

УДК 541.64:537.3

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТОВ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ЧАСТОТ<sup>1</sup>

© 1996 г. И. А. Чмутин, Н. Г. Рывкина, А. Т. Пономаренко, В. Г. Шевченко

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117303 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 21.01.95 г.

Предложена модель для описания концентрационной зависимости электропроводности композиционных материалов с проводящим наполнителем в области высокочастотного плато. Теоретически и экспериментально показано, что электропроводность композита в области высокочастотного плато не зависит от структуры материала. Получены выражения, позволяющие оценить параметры контакта между частицами и построить с использованием модели RC-цепочки концентрационно-частотные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости композитов в широком диапазоне частот и концентраций наполнителя. Отмечена возможность применения измерений электрических свойств композитов в СВЧ-области для исследования межфазной границы.

### ВВЕДЕНИЕ

В ряде работ [1 - 3] показано, что зависимость электропроводности от частоты для композиционных материалов с содержанием проводящего наполнителя, превышающим порог протекания  $v_f^*$ , имеет S-образный вид, т.е. на кривой могут быть выделены низкочастотное и высокочастотное плато и дисперсионный участок между ними. Чем больше концентрация наполнителя, тем менее отчетливо выражен S-образный характер кривой. Электропроводность композитов с высоким содержанием наполнителя  $v_f$  не зависит от частоты (по крайней мере до частот, на которых начинает сказываться влияние скин-эффекта).

Электропроводность в области низкочастотного плато  $\sigma_L$  можно считать исследованной достаточно подробно, так как ее величина совпадает с электропроводностью на постоянном токе [2]. Однако дисперсионная часть кривой и электропроводность в области высокочастотного плато  $\sigma_H$  изучены в значительно меньшей степени.

Диэлектрическая спектроскопия представляет собой мощный инструмент для исследования процессов переноса носителей зарядов в композиционных материалах [4], в том числе процессов, происходящих на границе раздела фаз [5]. Этот метод исследования позволяет решать многие задачи, связанные с различными поверхностными процессами: дипольной поляризацией адсорбированных молекул на поверхности, структурированием жидкости в граничном слое и структурными перестройками в нем с изменением температуры,

электрической неоднородностью поверхности и др. [5].

Настоящая работа посвящена изучению электрических свойств композитов в области высокочастотного плато при концентрациях наполнителя выше пороговой и разработке модели для описания концентрационной зависимости  $\sigma_H$ , позволяющей определять зависимости электропроводности композита от содержания наполнителя и частоты электромагнитного поля  $f$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые композиционные материалы (КМ) получали как путем полимеризации пропилена непосредственно на поверхности частиц наполнителя (полимеризационное наполнение), так и механическим совмещением компонентов.

В качестве наполнителя использовали частицы алюминия и карбонильного железа Р-20. Частицы алюминия имели форму, близкую к сферической, и диаметр ~7 мкм. На поверхности частиц алюминия имелся слой оксида, составляющий ~3 мас. % от общего количества наполнителя. Частицы карбонильного железа Р-20 имели размер ~2.5 мкм.

Полимеризационно наполненные композиты готовили в Институте химической физики РАН по методике [6]. При изготовлении композитов методом вальцевания компоненты смешивались при температуре, близкой к  $T_m$  полимера, в течение 25 мин. При получении композитов по порошковой технологии порошкообразные полимер и наполнитель перемешивали при комнатной температуре в лопастном смесителе с последую-

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

щим прессованием полученной смеси при температуре выше температуры плавления полимера.

Образцы для измерений готовили горячим прессованием при температуре 175°C и давлении 10 МПа.

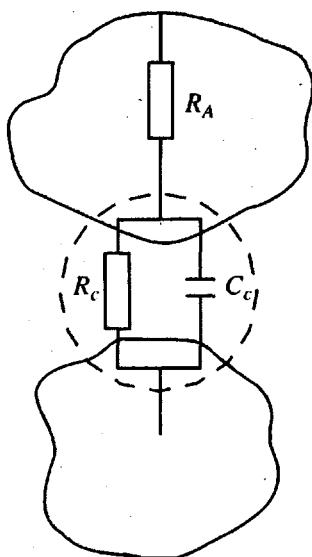
Электропроводность образцов на постоянном токе измеряли с использованием четырехэлектродного метода [7]. При этом электроды формировали из проводящего клея фирмы "Fujikura Kasei", имеющего электропроводность  $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Действительную  $\epsilon'$  и мнимую  $\epsilon''$  части диэлектрической проницаемости образцов в СВЧ-области измеряли с использованием резонаторной методики [8]. Из величины  $\epsilon''$  по формуле  $\sigma = 2\pi f \epsilon''$  находили значения электропроводности. Измерения проводили на частотах 4.8 и 10 ГГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Модель

Как уже отмечалось, частотная зависимость электропроводности КМ с содержанием наполнителя в критической области концентраций имеет S-образный вид. Такой характер зависимости  $\sigma(f)$  качественно описывается моделью RC-цепочки [2, 9].



Согласно этой модели, частицы проводящего наполнителя представляются резисторами, а сопротивление контакта между двумя частицами (которое слагается из сопротивления межфазной границы и сопротивления полимерной прослойки) – параллельно подключенными емкостью и резистором. Композит, таким образом, моделируется схемой, содержащей большое количество RC-цепочек, или одной RC-цепочкой с усредненными параметрами.

Модель RC-цепочки дает лишь качественное описание поведения  $\sigma(f)$  и  $\epsilon'(f)$ , однако она на-

глядна и позволяет получить усредненные параметры контакта между частицами наполнителя. Кроме того, она позволяет понять физический смысл плато электропроводности в высокочастотной области. Электропроводность на высоких частотах выходит на плато, когда из-за токов смещения сопротивление зазора между частицами становится пренебрежимо малым по сравнению с сопротивлением частиц наполнителя [2]. Частота перехода к этому плато зависит от электропроводности и размера частиц наполнителя, а также от того, насколько концентрация наполнителя отличается от пороговой. Эта частота может существенно различаться для разных типов композитов, но типичные значения лежат в диапазоне  $10^8 - 10^9 \text{ Гц}$  для саженаполненных КМ с содержанием наполнителя относительно пороговой концентрации  $-(v_f - v_f^*)/v_f^* \sim 2$  [2] и выше  $10^9 \text{ Гц}$  для саженаполненных КМ с  $(v_f - v_f^*)/v_f^* \sim 1.2$  [2, 3, 10].

Таким образом, в отличие от измерений на постоянном токе и при низких частотах, когда проводящие пути представляют собой скелет бесконечного кластера, при высоких частотах они наряду с цепочками контактирующих частиц включают в себя зазоры между частицами (токи смещения замыкают промежутки между "мертвыми концами", шунтируют длинные петли). Это приводит к спрямлению проводящих путей и существенному изменению их топологии (исключение петель и замыкание "мертвых концов"), в связи с чем для определения концентрационной зависимости  $\sigma_H$  не может быть использована теория протекания.

Для определения зависимости  $\sigma_H(v_f)$  нами было модифицировано уравнение Скарисбрика [11], полученное для электропроводности на постоянном токе композитов с содержанием наполнителя выше порога протекания. При выводе зависимости  $\sigma(v_f)$  в работе [11] было использовано предположение об отсутствии искривлений проводящих путей. Это находится в противоречии с реальным строением бесконечного кластера [12] и приводит как правило к несоответствию между расчетными значениями проводимости и  $\sigma_L$  реальных КМ. Однако предположение о прямолинейности проводящих путей вполне оправдано в области высокочастотного плато по перечисленным выше причинам. Именно поэтому уравнение, полученное в работе [11], было взято нами в качестве отправной точки при выводе концентрационной зависимости  $\sigma_H$ .

Уравнение Скарисбрика имеет вид

$$\sigma = \sigma_f v_f (v_f)^{(v_f)^{-2/3}} c^2 \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_f$  – электропроводность наполнителя, а  $c^2$  представляет собой долю наполнителя, участву-

ющего в переносе зарядов в данном направлении в предположении, что проводящие пути идут от одного электрода к другому без искривлений. Величина  $c^2$  находится из уравнения  $3c^2 - 2c^3 = v_f$ ; величина  $P = (v_f)^{(v_f)^{-2/3}}$

определяет вероятность образования непрерывных цепочек контактирующих проводящих частиц между двумя электродами. Поскольку в области высокочастотного плато токи смещения замыкают промежутки между частицами наполнителя, в нашей модели вероятность образования непрерывных цепочек принимается равной единице. Таким образом, с учетом сделанных допущений выражение для электропроводности в области высокочастотного плато записывается следующим образом:

$$\sigma_H = \sigma_f v_f c^2 \quad (2)$$

#### *Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными*

Уравнение (2) выводилось как асимптотическое и не претендует на описание  $\sigma_H$  при низких концентрациях наполнителя. При этом следует учитывать, что для некоторых КМ с низким содержанием наполнителя при измерениях на конкретной частоте  $f$  электропроводность соответствует дисперсионному участку, так как с уменьшением концентрации наполнителя ширина дисперсионной области увеличивается. Однако в области не слишком низких концентраций (например, для полимеризационно наполненных композитов ПП-А1 [6] при  $v_f = 0.3 - 0.8$ ) выражение (2) достаточно хорошо описывает электропроводность КМ в СВЧ-области (рис. 1).

Согласно выражению (2), электропроводность в области высокочастотного плато зависит только от электропроводности и концентрации проводящего наполнителя и не зависит от структуры проводящих путей. Отсюда, в частности, следует, что КМ, содержащие одинаковое количество одного и того же наполнителя, должны иметь совпадающую  $\sigma_H$ , даже если они имеют существенные различия в структуре (например, вследствие разных способов приготовления). Композиты ПП-А1, изготовленные вальцеванием и методом полимеризационного наполнения, имеют различную структуру. Об этом свидетельствует различие их порогов протекания и электропроводности на постоянном токе во всем исследованном диапазоне концентраций наполнителя (рис. 2). Однако в СВЧ-области их электропроводности совпадают в соответствии с результатами теории.

Аналогичные результаты получены для композитов с карбонильным железом Р-20. Для КМ, полученных разными способами, величины элек-

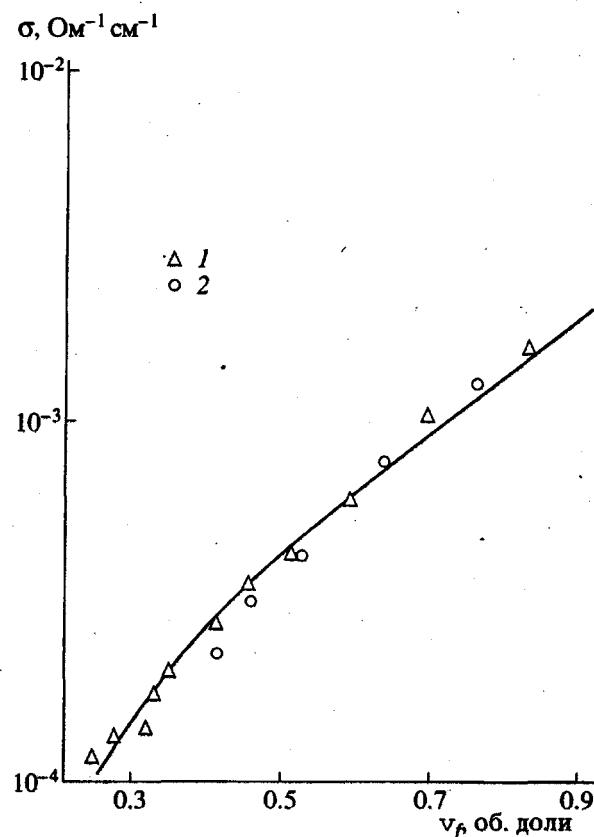


Рис. 1. Концентрационные зависимости электропроводности КМ в области высокочастотного плато. Кривая – модель, предлагаемая в настоящей работе, уравнение (2); 1 – экспериментальные значения для электропроводности полимеризационно наполненного композита ПП-А1 на частоте 10 ГГц [6], 2 – экспериментальные значения для электропроводности на частоте 10 ГГц композитов ПП + А1, полученных вальцеванием [13].

тропроводности и диэлектрической проницаемости в СВЧ-диапазоне имеют близкие значения (таблица).

В ряде работ [5, 13] показано, что частота перехода от низкочастотного плато к дисперсионной области  $f_0$  для композитов, имеющих одинаковую электропроводность на постоянном токе, может быть различна, причем, величина  $f_0$  слабо зависит от способа изготовления композита, но гораздо сильнее зависит от типа наполнителя [13].

Значения  $\epsilon'$  и  $\sigma$  для композитов с карбонильным железом Р-20 ( $v_f = 0.8$ ) на частоте  $f = 4.8$  ГГц

Способ изготовления	$\epsilon'$	$\sigma \times 10^4, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Полимеризационное наполнение	4.9	4.4
Смешение в расплаве	4.5	4.8
Порошковая технология	4.6	4.8

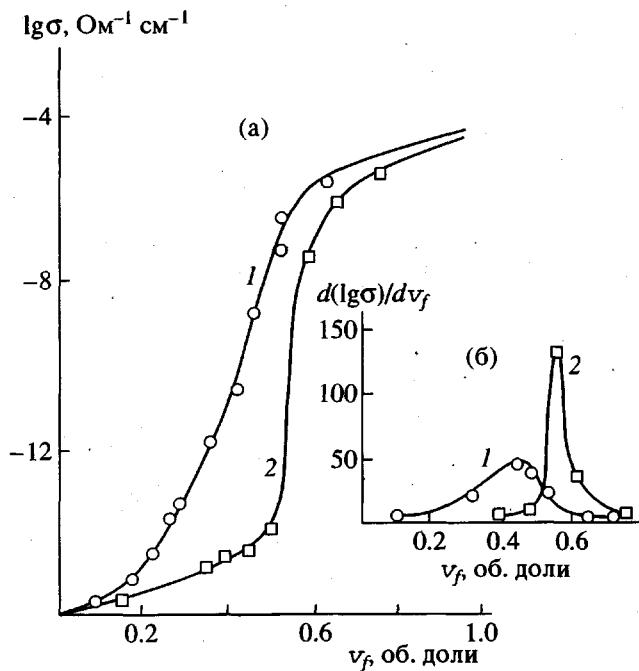


Рис. 2. Зависимость  $\lg \sigma$  (а) и его производной (б) от объемной доли наполнителя для композитов ПП-А1 [14], полученных методом полимеризационного наполнения (1) и вальцеванием механической смеси компонентов (2).

Предлагаемая нами модель позволяет объяснить это явление. Действительно, как следует из выражения (5), величина  $f_0$  определяется кроме  $\sigma_L$  еще и величинами  $\sigma_H$  и  $\epsilon'_L$  и особенно чувствительна к значению последней. Величины же  $\sigma_H$  и  $\epsilon'_L$  зависят от свойств наполнителя, в частности от его электропроводности.

#### Концентрационно-частотные зависимости электрических свойств композитов

Полученное нами выражение для  $\sigma_H$  позволяет не только прогнозировать электропроводность композитов в СВЧ-области, но и получить с помощью модели RC-цепочки выражения для оценки электропроводности композитов в широком диапазоне частот и концентраций наполнителя. Для определения в рамках указанной модели зависимостей  $\sigma(v_f, f)$  и  $\epsilon'(v_f, f)$  необходимо знать три параметра: электропроводность в области низкочастотного и высокочастотного плато и диэлектрическую проницаемость в области низкочастотного плато ( $\epsilon'_L$ ) [2]. Как уже отмечалось, значения  $\sigma_L$  и  $\epsilon'_L$  совпадают с электропроводностью и диэлектрической проницаемостью на по-

стоянном токе и, следовательно, задаются скейлинговыми выражениями [15]

$$\sigma_L = \sigma_f (v_f - v_f^*)^t \quad (3)$$

$$\epsilon'_L = \epsilon_m (v_f - v_f^*)^{-q}$$

с соответствующими данному типу КМ значениями  $v_f^*$ ,  $t$  и  $q$  [16]. Для расчета величины  $\sigma_H$  предлагаются использовать выражение (2).

Согласно модели RC-цепочки, частотные зависимости электрических свойств КМ определяются уравнениями [2]

$$\sigma = \frac{\sigma_c (\sigma_a + \sigma_c)^2 + (2\pi f \beta_c)^2}{(\sigma_a + \sigma_c)^2 + (2\pi f \beta_c)^2} \quad (4)$$

$$\epsilon' = \beta_c \frac{\sigma_a^2}{(\sigma_a + \sigma_c)^2 + (2\pi f \beta_c)^2},$$

где  $\sigma_a$  – электропроводность частиц наполнителя, а  $\beta_c$  и  $\sigma_c$  – емкость и проводимость контакта между частицами. Параметры контакта складываются из характеристик полимерной прослойки и межфазных слоев.

Параметры  $\sigma_a$ ,  $\beta_c$  и  $\sigma_c$  могут быть определены из уравнений [2]

$$\sigma_a = \sigma_H$$

$$\sigma_c = (\sigma_L^{-1} - \sigma_H^{-1})^{-1} \quad (5)$$

$$\beta_c = \epsilon'_L (1 + ((\sigma_L^{-1} - \sigma_H^{-1}) \sigma_H)^{-1})^2$$

или, согласно предлагаемой нами модели, из выражений

$$\sigma_a = \sigma_f v_f c^2$$

$$\sigma_c = \sigma_f (1/(v_f - v_f^*)^t - 1/v_f c^2)^{-1} \quad (6)$$

$$\beta_c = \epsilon_m (v_f - v_f^*)^{-q} (1 + \sigma_c/\sigma_a)^2$$

Качественный вид решения системы уравнений (4) с учетом системы уравнений (6) приведен на рис. 3. График иллюстрирует переход от частотных зависимостей электропроводности без дисперсии для композитов с высоким содержанием наполнителя к зависимостям с сильной дисперсией для композитов с содержанием наполнителя вблизи порога протекания.

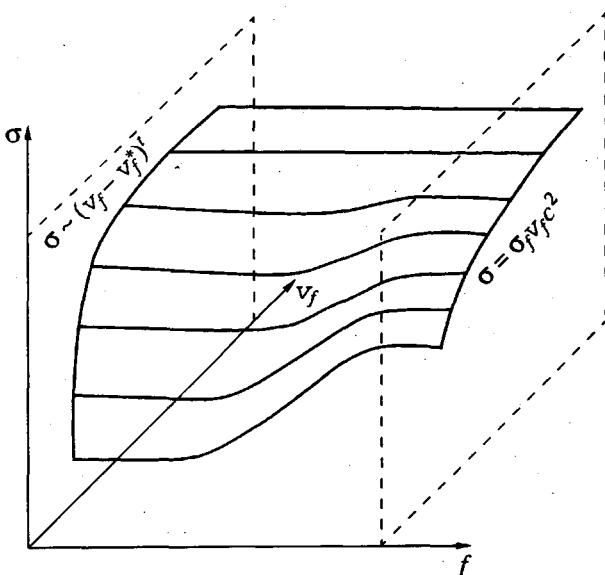


Рис. 3. Зависимость электропроводности КМ от содержания наполнителя и частоты электромагнитного поля, полученная в рамках предлагаемой в настоящей работе модели.

*Возможность применения измерений  
электрических свойств композитов  
в СВЧ-области для исследования  
межфазной границы*

Предлагаемая модель позволяет сделать вывод об отсутствии влияния свойств межфазной границы на электропроводность композита в области высокочастотного плато. Действительно, в этой области сопротивление межфазной границы, как и сопротивление полимерной прослойки из-за токов смещения пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением наполнителя. Однако знание  $\sigma_h$  совместно с величинами электропроводности и диэлектрической проницаемости в низкочастотной области позволяет определить параметры контакта между частицами.

Так, для полимеризационно наполненного КМ на основе ПП и Al с содержанием Al, близким к пороговой концентрации (59%),  $\sigma_L = 7.94 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $\epsilon_L = 151\epsilon_0$  [13],  $\sigma_h = 6.8 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Используя систему уравнений (5), получаем, что среднее сопротивление контакта между частицами Al равно  $6.5 \times 10^7 \text{ Ом}$ , а средняя емкость контакта  $0.027 \text{ пФ}$ .

В ряде случаев, например, при использовании мелкодисперсного наполнителя, параметры контакта определяются преимущественно свойствами межфазной границы. Это связано с тем, что при уменьшении размеров частиц наполнителя межфазная граница фактически выступает в ро-

ли самостоятельной фазы, занимающей значительную часть объема композита [17]. В таких случаях исследование свойств полимерных композитов в СВЧ-области может дать необходимую информацию о свойствах межфазной границы и процессах, протекающих в ней.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л.А. Новокшоновой, В.Г. Гриневу, Ю.В. Борисову, О.И. Кудиновой и Г.М. Тарасовой за предоставленные образцы композиционных материалов, Ю.Н. Казанцеву за методическую помощь в измерении электрических свойств композитов в СВЧ-диапазоне и ценные замечания, сделанные при обсуждении работы:

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Springett B.E. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 24. P. 1463.
2. Carbon Black-Polymer Composites: The Physics of Electrically Conducting Composites / Ed. by Sichel E.K. New York; Basel: Marcel Dekker, 1982.
3. Chen C.C., Chou Y.C. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 2529.
4. Nitsch K., Dziedzic A., Czarczynska H., Licznerski B.W. // Int. J. Electronics. 1994. V. 76. № 5. P. 981.
5. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977.
6. Borisov Yu.V., Grinev V.G., Kudinova O.I., Novokshonova L.A., Tarasova G.M., Ponomarenko A.T., Tchmutin I.A., Ryukina N.G., Shevchenko V.G. // Acta Polymerica. 1992. V. 43. № 2. P. 131.
7. Лущайкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
8. Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики. М.: Мир, 1965.
9. Kryszewski M. Semiconducting polymers. Warszawa: PWN-Polish sci. publ. 1980.
10. Moonen J.T., van der Putten D., Brom H.B., Brokken-Zijp J.C.M., Michels M.A.J. // Synthetic Metals. 1991. V. 41 - 43. P. 969.
11. Scarisbrick R.M. // J. Phys. D. 1973. V. 6. № 17. P. 2098.
12. Федор Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
13. Чумутин И.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИСПМ РАН, 1992.
14. Чумутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
15. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 76. № 2. P. 475.
16. Филиппов П.Г., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т., Бендерский В.А., Овчинников А.А. // Обз. инф. Сер. Общеотраслевые вопросы. М.: НИИТЭХим. 1984. Вып. 1 (219). С. 53.
17. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.

## Concentration Dependence of the Electrical Conductivity of Composites at a High-Frequency Plateau

I. A. Chmutin, N. G. Ryvkina, A. T. Ponomarenko, and V. G. Shevchenko

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

**Abstract**—A model describing the concentration dependence of electrical conductivity in composites containing conducting fillers in the region of high-frequency plateau was advanced. Theory and experimental evidence showed that, at a high-frequency plateau, the conductivity of composite materials was independent of their structure. The relationships were obtained, which allowed the estimation of the parameters of contacts between filler particles and the description of concentration–frequency dependences of electrical conductivity and dielectric permittivity in a wide range of variations of frequency and filler content in terms of the RC-circuit model. In the case of composites, microwave dielectric measurements may be used to study the interface.