

УДК 541.64:532.135:536.7

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ – ШУНГИТОМ

© 1999 г. И. Л. Дубникова*, Н. Ф. Кедрина*, А. Б. Соловьева*, Н. Н. Рожкова**,
И. А. Чмутин***, А. Т. Пономаренко***, А. О. Барапов*, М. А. Ляпунова*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук
185610 Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

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

Поступила в редакцию 16.04.98 г.
Принята в печать 13.07.98 г.

Изучено влияние содержания и типа шунгита на механические и электрические свойства композиций на основе ПП. Исследованы три типа шунгита с содержанием углерода 98, 30 и 2.5 мас. %. Тип шунгита слабо влияет на характер концентрационных зависимостей механических свойств композиций. Установлено, что деформационное поведение композиций ПП-шунгит соответствует закономерностям для систем с высоким уровнем межфазной адгезии. Существование адгезионного взаимодействия между шунгитом и ПП подтверждено результатами электронно-микроскопического анализа. Получены концентрационные зависимости электропроводности композиций на постоянном токе и СВЧ-диапазоне. На постоянном токе зависимость электропроводности композиций от концентрации углеродной фазы в шунгите появляется только вблизи порога протекания (~25 об. %). В СВЧ-области зависимость электропроводности и диэлектрической проницаемости от типа шунгита появляется при значительно более низких наполнениях (~8 об. % на частоте 4.8 ГГц), поскольку на этих частотах вклад в проводимость вносят и те частицы наполнителя, которые разделены полимерными прослойками.

ВВЕДЕНИЕ

Возможности получения электропроводящих полимерных материалов за счет введения технического углерода, графита и других проводящих дисперсных частиц и пути регулирования их свойств исследованы достаточно широко, и этой проблеме посвящены многочисленные статьи [1–6] и обзоры [7–9]. Анализ литературных данных показывает, что электрические свойства композиций определяются многими факторами, такими как природа и содержание наполнителя, его собственная электропроводность [7, 9], межфазное взаимодействие и характер диспергирования проводящей фазы в полимерной матрице [6, 8, 9], специфические характеристики наполнителя (размер и форма частиц [1, 3], удельная поверхность, структура агрегатов [6]). Комплекс механических свойств дисперсно наполненных полимеров (модуль упругос-

ти, предел текучести, деформации и прочность при разрушении, ударная прочность) также зависит от содержания жестких включений [10, 11], размера [12–18] и формы частиц наполнителя [19], а также от уровня адгезионной прочности слоя между полимером и дисперсной фазой [20]. С увеличением содержания жесткого наполнителя возрастает модуль упругости полимера, но, как правило, ухудшаются его пластические свойства.

Представляет интерес исследование возможностей использования в качестве нового электропроводящего наполнителя природного углеродсодержащего минерала – шунгита. Основными компонентами шунгитов являются углерод и силикаты, соотношение которых изменяется в широких пределах. Структура шунгитовых пород

характеризуется равномерным распределением входящего в их состав углерода между мелкими зернами силикатной фазы [21]. При изменении содержания углерода в шунгите от 2.5 до 98 мас. % его электропроводность возрастает почти на 10 порядков [21]. Поверхность частиц шунгита имеет мозаичную структуру, включающую углеродные и минеральные участки. Если углеродные и минеральные участки имеют различную адгезию к полимерной матрице, изменение типа шунгита может оказывать существенное влияние как на механические, так и на электрические свойства композита.

Настоящая работа посвящена изучению влияния типа и содержания шунгита на механические и электрические свойства композиций на основе ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали изотактический ПП с показателем текучести расплава, равным 2.2 г/10 мин ($H = 2.1$ кг и $T = 190^\circ\text{C}$).

В качестве наполнителя использовали три типа измельченного шунгита с различным содержанием углерода: шунгит-I с содержанием углерода 98% (далее обозначается как Ш-98), шунгит-III с содержанием углерода 30% (Ш-30) и лидит с содержанием углерода 2.5% (Ш-2.5). Измельчение шунгита проводили на керамическом вибромагнитном аппарате ЦИ-05 ("Объединение механобр", г. Санкт-Петербург) и на шаровой мельнице, сконструированной в Институте твердого тела и минерального сырья (г. Новосибирск). По данным седиментационного анализа, средний размер частиц для всех используемых шунгитов составлял 2–10 мкм. Дисперсный состав наполнителя также анализировали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-35. Исследовали исходные порошки шунгита и поверхности низкотемпературных сколов пленочных образцов композиций.

Композиции получали путем смешения компонентов в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе в присутствии стабилизаторов термоокислительной деструкции. Температура смешения составляла 190°C , скорость вращения роторов 40 об/мин, время смешения 10 мин. Объемное содержание шунгита в композициях Φ варьировали от 1 до 50 об. %.

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили прессованием при 190°C

при давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 20 град/мин.

Испытания на растяжение образцов в форме лопаток проводили на испытательной машине "Инстрон-1122" при комнатной температуре и относительной скорости деформирования 0.67 мин^{-1} .

Микропроцессы деформирования изучали путем анализа поверхностей деформированных образцов методом электронной микроскопии.

Электропроводность на постоянном токе σ_{dc} измеряли четырехэлектродным методом [22]. Электроды приклеивали электропроводящим клеем фирмы "Fujikura Kasei", имеющим электропроводность $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Действительную ϵ' и мнимую ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости в СВЧ-области измеряли резонаторным методом [23] на измерителях КСВН серии Р2. Измерения проводили на частотах 4.8; 6.6; 11.1 и 20.3 ГГц. Из величины ϵ'' по формуле $\sigma_{ac} = 2\pi f\epsilon_0\epsilon''$ (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость свободного пространства) находили значение электропроводности на частоте f .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопический анализ исходных порошков шунгитов

На рис. 1 приведены микрофотографии порошков трех исследованных типов измельченных шунгитов. Видно, что частицы имеют неправильную форму и характеризуются широким распределением по размерам. Во всех типах шунгитов основная фракция частиц имеет размер $d = 3$ – 10 мкм. Для Ш-30 и Ш-98 характерно присутствие значительной доли (10–20%) мелких частиц с $d < 1$ мкм, при этом содержание такой фракции выше в случае Ш-30 (рис. 1б). Доля крупных частиц наиболее высока (около 10%) в Ш-98 ($d = 20$ – 50 мкм) и в Ш-2.5 ($d = 20$ – 100 мкм). Присутствие частиц анизотропной формы характерно для Ш-98 (рис. 1а).

Механические свойства композиций

Механические свойства композиций ПП–шунгит при растяжении были исследованы в диапазоне содержания шунгита 1–50 об. %. Исходный ПП относится к высокопластичным полимерам и в процессе одноосного растяжения деформируется неоднородно с образованием шейки. Высокие пластические деформации реализуются за счет распространения шейки на весь образец и последующего ориентационного упрочнения. В наполненных полимерах способность к образованию и развитию шейки сохраняется лишь в определенной области Φ , и при увеличении содержания же-

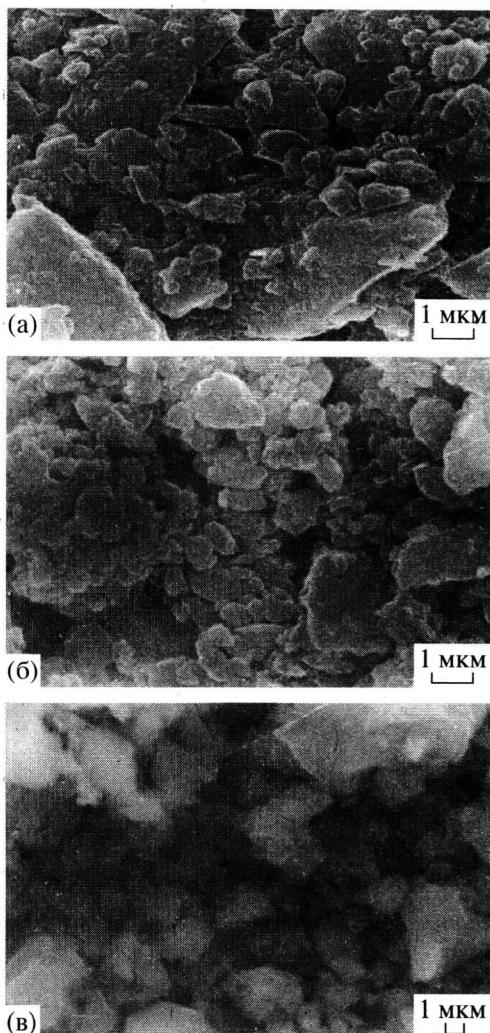


Рис. 1. Микрофотографии порошков измельченных шунгитов Ш-98 (а), Ш-30 (б) и Ш-2.5 (в).

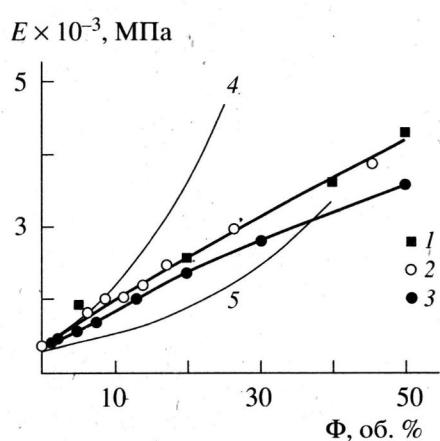


Рис. 2. Зависимости модуля упругости композиций от содержания наполнителя Ш-2.5 (1), Ш-30 (2), Ш-98 (3), сажи (4) [3]; 5 – расчетная зависимость для сферических частиц при абсолютной адгезии [10].

стких включений наблюдается переход от вязкого к хрупкому разрушению при низких макроскопических деформациях.

На рис. 2–4 представлены зависимости механических характеристик при растяжении трех типов композиций ПП–шунгит (модуля упругости E , предела текучести σ_t , напряжения распространения шейки σ_w и относительного удлинения при разрыве ε_p) от содержания и типа шунгита.

Из рис. 2 видно, что тип шунгита слабо влияет на характер концентрационных зависимостей E (кривые 1–3). При введении 50 об. % шунгита модуль упругости наполненного ПП возрастает в 3 раза. На рис. 2 приведена также расчетная концентрационная зависимость E для жестких сферических включений при абсолютной адгезии между фазами (кривая 5) по данным работы [10]. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные для композиций с такими наполнителями, как CaCO_3 [11, 19] и $\text{Al}(\text{OH})_3$ [14], достаточно хорошо согласуются с расчетными. Кроме того, более высокие значения модуля упругости наблюдались при наполнении ПП мелкодисперсной сажей [3] (рис. 2, кривая 4), в ряде работ при использовании частиц нанометровых размеров [12–13] и частиц анизотропной формы [19]. Увеличение E композиций в случае ультратонких частиц, как правило, объясняют образованием агрегатов цепочечной структуры или изменением морфологии полимера. Из данных рис. 2 следует, что при введении всех исследованных типов шунгита модуль упругости ПП возрастает сильнее, чем предсказывает расчетная зависимость, но менее резко, чем при наполнении мелкодисперсной сажей.

Концентрационные зависимости предела текучести для разных типов композиций ПП–шунгит показаны на рис. 3 (кривые 1–3). Известно, что характер концентрационной зависимости σ_t наполненных полимеров в значительной степени определяется уровнем адгезионной связанности компонентов. В случае нулевой адгезии модель минимального эффективно нагруженного сечения [10] предсказывает снижение σ_t композита с ростом Φ . Соответствующая расчетная концентрационная зависимость σ_t приведена на рис. 3 (кривая 4). Для систем с высокой адгезией теоретически было предсказано [24] повышение σ_t с увеличением Φ . Экспериментальные зависимости σ_t от Φ во многих случаях хорошо описываются моделью минимального эффективно нагруженного сечения [3, 11, 18]. Рост σ_t или слабая зависимость σ_t наполненных полимеров от содержания жестких включений экспериментально наблюдалась в случае химического взаимодействия фаз

[5, 20], при использовании ультратонких частиц наполнителя [5, 16–18] или частиц анизотропной формы [19]. Как видно из рис. 3, σ_t композиций ПП–шунгит с ростом Φ снижается значительно слабее по сравнению с расчетной зависимостью, предполагающей отслоение всех включений. При этом в случае композиций Ш-30 наблюдается даже экстремальная зависимость σ_t от Φ с максимумом при $\Phi = 2.5$ об. % (кривая 2). Такое отклонение экспериментальных данных от расчетных (кривая 4) свидетельствует о меньшем содержании микропор в зоне перехода к пластическому течению и соответственно о сохранении доли связанных с полимером частиц шунгита. На присутствие доли неотслоенных частиц в области перехода в шейку указывает также увеличение напряжения распространения шейки с ростом Φ (кривые 2', 3'). Более заметное снижение σ_t при повышении Φ в случае Ш-2.5 (кривая 1) может быть связано с облегченным отслаиванием крупных включений, достаточно высокое содержание которых характерно для данного наполнителя.

На рис. 4 показано влияние содержания шунгита на предельные деформации композиций при растяжении. При введении всех исследованных шунгитов наблюдается сильное падение деформационных свойств ПП. Уже при малом содержании наполнителя не происходит распространения шейки на весь образец, при повышении Φ материал разрушается на стадии формирования шейки, и при $\Phi > 8$ об. % композиции разрушаются квазихрупко. Для композиций с высокопластичными матрицами хрупкое разрушение при низких Φ наблюдалось в условиях затрудненного протекания микропроцессов отслоения за счет повышения адгезии [20] или уменьшения размера частиц наполнителя [14, 15].

С целью изучения микропроцессов межфазного расслоения в композициях ПП–шунгит был проведен электронно-микроскопический анализ поверхностей деформированных образцов с содержанием наполнителя 5 и 20 об. %. Для композиций с низким значением Φ характерно невысокое содержание отслоенных частиц в упруго деформированной области и в области перехода в шейку. В процессе формирования шейки наблюдается увеличение числа микропор, инициированных частицами наполнителя, и их пластический рост в ходе вытяжки полимера. На рис. 5 приведены микрофотографии области шейки для трех типов композиций с $\Phi = 5$ об. %. Видно, что в микропорах поверхность частиц шунгита частично покрыта слоем полимера, и они остаются связаны с границами поры полимерными тяжами, т.е. даже при достаточно высокой степени вытяжки

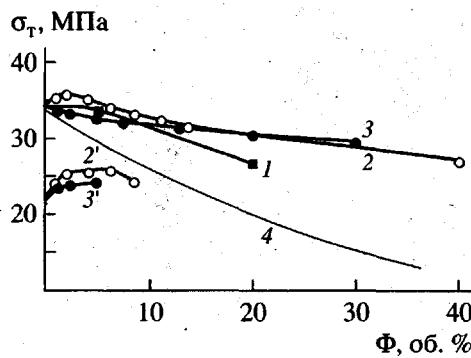


Рис. 3. Зависимости предела текучести (1–3) и напряжения распространения шейки (2', 3') композиций с Ш-2.5 (1), Ш-30 (2, 2'), и Ш-98 (3, 3') от содержания наполнителя и расчетная концентрационная зависимость σ_t (4) для систем с нулевой адгезией, соответствующая модели минимального сечения [10].

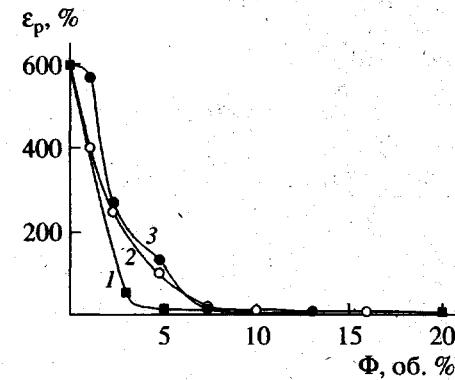


Рис. 4. Зависимости относительного удлинения при разрыве композиций с Ш-2.5 (1), Ш-30 (2) и Ш-98 (3) от содержания наполнителя.

полимера в шейке ($\epsilon \approx 300\%$) не происходит полного межфазного расслоения. На рис. 6 приведены микрофотографии композиций с $\Phi = 20$ об. % в области разрушения. Видно, что разрушение осуществляется квазихрупко. При этом как в узкой локальной зоне пластического течения (области разрушения), так и вне ее число отслоенных частиц мало. Из приведенных данных следует, что шунгит обладает повышенной адгезией к ПП, и разрушение в значительной мере имеет когезионный характер.

Таким образом, в соответствии с результатами микроскопического анализа, наблюдаемый характер концентрационных зависимостей механических свойств композиций может быть объяснен существованием адгезионного взаимодействия между шунгитом и ПП. Кроме того, более высокие по сравнению с расчетными значения модуля упругости композиций могут быть связа-

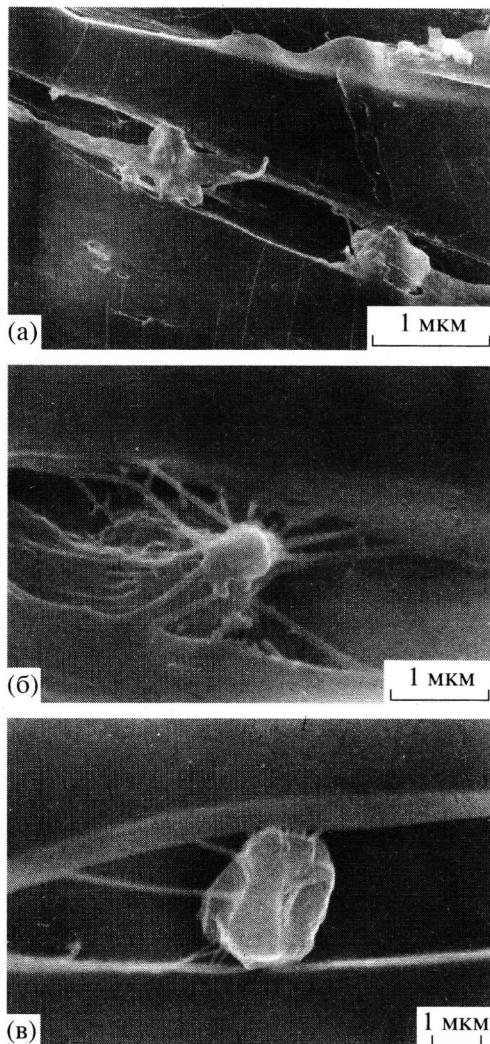


Рис. 5. Микрофотографии области шейки для композиций с Ш-98 (а), Ш-30 (б) и Ш-2.5 (в) с $\Phi = 5$ об. %. Направление растяжения горизонтальное.

ны с присутствием определенной доли анизометрических частиц, со способностью присутствующей мелкодисперсной фракции частиц шунгита к образованию агрегатов цепочечной структуры или с изменением морфологии ПП в присутствии шунгита. Однако химическая природа адгезионного взаимодействия остается неясной. Если адгезия между фазами обусловлена присутствием углерода в наполнителе, то наблюдающиеся в широком диапазоне содержания углерода в шунгитах аналогичные закономерности микро- и макроскопического поведения композиций могут быть связаны с разной морфологией частиц шунгита. Так, в Ш-2.5 углеродная фаза представляет собой тонкие пленки толщиной до 100 Å на поверхности силикатных частиц. Очевидно, что объяснение наблюдаемых закономерностей тре-

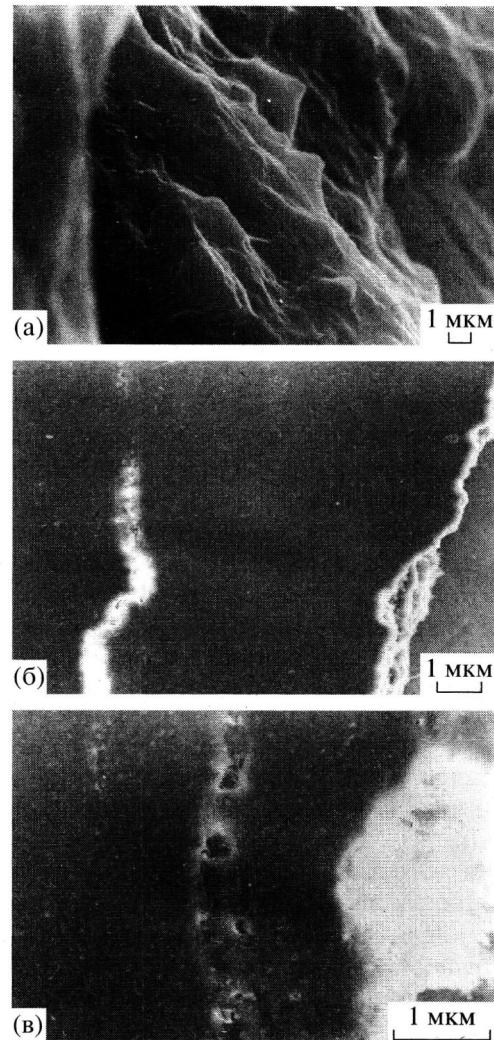


Рис. 6. Микрофотографии области разрушения для композиций с Ш-98 (а), Ш-30 (б) и Ш-2.5 (в) с $\Phi = 20$ об. %. Направление растяжения горизонтальное.

бует более глубокого анализа взаимосвязи между химической природой поверхности частиц шунгита, дисперсным составом наполнителя и механическими свойствами композиций.

Электрические свойства композиций

На рис. 7 приведена зависимость электропроводности блочных шунгитовых пород от объемного содержания в них углерода Φ_C , рассчитанная на основании данных, приведенных в работе [21]. Согласно рисунку, с увеличением Φ_C от 7 до 60 об. % электропроводность изменяется на несколько порядков. Полученная зависимость хорошо экстраполируется скейлинговым соотношением

$$\sigma_{dc} \sim (\Phi_C - \Phi_{C*})^t$$

со следующими параметрами: пороговая концентрация $\Phi_{C^*} = 0 \pm 0.25$ об. %, критический индекс $t = 1.92 \pm 0.02$. Величина критического индекса t близка к значениям, полученным для трехмерных неупорядоченных систем в рамках теории протекания [25] и экспериментально [26, 27]. Нулевое значение пороговой концентрации углерода подтверждает отмеченную в работе [21] особенность структуры шунгитовых пород, заключающуюся в мелкозернистости составляющих ее компонентов и равномерности распределения шунгитового углерода между зернами силикатной фазы. При содержании углерода более 20 об. % он образует матрицу, в которой равномерно распределены зерна силикатных минералов. При меньшем содержании углерод образует на поверхности силикатных частиц проводящие пленки толщиной до 100 Å. Такая структура углеродной фазы обеспечивает сквозную проводимость через породу даже при низкой концентрации углерода.

Характерный размер неоднородностей структуры в шунгитовых породах составляет величину порядка 100–300 Å [21]. Поэтому размер используемых в работе частиц измельченного шунгита позволяет считать их состоящими из однородного вещества с эффективными электропроводностью и диэлектрической проницаемостью. Вследствие этого композиции с дисперсным шунгитовым наполнителем могут служить хорошими модельными системами для изучения влияния электропроводности наполнителя на электрические свойства композиций.

На рис. 8 приведены зависимости электропроводности на постоянном токе от объемного содержания наполнителя для композиций на основе ПП и трех типов измельченных шунгитов. Как следует из рис. 8, пороги протекания Φ^* для композиций с различными шунгитами близки и составляют величину около 25 об. %. При низких Φ электропроводность на постоянном токе не зависит от типа шунгита практически до порога протекания (вплоть до 20 об. %). По-видимому, это связано с тем, что ниже порога протекания частицы наполнителя изолированы и σ_{dc} композиций определяется главным образом проводимостью полимерных прослоек между ними. Зависимость σ_{dc} от типа шунгита появляется только в непосредственной близости от порога протекания, когда размеры конечных кластеров становятся сравнимыми с размерами образца. При $\Phi > \Phi^*$ различие между электропроводностью композиций, наполненных шунгитами разного типа, увеличивается с ростом содержания наполнителя.

На рис. 9 представлены концентрационные зависимости электропроводности и диэлектричес-

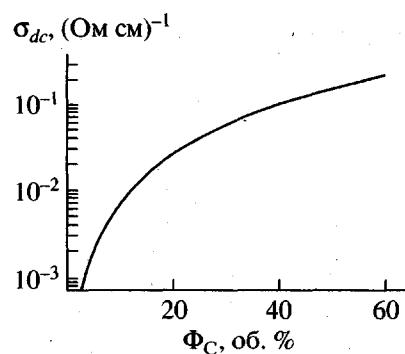


Рис. 7. Зависимость σ_{dc} шунгитовых пород от объемного содержания в них углерода, рассчитанная на основе данных работы [21].

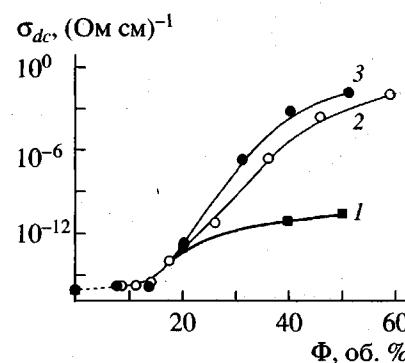


Рис. 8. Зависимости электропроводности на постоянном токе для композиций с Ш-2.5 (1), Ш-30 (2) и Ш-98 (3) от содержания шунгита.

кой проницаемости композиций на частоте 4.8 ГГц (зависимости на частотах 6.6; 11.1 и 20.3 ГГц имеют аналогичный характер). Видно, что в переменных электромагнитных полях зависимость σ_{ac} и диэлектрической проницаемости от типа шунгита появляется при значительно более низких значениях Φ (~8 об. % на частоте 4.8 ГГц), т.е. на этих частотах вклад в проводимость вносят и те частицы наполнителя, которые разделены полимерными прослойками [28].

Зависимости ϵ' композиций с различными шунгитами от объемного содержания углеродной фазы в композите Φ_c показаны на рис. 10. Как видно, кривые, соответствующие разным типам шунгита, не совпадают. При одинаковом содержании углерода в композите диэлектрическая проницаемость увеличивается с уменьшением содержания углерода в шунгите. Такой эффект может быть объяснен влиянием фактора формы проводящей фазы, а именно структурированностью углеродной фазы (образованием тонких пленок) в шунгитах с низким содержанием углерода.

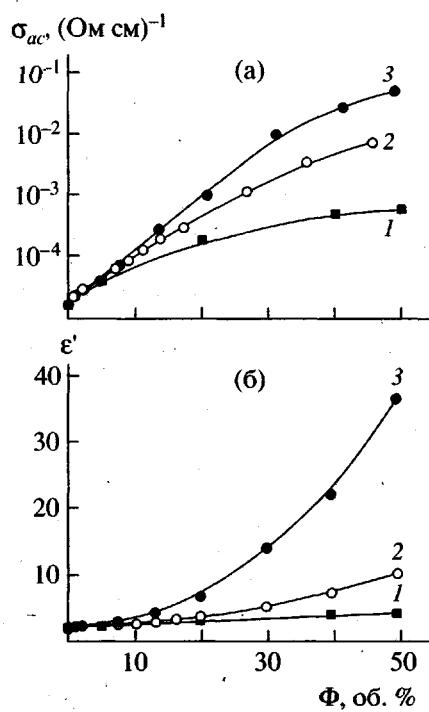


Рис. 9. Зависимости электропроводности (а) и действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (б) на частоте 4.8 ГГц для композиций с Ш-2.5 (1), Ш-30 (2) и Ш-98 (3) от содержания шунгита.

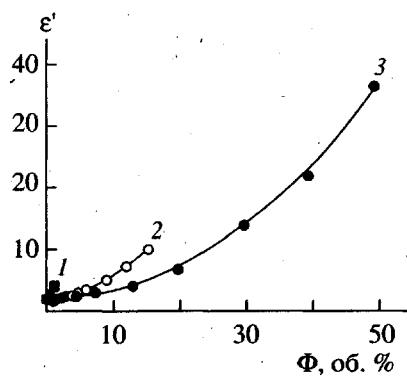


Рис. 10. Зависимости ϵ' на частоте 4.8 ГГц для композиций с Ш-2.5 (1), Ш-30 (2) и Ш-98 (3) от объемного содержания шунгитового углерода в композите.

Из полученных данных следует, что изменения типа шунгита и соответственно содержание углерода, можно в широких пределах варьировать электрические свойства полимерных композиций.

Шунгиты с содержанием углерода ниже 30% могут оказаться более перспективными по сравнению с традиционными наполнителями (графит, технический углерод и порошки металлов) для

получения материалов с электропроводностью 10^{-12} – 10^{-6} (Ом см) $^{-1}$, например антистатиков. В случае использования традиционных наполнителей проводимость композита указанного уровня достигается при $\Phi \sim \Phi^*$, т.е. в области концентраций наполнителя, где воспроизводимость электрических свойств неупорядоченных систем низка. При использовании шунгитов материалы с заданным уровнем электропроводности можно получить при $\Phi \gg \Phi^*$ (рис. 8), т.е. в области концентраций, где электрические свойства слабо зависят от содержания наполнителя, что существенно повышает воспроизводимость электрических свойств при изготовлении изделия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jurado J.R., Moure C., Duran, Rodriguez M., Linares A., Acosta J.L. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. № 15. P. 4022.
- Wessling B. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 16. P. 1200.
- Petrovic Z.S., Martinovic B., Diviakovic V., Budinski-Simendic J. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 9. P. 1659.
- Malik T.M., Carreau P.J., Grmela M., Dufresne A. // Polym. Composites. 1988. V. 9. № 6. P. 412.
- Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 462.
- Wessling B. // Kunststoffe. 1986. V. 76. P. 93.
- Lux F. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. № 2. P. 285.
- Karasek L., Sumita M. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 2. P. 281.
- Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
- Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
- Chacko V.P., Farris R.J., Karasz F.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 9. P. 2701.
- Vollenberg P.H.T., Heikens D. // Polymer. 1989. V. 30. № 9. P. 1656.
- He D., Hang B. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 4. P. 617.
- Дубникова И.Л., Тополкараев В.А., Парамзина Т.В., Городова Е.В., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 841.
- Dubnikova I.L., Oshman V.G., Gorenberg A.Ya. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 6. P. 1613.
- Sumita M., Tsukomo Y., Miyasaka K., Ishikawa K. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 6. P. 1757.
- Pukanszky B., Fekete E., Tudos F. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 28. P. 165.
- Voros G., Pukanszky B. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 16. P. 4171.
- Pukanszky B., Belina K., Rockenbauer A., Maurer F.H.J. // Composites. 1994. V. 25. № 3. P. 205.
- Pegoraro M., Penati A., Cammarata E., Aliverti M. // Polymer Blends: Process, Morphology and Properties /

- Ed. by Kryszewski M., Galeski A. New York; London: Plenum press, 1983. V. 2. P. 205.
21. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. Калинина Ю.К. Петрозаводск: Карелия, 1984. С. 181.
 22. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
 23. Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики. М.: Мир, 1965.
 24. Горбунова Н.В., Кнуянц Н.Н., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Тополкараев В.А. // Механика композит. материалов. 1990. № 2. С. 336.
 25. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Status Solidi B. 1976. V. 76. № 2. P. 475.
 26. Moonen J.T., D. van der Putten, Brom H.B., Brokken-Zijp J.C.M., Michels M.F.J. // Synt. Met. 1991. V. 41–43. № 3. P. 969.
 27. Song Y., Noh T.W., Lee S-I., Gaines J.R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 2. P. 904.
 28. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 291.

Mechanical and Electrical Properties of Polypropylene Compositions with Shungite as Carbon-Containing Filler

I. L. Dubnikova*, N. F. Kedrina*, A. B. Solov'eva*, N. N. Rozhkova**, I. A. Chmutin***,
A. T. Ponomarenko***, A. O. Baranov*, and M. A. Lyapunova*

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117977 Russia

** Institute of Geology, Karelian Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
ul. Pushkinskaya 11, Petrozavodsk, Karelia, 185610 Russia

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

Abstract—The influence of the content and type of shungite (filler) on the mechanical and electrical properties of PP-based compositions was investigated. Three types of shungite with a carbon content of 98, 30, and 2.5 wt % were studied. The concentration dependence of the mechanical properties of compositions was little affected by the shungite type. It was found that PP–shungite compositions are deformed as systems with strong interphase adhesion. The existence of adhesive interaction between shungite and PP was confirmed by electron microscopy. Concentration dependences of the electric conductivity of compositions for direct current and in the super-high frequency (SHF) range were measured. The dc electric conductivity of compositions depends on the carbon phase concentration in shungite only near the percolation threshold (~25 vol %). Dependence of the ac electric conductivity and permittivity on the shungite type in the SHF range was observed at an essentially lower volume fraction (~8 vol % at 4.8 GHz) because the filler particles separated by polymer interlayers also contributed to conductivity at these frequencies.