриваемых в работе [46] КМ с волокнами порог протекания пропорционален не l/d , а $(l/d)^2$. В работе [47] для волокон, имеющих одинаковое отношение l/d , но введенных в разные полимеры, получены различные значения v_f^* . При необходимости специальные методы позволяют увеличить порог протекания [48].

Резюмируя изложенное выше, отметим, что чисто перколяционные и вероятностные методы позволяют описывать свойства лишь ограниченного числа ЭПК. Более перспективными представляются термодинамические модели, особенно если бы удалось дополнить их кинетическими расчетами и определить скорость достижения равновесного состояния системы наполнитель–связующее. Возможности существующей в настоящее время аппаратуры не позволяют широко применять структурно-ориентированные модели. Однако по мере совершенствования тех-

нических средств, информативность и достоверность этих моделей, по-видимому, будут возрастать.

Роль контактного сопротивления в электропроводящих композитах с высоким содержанием наполнителя

Электрические свойства композитов с высокими v_f в большей степени определяются контактным сопротивлением R_c между частицами наполнителя, чем их распределением. Однако, к сожалению, в литературе практически отсутствуют данные о величинах R_c в реальных ЭПК. Такое положение связано с большими трудностями, возникающими при попытке экспериментального определения R_c . Преодолеть эти трудности, по-видимому, возможно либо за счет использования принципиально новых методик, либо за счет привлечения новых подходов. Так, в работе [49] показано, что благодаря использованию коэффициента реализации электропроводности наполнителя удается оценить R_c в углепластиках на основе гидратцеллюозных углеродных волокон с различными температурами термообработки и фенолформальдегидного связующего. Контактное сопротивление оказалось по порядку величины равным 10^4 Ом.

Необходимо отметить, что отсутствие данных о значениях R_c в реальных КМ является серьезным препятствием для понимания механизма переноса в них носителей электрических зарядов и создания моделей, описывающих электрические свойства таких материалов.

До последнего времени для расчета R_c в композитах с высокими v_f использовали классическую теорию контакта, в которой понятие "электрический контакт" означает механическое соединение двух проводников, позволяющее проводить ток. Линии тока в месте контакта становятся не-параллельными и как бы стягиваются к контактному пятну [4], что и является причиной возникновения переходного сопротивления [50]

$$R_c = \frac{1}{2a\sigma_f}$$

(a – радиус контактного пятна).

Предположение о том, что наряду с "сопротивлением стягивания" существенную роль играет сопротивление микровыступов на контактирующих поверхностях позволяет получить уравнение для контактного сопротивления, которое лучше соответствует экспериментальным данным [51]

$$R_c = \frac{0.15 \sqrt{\pi r E^{1/2} h^{1/6}}}{\sigma (\sqrt{2r - h_m} - \sqrt{h_m}) \sqrt{(1 - \mu^2)} N}$$

где h_m – максимальное значение высоты выступов, E – модуль Юнга, μ – коэффициент Пуассона, r – радиусы закруглений выступов, N – контактное усилие.

В работах [52, 53] показано, что в наполненных металлическими порошками kleях на основе термореактивных смол с высокими v_f протекание тока осуществляется за счет непосредственных контактов между проводящими частицами. Эти расчеты основаны на представлениях классической теории контактов и предположении, что при усадке связующего частицы наполнителя притягиваются друг к другу, выталкивая связующее из зазора между ними до образования непосредственного контакта. Полученные теоретические значения σ_c хорошо согласуются с экспериментальными величинами для kleев на основе благородных металлов. Показано, что при усадке связующего между частицами возникают напряжения, достаточные для разрушения оксидных пленок, в результате чего появляется возможность изготавливать проводящие kleи даже на основе дисперсий неблагородных металлов (никель, медь).

Однако в последнее время появляются все новые данные, которые подтверждают возможность переноса носителей зарядов не только за счет непосредственного контакта, но и через тонкие полимерные пленки, разделяющие частицы наполнителя. Под контактным сопротивлением при этом следует понимать сопротивление между такими частицами.

В работе [54] исследовали транспортные процессы в ЭПК на основе сажи и ПВХ. Показано, что при низких температурах перенос носителей зарядов в таких композитах осуществляется за счет туннелирования, модулированного температурно-активационными флуктуациями. Этот механизм обеспечивает температурную зависимость электропроводности $\lg \sigma_c \sim (-T_1/(T + T_0))$, в которой T_1 и T_0 – константы, характерные для некоторых типов саженаполненных ЭПК.

Экспериментальные исследования прохождения тока через тонкопленочную систему металл–диэлектрик–металл показывают, что при малой толщине диэлектрических слоев ($d < 500$ нм) и сравнительно малых температурах ток в системе обусловлен в основном туннельным эффектом [55].

Наличие туннельного переноса в полимерных композитах, в которых частицы наполнителя разделены тонкими полимерными прослойками, показано также во многих других работах и не вызывает сомнений. Однако имеются данные о возможности переноса носителей зарядов в ЭПК и через более толстые пленки. В работах [56, 57] исследовали композиты на основе термопластичных матриц и волокон из нержавеющей стали. На основе полученных экспериментальных данных авторы делают вывод о том, что протекание тока не связано ни с контактами между волокнами, ни с туннелированием. Исследование модельной Т-образной системы из двух волокон показало [58, 59], что электропроводность полимера между волокнами по крайней мере на 5 порядков

выше, чем электропроводность блочного полимера.

Причина более высокой проводимости прослоек полимера в настоящее время до конца не выяснена, однако анализ литературных источников позволяет предложить возможные объяснения этого явления. Прежде всего следует обратить внимание на работы, в которых сообщается о том, что при определенных условиях полимеры могут резко изменять свои свойства. Так, в работах [60, 61] экспериментально показано, что возможен переход в высокопроводящее состояние полимерных пленок толщиной 2 - 30 мкм приложении внешнего давления выше некоторого порогового $P_{\text{пор}}$. Авторы объяснили это явление стимулированной давлением инжекцией носителей тока из проводников в полимерный диэлектрик [62]. В работе [63] изучали возможность достижения внутренних напряжений выше $P_{\text{пор}}$ в полимеризационно наполненных композитах на основе ПП и графита. Показано, что в зазорах между частицами графита (~1 мкм) могут возникать внутренние напряжения выше $P_{\text{пор}}$ (равного для ПП 2×10^3 МПа). Таким образом, стимулированная давлением инжекция носителей из проводника в диэлектрик является одним из возможных механизмов протекания тока через диэлектрические пленки в некоторых ЭПК.

Для объяснения аномально высокой электропроводности полимеризационно наполненных композитов на основе ПП и графита предложен еще один механизм. Авторы считают, что высокая σ_c достигается за счет протекания тока через достаточно толстые (~1 мкм) полимерные пленки [64 - 66], разделяющие частички графита. Для подтверждения этого факта при помощи микрозондовой методики изучали пленки окисленного ПП толщиной около 1 мкм. В результате установлено, что в некоторых точках при определенных условиях действительно наблюдается высокая проводимость [67, 68]. Сделана попытка объяснить этот эффект наличием в высокоэластичных полярных средах так называемых гигантских поляронов или суперполяронов, способных проводить электрический ток. Показана термодинамическая выгодность существования суперполяронов [69, 70], однако отсутствуют кинетические расчеты скорости их образования. Кроме того, наблюдается нестабильность электропроводящих свойств тонких полимерных пленок, которую авторы объясняют воздействием тепловых флуктуаций на суперполяроны [71]. Поэтому пока нельзя считать доказанной ответственность образовавшихся суперполяронов за аномально высокую проводимость в полимеризационно наполненных композитах.

В заключение следует отметить, что формирование ЭПК с высокими v_f , как правило, имеет целью достижение высоких значений σ_c , сравнимых с σ_f . Лимитирующим фактором при этом является

R_c , поэтому столь актуально изучение механизма переноса электрических зарядов в ЭПК, определяющего величину R_c . Большинство работ, касающихся данной проблемы, опубликовано недавно, в связи с чем в будущем возможны трансформации изложенных выше концепций, подтверждение или модификация предложенных механизмов. Тем не менее накопление все новых экспериментальных данных, которые не удается объяснить в рамках классических представлений, заставляет вести поиск новых подходов, и одна из таких попыток сделана в настоящем обзоре.

АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТОВ

Большинство работ, посвященных анализу электропроводности композитов исходит из случайных распределения и ориентации частиц проводящей фазы в диэлектрической матрице, что делает материал полностью изотропным даже в случае анизометрических частиц, например волокон, или частиц, собственная проводимость которых анизотропна. Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные, проводимость ЭПК практически всегда в той или иной степени анизотропна даже в случае сферических частиц наполнителя. Обсуждению этой проблемы посвящено гораздо меньшее количество работ, затрагивающих теоретические и практические аспекты проблемы анизотропии электрических свойств композиционных материалов [72].

Макроскопическая электропроводность композита может быть анизотропна в двух случаях [7], когда: 1) существует преимущественная ориентация частиц наполнителя, имеющих изотропную электропроводность и вытянутую форму; 2) существует преимущественная ориентация частиц наполнителя, имеющих сферическую форму и анизотропную электропроводность.

Теоретическое рассмотрение такого рода систем проводили с использованием как теории протекания [73, 74], так и модели эффективной среды [75]. В рамках теории протекания исследовали различные решеточные модели. При этом рассматривали два варианта: а) связи с различной ориентацией имеют одинаковое сопротивление, но различную вероятность образования связей p [73, 74]. Показано, что электропроводность системы будет анизотропна при всех p выше порога протекания; б) все связи имеют одинаковую вероятность p , но их электропроводность зависит от направления связи [74]. Тогда проводимость системы анизотропна для всех p , кроме области вблизи порога протекания, где σ_c изотропна. Шкловским [76] получено следующее выражение для коэффициента анизотропии $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$:

$$(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}) - 1 \sim (p - p_c)^{\lambda},$$

где λ – новый критический индекс.

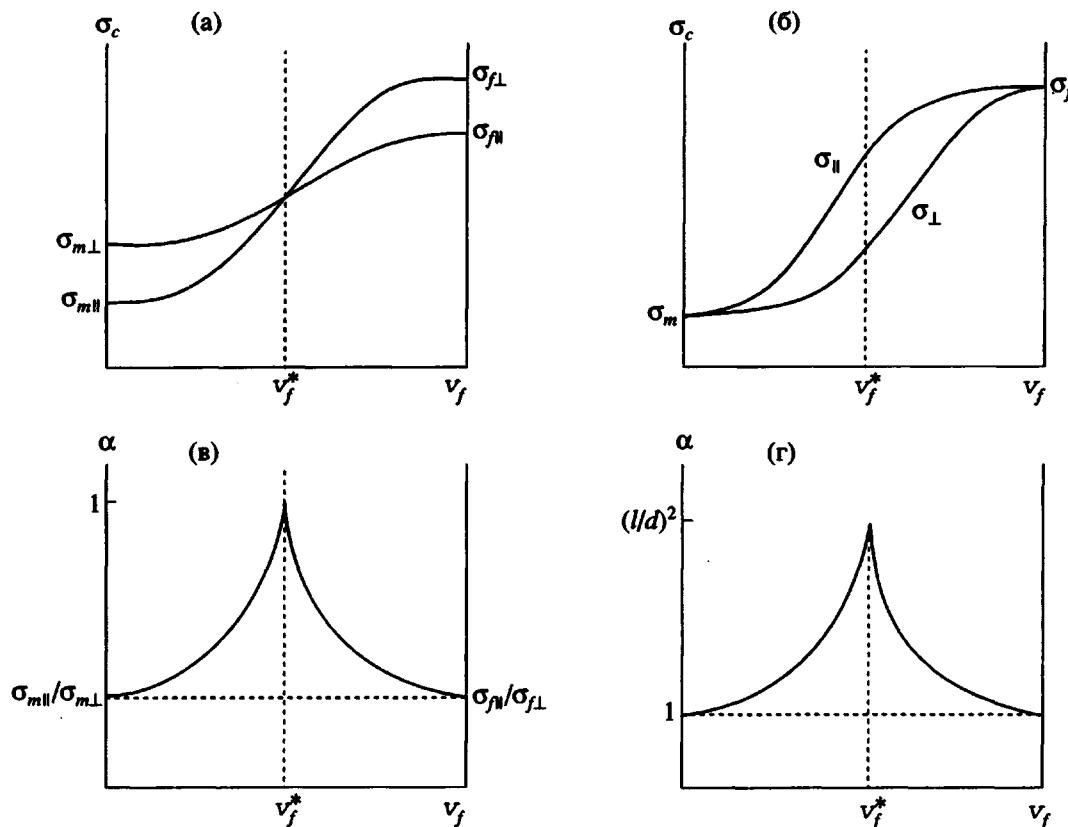


Рис. 3. Концентрационные зависимости σ_c (а, б) и $\alpha = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ (в, г) для композита, представляющего собой анизотропные сферы в анизотропной матрице (а, в) и удлиненные изотропные частицы в изотропной матрице (б, г).

В работе [76] рассмотрены электрические свойства композитов с анизотропными сферами (случай 2) и изотропными вытянутыми частицами (случай 1) и показано, что один из них можно свести ко второму с помощью преобразования координат, которое переводит сферу в эллипсоид того же объема. Если σ_{\parallel} и σ_{\perp} – макроскопические электропроводности вдоль осей z и x для системы вытянутых вдоль оси z эллипсоидов, а σ'_{\parallel} и σ'_{\perp} – макроскопические электропроводности системы анизотропных сфер вдоль и поперек оси z' , то макроскопические электропроводности связаны соотношениями

$$\sigma_{\parallel} = (l/d)^{4/3} \sigma'_{\parallel}$$

$$\sigma_{\perp} = (d/l)^{2/3} \sigma'_{\perp}$$

(l – длина эллипсоида, d – его диаметр).

В этой же работе показано, что композит с анизотропными сферами можно моделировать с помощью решеточной задачи связей (б), а композит с изотропными вытянутыми частицами – задачей связей (а). Следовательно, коэффициент анизотропии электропроводности композитов с

анизотропными сферами падает с ростом содержания наполнителя следующим образом:

$$(\sigma'_{\parallel}/\sigma'_{\perp}) - 1 \sim (v_f - v_f^*)^{\lambda}.$$

Коэффициент анизотропии электропроводности композитов с вытянутыми изотропными включениями на пороге протекания равен

$$\alpha = \sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = (l/d)^2.$$

Причем, согласно работе [77], выше порога протекания его значения подчиняются уравнению

$$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = (l/d)^2 [1 + A(v_f - v_f^*)^{\lambda}],$$

где A – константа.

Следует отметить, что порог протекания одинаков для σ_{\parallel} и σ_{\perp} . Это относится как к случаю 1, так и к случаю 2. Общий вид зависимостей макроскопической электропроводности и коэффициента анизотропии от содержания наполнителя для обоих случаев приведен на рис. 3.

В ряде работ определяли электропроводность системы с наполнителем вытянутой формы [7, 78, 79]. Для двумерной перколоционной системы показано, что пороги протекания, измеренные в двух взаимно перпендикулярных направлениях равны, а критический индекс t зависит от l/d [78]. В работе [79] исследовали трехмерный композит

на основе сажи и ПВХ. Линейные агрегаты сажи ориентировали при течении вязкой смеси до ее отверждения. Показано, что α возрастает как при увеличении ориентации сажевых цепочек, так и при уменьшении содержания сажи. Однако недостаточная информация о форме агрегатов сажи препятствует более детальному сравнению экспериментальных данных с теоретическими зависимостями.

Исследования электропроводности композитов с углеродными волокнами ($l/d = 125$) показали [7], что пороги протекания при измерениях вдоль направления ориентации волокон и в перпендикулярном направлении равны и составляют 0.016. При этом обнаружено хорошее соответствие экспериментальных результатов с расчетными значениями. Оказалось, что электропроводность анизотропна вблизи порога и быстро становится изотропной вне его (уже при $v_f = 0.022$). Для сравнения были изготовлены композиты с хаотической ориентацией волокон. Электропроводность этих композитов изотропна, что согласуется с теоретическими представлениями, а порог протекания совпадает с порогом для ориентированных волокон. Это противоречит теоретическим результатам, но может быть объяснено как взаимодействием между волокнами, так и способом получения композитов.

Таким образом, анизотропия электрических свойств в той или иной степени характерна практически для всех реальных КМ. В настоящее время имеются достаточно хорошо развитые модели для описания ЭПК с различной структурой, хотя в экспериментальном плане эти исследования только начинаются.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что способы формирования КМ оказывают значительное влияние на их электрические свойства. Это особенно сильно проявляется при низких содержаниях наполнителя как на стадии совмещения полимера и проводящих частиц, так и при изготовлении конечного изделия из первичной композиции.

Известны следующие способы смешения дисперсного наполнителя с полимерной матрицей: порошковая технология; холодная экструзия; смешение в расплаве или в растворе полимера; полимеризационное наполнение; химические и электрохимические способы наполнения.

Использование порошковой технологии, когда полимер и наполнитель смешиваются в виде порошков или гранул близкого размера при температуре ниже температуры плавления полимера с дальнейшим прессованием полученной смеси при $T > T_{\text{пп}}$, позволяет добиться статистиче-

ского распределения наполнителя. Это происходит вследствие того, что полимер и наполнитель в виде порошков практически не взаимодействуют, а время прессования образцов невелико. Композиты, полученные таким способом, демонстрируют хорошее согласие своих свойств с результатами теории протекания. Их электропроводность описывается уравнениями (1) с критическим индексом t , близким к 1.9. Порог протекания для сферических частиц близок к значению 0.19. Так, для композитов ПП–Al $v_f^* = 0.18$, $t = 1.8$, а композитов ПП–графит ГМЗ $v_f^* = 0.16$, $t = 1.9$ [80]. Использование частиц наполнителя вытянутой или чешуйчатой формы уменьшает величину v_f^* . Для КМ на основе ПП и графита ЭУЗ-М, имеющего форму чешуек, v_f^* составляет 0.09, а критический индекс t равен 2.1 [80].

Если частицы полимера имеют в несколько раз большие размеры по сравнению с проводящими частицами, то, как следует из микроскопических исследований, частицы наполнителя располагаются на поверхности полимерных гранул [31]. Последующее прессование при температуре выше температуры плавления полимера лишь деформирует полимерные гранулы, существенно не изменяя распределение наполнителя. В результате образуются структурированные композиты, электропроводность которых при отношении размеров частиц полимера и наполнителя больше 10 достаточно хорошо описывается в рамках модели Маллиариса и Тернера [31]. Критическая концентрация для таких композитов ниже, чем для статистических смесей. Так, для системы ПВХ–Cu с отношением размеров частиц $R_m/R_f \sim 16$ критическая концентрация составила 0.05 [31], а для системы с $R_m/R_f \sim 35$ $v_f^* = 0.03$ [81].

Метод холодной экструзии является по существу разновидностью порошковой технологии. Он заключается в том, что гранулы полимера и частицы наполнителя пропускаются через экструдер при температуре на 5–10°C ниже перехода полимера в вязкотекучее состояние [82]. Гранулы полимера при этом не плавятся, а лишь несколько деформируются и размягчаются. Если наполнитель представляет собой твердые, например металлические частицы, последние располагаются на поверхности полимерных гранул, слегка вдавливаясь в их поверхность. В этом случае электрические свойства КМ также соответствуют модели Маллиариса и Тернера.

В процессе смешения наполнитель может разрушаться, как, например, природный графит ЭУЗ-М, который расслаивается на мелкие чешуйки и как бы “обмазывает” полимерные гранулы, создавая на их поверхности тонкий проводящий слой. При последующем прессовании проводящие слои отдельных гранул соединяются

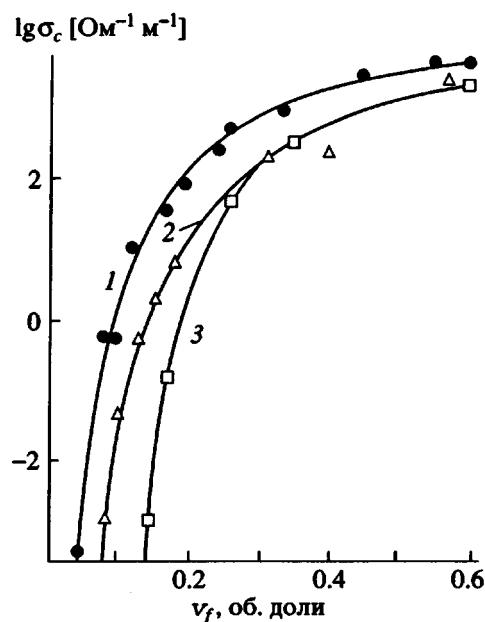


Рис. 4. Концентрационные зависимости электропроводности для КМ с графитом ЭУЗ-М. Композиции получены следующими способами: 1 – полимеризационное наполнение, 2 – порошковая технология, 3 – смешение компонентов в расплаве полимера (экструзия).

между собой, образуя бесконечный кластер при низких, как показывают экспериментальные данные, концентрациях наполнителя [83].

Смешение компонентов КМ в расплаве или растворе полимера редко приводит к статистическому распределению частиц наполнителя в матрице. Его можно реализовать лишь в том случае, если энергии взаимодействия наполнитель–наполнитель и наполнитель–полимер близки по величине. Электропроводность таких композитов хорошо согласуется с результатами, полученными в рамках теории протекания. Так, например, для КМ ПЭ–графит, изученных в работе [84], $v_f^* = 0.21$, $t = 1.7$. Если энергия взаимодействия наполнитель–наполнитель ниже, чем энергия взаимодействия наполнитель–матрица, то образуются прочные связи полимера с наполнителем, в результате чего каждая проводящая частица будет в той или иной степени покрыта изолирующим слоем полимера и порог протекания увеличится по сравнению с предсказанной теорией протекания величиной [85]. Если же энергия взаимодействия между частицами наполнителя выше, чем энергия взаимодействия наполнитель–матрица, то это будет способствовать образованию цепочечных структур наполнителя. В таком случае требуется меньшее количество наполнителя для получения проводящих каналов, пересекающих образец. В работе [86] для КМ на основе ПВХ и различного типа саж получены пороги протекания от 0.07

до 0.28 в зависимости от способности сажи к структурированию. В то же время, несмотря на различие величин критической концентрации, зависимости электропроводности от содержания наполнителя для подавляющего большинства КМ, полученных смешением компонентов в расплаве или растворе полимера, описываются выражением (1) с показателем степени t , близким к 1.9.

Метод полимеризационного наполнения разработан при непосредственном участии академика Н.С. Ениколова и заключается в полимеризации мономера на поверхности различных наполнителей [87]. Наиболее полно изучены электрические свойства полимеризационно наполненных композитов (ПНК), полученных полимеризацией по координационно-ионному механизму. В результате полимеризации поверхность частиц наполнителя покрывается полимерным слоем, имеющим с ней тесный контакт [88]. Менья толщину этого слоя можно варьировать v_f . Полимеризационное наполнение позволяет получать КМ с высокой степенью однородности распределения наполнителя [89]. Этот способ получения композитов дает большее, чем другие способы, смещение от статистического распределения проводящих частиц в сторону матричных систем.

Исследование электрических свойств ПНК показало их сильную зависимость от типа наполнителя [85, 90–92]. Так, например, критическая концентрация для системы ПП–графит ГМ3 выше в случае сухого смешения компонентов, чем в случае полимеризационного наполнения [89] (рис. 4). Для системы ПП–алюминий соотношение обратное [85] (рис. 5).

Зависимость v_f^* от формы частиц наполнителя имеет для ПНК тот же характер, что и для композитов, полученных другими способами [80]. Однако в отличие от этих композитов критический индекс t для ПНК, как правило, выше универсального значения 1.9 [85, 93, 94].

Разработан новый способ создания металлонаполненных композитов, который заключается в наполнении пористых полимеров электрохимическим методом или методом химического восстановления металлов. В качестве матрицы могут быть использованы полимерные пленки или волокна, подвергнутые вытяжке в адсорбционно-активной среде [95]. В процессе такой вытяжки происходит крейзинг: в полимере образуются мельчайшие (1–100 нм) агрегаты ориентированных макромолекул – фибриллы, разобщенные в пространстве микропустотами, имеющими примерно те же размеры. Параметры пористой системы можно контролировать, изменения условия вытяжки [95]. При использовании электрохимического способа наполнения пористую полимерную пленку помещают на графитовом катоде в электрохимической ячейке, заполненной растворо-

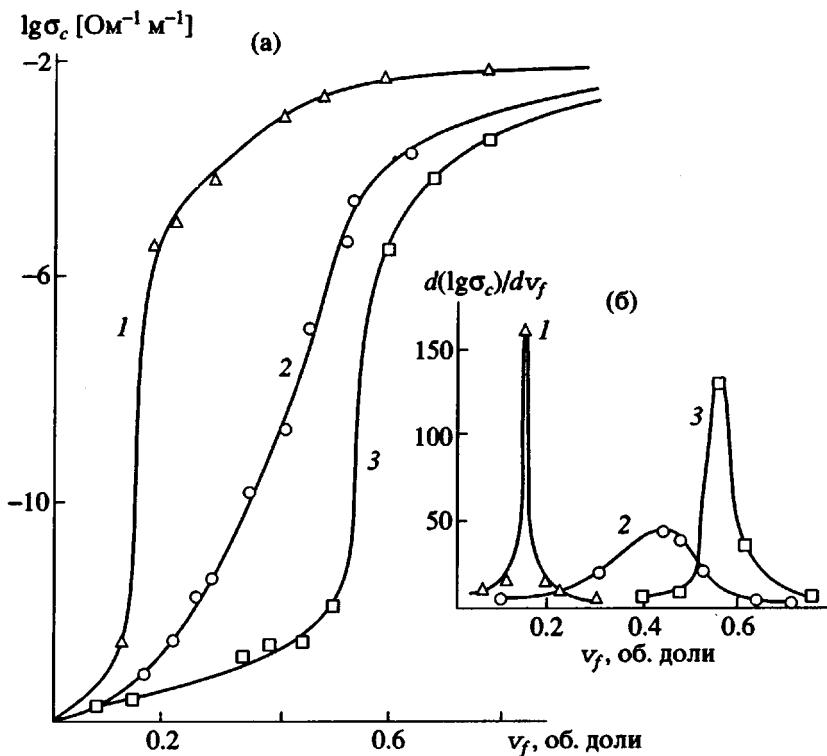


Рис. 5. Концентрационные зависимости $\lg \sigma_c$ (а) и ее производной (б) для КМ на основе ПП и порошка алюминия. Композиции получены различными способами: 1 – порошковая технология, 2 – полимеризационное наполнение, 3 – смешение компонентов в расплаве полимера (вальцевание).

ром соли того металла, которым необходимо наполнить матрицу [96]. Поскольку катод покрыт пористой полимерной пленкой, при пропускании через ячейку электрического тока металл выделяется непосредственно в объеме пор. Степень наполнения регулируется временем электролитического восстановления металла и пористостью исходной матрицы [96]. Для восстановления металла в порах полимера можно использовать не только электролитический, но и химический способ [97, 98].

На электрические свойства указанных композитов влияет степень наполнения и характер пористости матрицы, зависящий от вида крейзинга [96]. Металл может быть локализован в отдельных зонах или образовывать высокодисперсную непрерывную фазу по всему объему полимера [96]. В первом случае электропроводность системы невелика и хорошо описывается формулами Оделевского [99] или Бруггемана [100]. Во втором случае мы имеем дело со структурированной системой, имеющей низкий порог протекания. Так, для композитов ПЭТФ–Cu v_f^* = 0.09 [98].

Способ формования изделий из первичной композиции оказывает влияние на электрические свойства КМ, поскольку во многом определяет характер распределения наполнителя. При прессовании образцов на электрические свойства КМ

могут оказывать влияние время [101], температурный режим [80] и давление прессования [102]. Если энергия взаимодействия полимер–наполнитель ниже энергии взаимодействия наполнитель–наполнитель, то при прессовании образца происходит образование цепочечных структур и могут формироваться сквозные проводящие каналы, отсутствовавшие в начале прессования. Время образования t_p таких каналов, называемое временем перколоции [103] зависит от v_f , вязкости полимера η и полярности поверхности частиц наполнителя [101]. В работе [101] показано, что для саженаполненных ПЭ, ПП и ПММА время перколоции может быть записано как

$$t_p = A(v_f)^{(a+b[O]/[C])F(\eta)},$$

где $[O]/[C]$ – концентрация оксидных групп на поверхности частиц наполнителя, определяющая ее полярность; $F(\eta)$ – некоторая функция вязкости полимера; A , a и b – константы. Электропроводность композитов одинакового состава, но отличающихся временем прессования, может отличаться на 10–15 порядков.

Прессование КМ с частицами наполнителя в виде волокон и чешуек [90] из-за ориентации наполнителя в поле действия механических сил приводит к анизотропии электропроводности образцов. Электропроводность в плоскости прессования выше, чем в перпендикулярном направлении.

лении, причем α зависит от формы частиц наполнителя и способа формирования КМ.

Наибольшими α обладают однородные углепластики, изготавливаемые методами палтрузии или прессования. Для них характерны значения α в пределах от 200 до 1200 [104]. Такая высокая анизотропия связана с тем, что электропроводность в направлении волокон достаточно хорошо совпадает с $\sigma_{\parallel y}$. Некоторое уменьшение σ_c по сравнению с этой величиной может быть обусловлено обрывом волокон и, следовательно, неполной реализацией их проводимости в композите. Электропроводность же в поперечном направлении не зависит от σ_c , а определяется величиной контактного сопротивления между волокнами. Это подтверждается исследованиями однородных эпоксикомпозитов с обычными и допированными бром-углеродными волокнами [105]. После бромирования σ_c возрастила от 4×10^5 до $2 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, продольная электропроводность композита также увеличивалась от 2.18×10^5 до $1.12 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, но поперечная при этом даже несколько уменьшилась (от 1.89×10^5 до 1.62×10^5). Следовательно, поперечная проводимость однородных углепластиков в большей степени зависит от R_c .

Изготовление изделий методом литья под давлением приводит к менее однородному распределению частиц в образце по сравнению с прессованием. Это связано с рядом факторов – большой скоростью сдвига, пристеночным трением, турбулентностью потока. Неоднородное распределение имеет место как в сечении образца, так и по его длине. Оба типа неоднородностей связаны между собой: если частица удаляется от стенок литьевой формы, она попадает в зону большей скорости течения, поэтому недостаток частиц у стенок должен сопровождаться их избытком вдали от входного отверстия. Следует отметить, что даже при ламинарном течении происходит радиальная миграция частиц: для псевдопластичной жидкости она направлена от центра к стенкам, а для дилатантной жидкости – наоборот, и лишь для ньютоновской жидкости радиальная миграция отсутствует. Эмерманом разработана количественная модель перераспределения частиц [106]; некоторые экспериментальные данные приведены в работах [107, 108].

В работе [109] исследовали профиль электропроводности в литых цилиндрических образцах КМ, на основе ПЭ и сажи. При низкой концентрации сажи ($v_f = 0.04$) в образце наблюдается зона повышенной проводимости в виде кольца, которая при увеличении концентрации сажи до 0.075 исчезает и профиль электропроводности имеет широкий максимум. Наблюдали также неоднородность σ_c по длине образца и высокую степень ее анизотропии. Коэффициент анизотропии достигал для некоторых образцов величины порядка 1000. Во время литья под давлением, кроме

того, происходит ориентация матричного полимера, что приводит к значительному возрастанию эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления [110].

В последние годы наметился новый этап в исследовании ЭПК. Для изучения механизма транспортных процессов используют порошки благородных металлов (Au, Pd, Ag, RuO₂), имеющие неизменный химический состав поверхности, фиксированные гранулометрический состав и форму частиц [111, 112]. К настоящему времени получены данные о концентрационных зависимостях σ_c , обнаружено сильное влияние формы частиц на параметры переколяционных переходов. В некоторых случаях наблюдали аномально высокие значения критических индексов. Исследование подобных ЭПК, на наш взгляд, перспективно для количественного анализа рассмотренных выше моделей структуры и электрических свойств композиций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из анализа моделей, предложенных для описания свойств электропроводящих композиционных материалов, с течением времени происходило их усложнение, стремление ко все более полному учету структуры конкретного материала. Удаётся выделить три основных фактора, определяющих свойства данных материалов – параметры компонентов, их взаимное распределение в объеме и контактное сопротивление, понимаемое в широком смысле как процесс переноса зарядов между частицами наполнителя. Еще не до конца ясна роль каждого из этих факторов, но очевидно, что дальнейшие исследования должны быть направлены на создание единой структурно-ориентированной модели.

Следует также отметить, что в последние годы разработан ряд новых способов формирования электропроводящих композитов, исследования которых осуществляются с применением современных физических методов. Получаемая при этом информация способствует расширению сферы их применения, а также развитию представлений о транспорте носителей тока в таких системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reneker D.H., Mattice W.L., Quirk R.P., Kim S.J. // Smart Materials and Structures. 1992. V. 1. № 1. P. 84.
2. Newnham R.E. // MRS Bull. 1993. V. 18. № 4. P. 24.
3. Egiziano L., Lupo G., Nucolais L., Nobile R., Tucci V. // L'energia elettrica. 1985. № 3. P. 125.
4. Гуль В.Е., Шенфильд Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
5. Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1336.

6. Kawamoto H. // Carbon Black – Polymer Composite / Ed. by Sihel E.K. New York; Basel: Marcel Dekker, 1982. P. 214.
7. Carmona F., Amarti A.E. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 7. P. 3284.
8. Wessling B. // Synthetic Metals. 1991. V. 40. P. 1057.
9. Meyer J. // Polym. Eng. Sci. 1973. V. 13. № 6. P. 462.
10. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Попов В.Л., Саламатина О.Б., Киш Л., Надь Л., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г., Располов Л.Н., Ениколопян Н.С. // Тез. докл. XIII Всесоюз. совещ. по органическим полупроводникам. М., 1984. С. 102.
11. Ахмедов У.Х., Магрупов М.Ф., Файзиев А.Р. // Пласт. массы. 1984. № 12. С. 50.
12. Gild R. // Kunststoffberater. 1977. B. 22. № 5. S. 262.
13. Baranowski B., Krupinski W., Bartnik T. // Polish J. Chem. 1983. V. 57. P. 621.
14. Будтов В.П., Василенок Ю.И., Войтылов В.В., Трусов А.А. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 8. С. 262.
15. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Solid (B). 1976. V. 76. P. 475.
16. Brouers F. // Physica A. 1989. V. 157. № 1. P. 454.
17. Филиппов П.Г., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Бендерский В.А., Овчинников А.А. // Обзорная информация. Сер. общеотраслевые вопросы. М.: НИИТЭХИМ, 1984. Вып. 1(219). С. 53.
18. Landauer R. // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 779.
19. Sherman R.D., Middleman L.M., Jacobs S.M. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 1. P. 36.
20. Shante V.K., Kirkpatrick S. // Adv. Phys. 1971. V. 20. P. 325.
21. Chen C.C., Chou Y.C. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. № 23. P. 2529.
22. Davenport D.E. // Polym. News. 1982. V. 8. P. 134.
23. Bhattacharya S.K., Chaklader A.C.D. // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1982. V. 19. № 1. P. 21.
24. Scarisbrick R.M. // J. Phys., Appl. Phys. 1973. V. 16. P. 2098.
25. Lux F. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 285.
26. Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., Asai S., Sumita M., Ishikawa K. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 1610.
27. Sumita M., Sakata K., Asai S. // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 265.
28. Wessling B. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. S. 1265.
29. Wessling B. // Synthetic Metals. 1989. V. 28. P. 849.
30. Аникеев В.Н., Журавлев В.С. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1157.
31. Malliaris A., Turner D.T. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 2. P. 614.
32. Томасян Ю.М., Тополкараев В.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 3. С. 649.
33. Nielsen L.E. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1974. V. 13. P. 17.
34. McCullough R.L. // Comp. Sci. and Tech. 1985. V. 22. P. 3.
35. Berger M.A., McCullough R.L. // Comp. Sci. and Tech. 1985. V. 22. P. 81.
36. Pike G.E., Seager C.H. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 4. P. 1421.
37. Yamaki J., Maeda O., Katayama Y. // Review of Electrical Communications Laboratories. 1978. V. 26. № 3/4. P. 616.
38. Yamaki J., Maeda O., Katayama Y. // Kobunshi Ronbunshi. 1975. V. 32. № 1. P. 42.
39. Musameh S.M., Abdelareez M.K., Ahmad M.S., Zihlif A.M. // Mater. Sci. Eng. 1991. B. 10. P. 29.
40. Charlaix E., Gugon E., Rivier N. // Solid State Commun. 1984. V. 50. № 11. P. 999.
41. Carmona F., Barreau F., Delhals P., Canet R. // J. Phys. Lett. Paris. 1980. V. 41. L. 531.
42. Balberg I., Binenbaum N. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. № 18. P. 1605.
43. Зуев С.А., Сидоренко А.Ф. // Теорет. и мат. физ. 1985. Т. 62. № 1. С. 76.
44. Зуев С.А., Сидоренко А.Ф. // Теорет. и мат. физ. 1985. Т. 62. № 2. С. 253.
45. Электрофизические свойства перколоционных систем / Под ред. Лагарькова А.Н. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1990. С. 118.
46. Bigg D.M. // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. P. 1188.
47. Carmona F., Canet R., Delhaes P. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 7. P. 2550.
48. Shevchenko V.G., Ponomarenko A.T., Klason C. // Abstrs. North Am. Conf. on "Smart Structures and Materials", 1994 (in press).
49. Letyagin S.V., Shevchenko V.G., Ponomarenko A.T., Kestelman V.N. // J. Appl. Polym. Sci. (in press).
50. Хольм Р. Электрические контакты. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
51. Савченко В.С. // Тр. совещ. "Контактное сопротивление между проводящими поверхностями. Электрические контакты". М.: Энергия, 1967. С. 135.
52. Козлов Г.В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 643.
53. Козлов Г.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1989.
54. Sichel E.K., Gittleman J.I., Ping Sheng. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 10. P. 5712.
55. Шабанов А.А., Хамидуллин Р.Р. Контактные устройства для контроля изделий микроэлектроники. М.: Радио и связь, 1985. С. 128.
56. Bridge B., Folkes M.J., Jahankhani H. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 1948.
57. Bridge B., Folkes M.J., Jahankhani H. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 1479.
58. Bridge B., Folkes M.J., Jahankhani H. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 1955.
59. Bridge B., Folkes M.J., Jahankhani H.D.C. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 3061.
60. Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 10. С. 508.
61. Ениколопян Н.С., Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 6. С. 1400.
62. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1402.

63. Григоров Л.Н., Шклярова Е.И., Дорофеева Д.В., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 911.
64. Григоров Л.Н., Шклярова Е.И., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 2. С. 351.
65. Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 840.
66. Дорофеева Т.В., Шклярова Е.И., Галашина Н.М., Григоров Л.Н., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1155.
67. Ениколопян Н.С., Груздева С.Г., Галашина Н.М., Шклярова Е.И., Григоров Л.Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
68. Смирнова С.Г., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
69. Андреев В.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 885.
70. Григоров Л.Н., Андреев В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
71. Шклярова Е.И., Смирнова С.Г., Галашина Н.М., Григоров Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 315.
72. Shevchenko V.G., Ponomarenko A.T., Enikolopov N.S. // Applied Electromagnetics in Materials. (in press).
73. Blanc R., Mitessu C.D., Thevenot G. // J. Phys. Paris, 1980. V. 41. № 5. P. 387.
74. Lobb C.J., Frank D.J., Tinkham M. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. № 5. P. 2262.
75. Bernasconi J. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 4575.
76. Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Solid. B. 1978. V. 85. P. K111.
77. Troadec J.P., Bideau D., Guon E. // J. Phys. C. 1981. V. 14. № 32. P. 4807.
78. Smith L.N., Lobb G.J. // Phys. Rev. 1979. B. 20. № 9. P. 3653.
79. Balberg I., Zanzacchi P.J. // Solid State Commun. 1983. V. 47. № 12. P. 989.
80. Чмутин И.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИСПМ РАН, 1992.
81. Bhattacharya S.K., Basu S., De S.K. // Composites. 1978. V. 9. P. 117.
82. Ениколопов Н.С., Акопян Е.А., Кармилов А.Ю., Никольский В.Г., Хачатрян А.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. С. 2403.
83. Shevchenko V.G., Karmilov A.Yu., Demicheva O.V., Ponomarenko A.T., Enikolopyan N.S. // Mechanical Modelling of New Electromagnetic Materials / Ed. by Hsien R.K.T. Amsterdam; New York; Oxford; Tokyo: Elsevier, 1990. P. 197.
84. Ezquerra T.A., Kuleszka M., Balta-Calleja F.J. // Synth. Met. 1991. V. 41 - 43. P. 915.
85. Borisov Yu.V., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A., Tarasova G.M., Ponomarenko A.T., Tchmutin I.A., Ryvkina N.G., Shevchenko V.G. // Acta Polymerica. 1992. V. 43. № 2. P. 131.
86. Chung K.T., Sabo A., Pica A.P. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 10. P. 6867.
87. Ениколопов Н.С. // Природа. 1980. № 8. С. 62.
88. Galashina N.M., Shevchenko V.G., Nedorezova P.M., Philippov P.G., Ponomarenko A.T., Grigorov L.N., Tsvetkova V.J., Bendersky V.A., Diachkovsky F.S., Enikolopian N.S. // IUPAC. MACRO 83. Bucharest, Sect. VI. P. 121.
89. Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Григоров Л.Н., Шклярова Е.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Электроника органических материалов / Под ред. Овчинникова А.А. М.: Наука, 1985. С. 43.
90. Котосонов А.С., Кувшинников С.В., Чмутин И.А., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. Т. 33. № 8. 1991. С. 1746.
91. Ponomarenko A.T., Schewtschenko W.G., Tschmutin I.A., Enikolopjan N.S. // Vortrage 1 tagung über polymere für Elektrotechnik. Elektronik (Mikroelektronik). Berlin: AW DDR, 1985. S. 204.
92. Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Tchmutin I.A., Ovchinnikov A.A., Enikolopov N.S. // Proc. 28th Mictosymp. on Macromolecules / Ed. by Sedlacek B. Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1986. P. 67.
93. Ponomarenko A.T., Tchmutin I.A., Shevchenko V.G., Godovski D.Yu. // Synth. Met. (in press).
94. Tchmutin I.A., Shevchenko V.G., Ponomarenko A.T. // Abstracts MRS. 1993. P. 92.
95. Шматок Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
96. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 24.
97. Стаканова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.
98. Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 123.
99. Оделевский В.И. // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 11. С. 1379.
100. Bruggeman D.A.G. // Ann. Phys. 1935. B. 24. S. 636.
101. Sumita M., Sakata K., Asai S. // Proc. of the 3rd Japan-USSR Joint Symposium on Advanced Materials. Moscow, 1991. P. 198.
102. Schewtschenko V.G., Ponomarenko A.T., Matkowski P.E., Galashina N.M., Nedorezova P.M., Philippov P.G., Mokijenko R.J., Enikolopjan N.S. // Vortrage 1 tagung über polymere für Elektrotechnik. Elektronik (Mikroelektronik). Berlin: AW DDR, 1985. S. 367.
103. Sumita M., Kayaki H., Hayakawa Y., Miyasaka K. // Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn. 1987. V. 30. P. 457.
104. Летягин С.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: ИСПМ РАН, 1992.
105. Jaworske D.A., Vannucci R.D., Zinolabedini R. // J. Compos. Mater. 1987. V. 21. P. 580.
106. Emerman S.H. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 1105.
107. Grauthier F., Goldsmith H.L., Mason S.G. // Trans. Soc. Rheol. 1971. 15. P. 297.
108. Hedler R.P., Mennig G. // Polym. Eng. Sci., 1985. V. 25. P. 395.
109. Bayer R.K. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 475.
110. Klason C., Kubat J. // J. Polym. Mater. 1985. V. 11. P. 47.
111. Kubat J., Kužel R., Křivka I., Bengtsson P., Prokeš J., Stefan O. // Synth. Met. 1993. V. 54. P. 187.
112. Kužel R., Kubat J., Křivka I., Prokeš J., Stefan O., Klason C. // Mater. Sci. and Eng. B. 1993. V. 17. P. 190.

Electroconducting Polymer Composites: Structure, Contact Phenomena, and Anisotropy (Review)

I. A. Chmutin, S. V. Letyagin, V. G. Shevchenko, and A. T. Ponomarenko

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract – Studies on electroconducting polymer composites were reviewed, and correlation between their structure and electroconductivity was discussed. Models of transport of charge carriers in isotropic and anisotropic materials were analyzed. Modern methods of preparation of the composites with various electrical characteristics were considered.