

УДК 541.64:537.2

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ¹

© 2001 г. И. А. Чмутин*, Г. И. Козуб**, А. Т. Пономаренко*, Т. Н. Данильчук**,
Д. Г. Белов**, О. Н. Ефимов**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 30.12.1999 г.
Принята в печать 08.11.2000 г.

Разработаны новые композиционные материалы на основе полианилина и поликацетилена и проводящего наполнителя – графита. Проведен анализ данных электрофизического и электрохимического исследований и установлено допирорование матрицы путем инжекции носителей зарядов из частиц проводящего наполнителя. Изучение электрофизических свойств в зависимости от концентрации наполнителя, температуры, напряженности электрического поля и других факторов, а также электрохимического поведения таких композитов, включая их допирорование катионами лития, позволило выявить особенности механизма транспорта носителей зарядов в изученных композиционных материалах.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени осуществлен синтез многочисленных полисопряженных полимеров и изучены основные закономерности их допирорования донорно-акцепторными соединениями [1]. Из анализа обширных экспериментальных данных следует, что в полимер-полимерных смесях такие полисопряженные полимеры применяются как правило в качестве электропроводящего наполнителя, а непроводящие полимеры используют в роли матрицы [2, 3].

Систематические исследования электрофизических свойств композиционных материалов, в которых полисопряженный полимер выступает в качестве матрицы, практически отсутствуют. Между тем такого рода данные чрезвычайно важны как с научной, так и с практической точек зрения, поскольку с их помощью можно уточнить и расши-

рить представления об электрических контактах в неупорядоченных средах [4], а также получать композиты с новыми электрическими свойствами, высокой термической и химической стабильностью.

В настоящей работе исследованы электрические и электрохимические свойства проводящих композиционных материалов с полимерной матрицей – недопиророванными полисопряженными полимерами (поликацетилен, полианилин) и проводящим наполнителем – графитом. Целью работы было установление возможности допирорования такой матрицы или по крайней мере ее доли в окрестности частиц наполнителя за счет инжекции носителей зарядов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликацетилен

Поликацетилен получали из предварительно очищенного и осущенного ацетилена на катализаторе Циглера–Натта состава $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ [5]. Катализатор готовили смешением раствора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в толуоле с $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ при соотношении

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32671a).

E-mail: anaron@ispmt.ru (Пономаренко Анатолий Тихонович).

Al : Ti = 4, [Ti] = 0.05 моль/л в токе аргона в течение 1 ч. В сосуд с катализатором при интенсивном перемешивании вводили ацетилен и следили за его поглощением по показаниям манометра. Полимеризацию вели до полного прекращения поглощения мономера, после чего полимер отфильтровывали в инертной атмосфере, промывали сухим толуолом, сушили в вакууме 3–4 ч и хранили до использования при 4°C. Содержание *цис*- и *транс*-формы полиацетилена в порошке контролировали ИК-спектроскопией по измерению интенсивности полос поглощения 3048, 1325, 735, 440 см⁻¹ (ν_{C-H} , δ_{C-H} , κ_{C-C} соответственно) для *цис*-изомера и 3015, 1015 ν_{C-H} , δ_{C-H} для *транс*-изомера. В исходном полиацетилене содержание *транс*-изомера – 80%, а *цис*-изомера – 20%.

Полианилин

Полианилин получали путем окислительной полимеризации анилина, для чего к смеси свежеперегнанного анилина с соляной кислотой ([HCl] = 1.5 моль/л) добавляли по каплям водный раствор персульфата аммония в течение 1 ч в мольном соотношении окислитель : анилин = 1 : 1. Температура реакции 0...–2°C. Полученный солянокислый полианилин после фильтрации отмывали до нейтральной реакции дистиллированной водой, спиртом и ацетоном, затем сушили при температуре не выше 60°C в вакууме в течение 3 ч. Основную форму полианилина получали обработкой полианилина раствором водного аммиака (3 мас. %), с последующей отмыvkой и сушкой, как описано ранее [6].

Приготовление композиционных материалов

Для сопоставления данных получали композиционные материалы на основе порошкообразного ПП марки А36 (ТУ 6-05-1849-78) электропроводностью 5×10^{-16} (Ом см)⁻¹, а также полиацетилена и полианилина. Электропроводность исходных полимеров полиацетилена и полианилина равна соответственно 5×10^{-12} и 2×10^{-10} (Ом см)⁻¹.

В качестве электропроводящего наполнителя использовали природный графит Завальевского месторождения марки ЭУЗ-М (ГОСТ 10274-79), зольность не более 0.5 %, поверхность по БЭТ 5 м²/г, плотность 2.2 г/см³. Частицы этого графита имели форму неправильных чешуек с отношением длины к толщине ~10. Использовали частицы размером 40–60 мкм. Электропроводность графита в плоскости слоев носит ярко выраженный металлический характер и достигает величи-

ны 10^4 (Ом см)⁻¹. Электропроводность в направлении, перпендикулярном слоям, на два порядка ниже. Для порошка графита, спрессованного под давлением 350 МПа, электропроводность составила 1.5×10^2 (Ом см)⁻¹.

Композиционные материалы полиацетилен + + графит и полианилин + графит получали по порошковой технологии, для чего порошкообразные матрицу и наполнитель смешивали при комнатной температуре с последующим прессованием при комнатной температуре. Композиционные материалы ПП + графит получали аналогичным образом, но прессование полученной смеси осуществляли при температуре выше температуры плавления полимера. Исходные частицы полимера и наполнителя имели близкие размеры, что позволяло получать композиционные материалы со статистическим распределением наполнителя в матрице.

Методы исследования электрофизических свойств композитов

Электропроводность композиционных материалов на постоянном токе σ_{dc} измеряли четырехэлектродным методом [7]. Электроды приклеивали к образцу проводящим серебряным kleem с собственной электропроводностью 10^4 (Ом см)⁻¹. С использованием этих же образцов измеряли их вольтамперные характеристики.

Для измерения температурных зависимостей электрических свойств в диапазоне 20–150°C применяли термокриостат ВТ 400 с терморегулятором БТ-71.

Методика электрохимических исследований

Электрохимические исследования осуществляли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием потенциостата ПИ-50. ЦВА снимали в интервале потенциалов 0–3 В относительно литиевого электрода сравнения. В качестве электролита использовали 0.5 М раствор LiClO₄ в смеси равных по объему количеств пропиленкарбоната и диметоксиэтана. Опыты проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами (фильтр Шотта). Рабочий электрод из исследуемого композиционного материала представлял собой прессованную пластину площадью 0.5 см². Платиновую проволоку использовали как противоэлектрод.

Проводили тщательную очистку растворителей и LiClO₄. Содержание влаги в электролите не превышало 0.02 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрофизические свойства композитов

На рис. 1 приведены зависимости электропроводности исследуемых композиционных материалов на постоянном токе от объемной концентрации графита v_f . В ряде работ показано [8, 9], что при v_f выше порога протекания v_f^* электропроводность на постоянном токе может быть записана так:

$$\sigma_{dc} \sim (v_f - v_f^*)^t, \quad (1)$$

где показатель степени t – одна из основных величин в теории протекания [4], называемая критическим индексом. Порог протекания v_f^* зависит от взаимодействия матрица–наполнитель, формы проводящих частиц, геометрии проводящих каналов и структурного типа композита. Согласно гипотезе универсальности, критический индекс t не зависит от геометрии проводящих каналов и определяется только размерностью композита [10]. Для трехмерных композитов структурного типа 3–0 [4] со сферическим проводящим наполнителем определены следующие значения: $v_f^* = 17\%$ и $t = 1.9$ [9].

Экспериментальные зависимости $\sigma_{dc}(v_f)$ исследуемых композитов аппроксимированы соотношением (1) с тем, чтобы методом наименьших квадратов найти порог протекания и критический индекс t .

Как следует из таблицы, величины порогов зависят от типа полимерной матрицы. Для композитов на основе ПП порог протекания составляет 9.3 об. %, что существенно меньше теоретического значения 17 об. %, полученного в рамках теории протекания для сферических частиц наполнителя. Значение критического индекса t для композитов ПП + графит равно 2.1 и с учетом ошибки эксперимента совпадает с теоретической величиной $t = 1.9$ для трехмерных композитов.

Для композитов полианилин + графит величины порога протекания и критического индекса t близки к значениям для композитов ПП + графит и составляют $v_f^* = 9.9$ об. % и $t = 2.05$.

Композиты на основе полиакрилена имеют порог протекания значительно ниже, чем два других типа композитов, он составляет 3.8 об. %. Значение критического индекса $t = 2.39$ отличается от величины, предсказываемой теорией протекания для трехмерных композитов.

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Полипропилен является

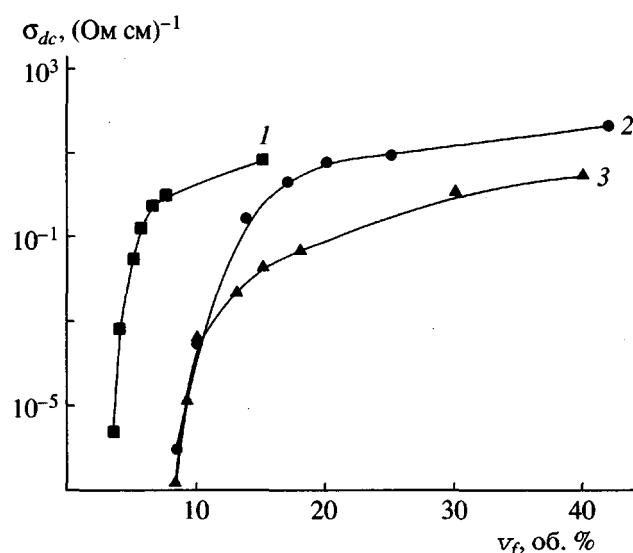


Рис. 1. Зависимость электропроводности на постоянном токе от содержания графита v_f для композитов с различной полимерной матрицей: 1 – поликарбонат, 2 – полианилин, 3 – ПП.

типовым диэлектриком, поэтому можно считать, что резкое увеличение электропроводности композитов вблизи концентрации графита $v_f^* = 9.3$ об. % происходит благодаря переходу диэлектрик–металл перколоационного типа [10]. При более низких концентрациях электропроводящие частицы наполнителя образуют изолированные друг от друга кластеры. При повышении концентрации, контактируя друг с другом, частицы наполнителя сливаются в бесконечный кластер – непрерывную пространственную сетку, по которой может протекать ток. Отличие порога протекания для композитов ПП + графит от теоретического значения 17 об. %, полученного в рамках теории протекания для сферических частиц наполнителя, связано, по-видимому, с чешуйчатой формой частиц графита, облегчающей образование проводящей сетки. В настоящее время с помощью

Значения порога протекания v_f^* и критического индекса t для графитонаполненных композитов с различной полимерной матрицей

Матрица	v_f^* , об. %	t
Поликарбонат	3.8 ± 0.2	2.39 ± 0.18
Полианилин	9.9 ± 0.4	2.05 ± 0.22
Полипропилен	9.3 ± 0.4	2.10 ± 0.2

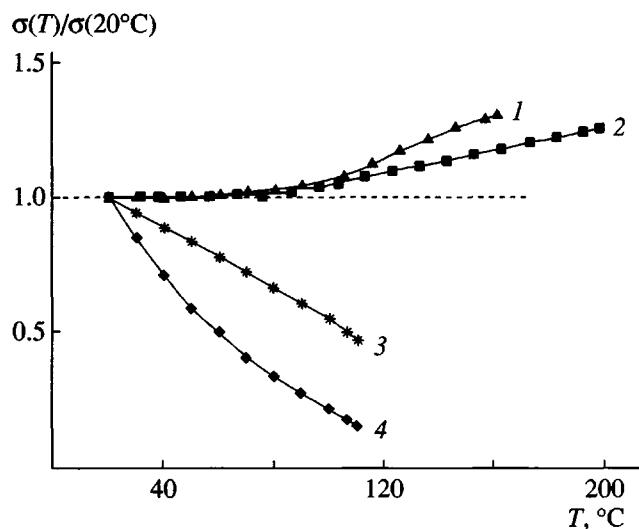


Рис. 2. Температурные зависимости приведенной электропроводности $\sigma(T)/\sigma(20^\circ\text{C})$ для композитов на основе полиацетилена (1, 2) и ПП (3, 4). Содержание графита $v_f = 4.0$ (1), 5.5 (2), 18.0 (3) и 10.0 об. % (4).

теории протекания не удается рассчитать значение порога протекания для композиционных материалов с наполнителями, которые имеют форму неправильных чешуек. Использование порошковой технологии в случае близких размеров частиц матрицы и наполнителя дает возможность получать композиционные материалы со статистическим, близким к симметричному, распределением фаз. Таким образом, именно для композиционных материалов, полученных этим методом на основе проводящих частиц наполнителя и непроводящей матрицы, значение порога протекания будет близко к теоретическому.

В связи с этим можно заключить, что значение критического индекса t для композитов ПП + графит близко к теоретическому, поскольку его величина зависит не от формы частиц наполнителя, а только от размерности композита.

Подобные значения v_f^* и t получены и с полианилиновой матрицей, поскольку для этого полисопряженного полимера характерна дырочная проводимость p -типа, и для его допирования обычно используют доноры протонов, например кислоты, и различные химические окислители, вследствие чего его электропроводность возрастает на несколько порядков [11]. При смешении с графитом полианилин, как и ПП, остается диэлектриком, и заметное повышение электропроводности в указанных системах наблюдается только при концентрациях наполнителя, достаточных для образования сетки контактирующих частиц наполните-

теля. В связи с этим величины порога протекания в обоих случаях близки, как и в изученном интервале концентраций графита величины электропроводности рассматриваемых композиционных материалов (рис. 1).

В противоположность полианилину полиацетилен может быть проводником как p -, так и n -типа [12]. В результате его смешения с графитом в композиционном материале за счет инжекции носителей зарядов из частиц графита полиацетиленовая матрица становится проводящей: можно представить, что благодаря этому вокруг частиц графита образуется области с повышенной электропроводностью, и заметные значения сквозной электропроводности композиционных материалов появляются, когда данные области начинают перекрываться друг с другом. В соответствии с рис. 1 это происходит при концентрациях, значительно более низких, чем те, при которых образуются сетка непосредственно контактирующих друг с другом частиц наполнителя. Необходимо отметить, сопоставляя ход кривых на рис. 1, что при одинаковом содержании графита, равном 8 об. %, электропроводность композитов с ПП и полианилином составляет 10^{-7} ($\Omega \text{ см}$) $^{-1}$, а композитов с полиацетиленом ~ 1 , т.е. отличается на семь порядков. Исходя из изложенного, можно считать, что при определенном соотношении полиацетилен и графита в композиционном материале реализуется n -допирование полиацетилен, которое наиболее отчетливо проявляется в окрестности порога протекания и свидетельствует о так называемой двойной переколяции за счет перекрывания областей с повышенным содержанием носителей заряда и появляющихся непосредственных электрических контактов между частицами проводящего наполнителя [13, 14]. Как и для других композиционных материалов, в которых наблюдается это явление, критический индекс электропроводности t превышает теоретическое значение, равное 1.9 [13].

Такой вывод подтверждают и результаты исследования зависимости электропроводности композитов от температуры T . На рис. 2 изображены зависимости $\sigma_{dc}(T)$ композитов ПП + графит и полиацетилен + графит. Как видно, с увеличением температуры электропроводность композитов с ПП-матрицей уменьшается, причем спад тем сильнее, чем ниже концентрация графита. Электропроводность композитов на основе полиацетиlena возрастает с повышением температуры. Различаются и абсолютные величины изменения σ . Если для композитов на основе ПП электропроводность при увеличении температуры на 80° меняется в 2–5 раз в зависимости от содержания

наполнителя, то в случае полиацетиленовой матрицы электропроводность композитов изменяется лишь на 10–15%.

Указанные отличия в изменении электропроводности исследованных композитов могут быть связаны именно с различием механизмов переноса носителей зарядов. Зависимости $\sigma_{dc}(T)$ композитов ПП + графит являются типичными для материалов, в которых транспорт носителей зарядов осуществляется по сетке контактирующих друг с другом частиц проводящего наполнителя, помещенного в непроводящую матрицу [15], поскольку коэффициент теплового расширения полимерной среды на несколько порядков выше, чем наполнителя. При увеличении температуры тепловое расширение матрицы приводит к уменьшению площади контактных пятен между частицами графита или даже к разрыву участков бесконечного кластера на изолированные кластеры, что проявляется в существенном уменьшении электропроводности композита. Чем ниже содержание наполнителя в полимере, тем менее плотной является непрерывная пространственная сетка из проводящих частиц наполнителя, тем более чувствительным оказывается она к разрыву отдельных цепочек и тем большее влияние оказывает на электропроводность увеличение температуры.

Для композитов полиацетилен + графит, в которых проводящая пространственная сетка состоит не только из контактирующих частиц наполнителя, но и из окружающего эти частицы слоя полимера, обогащенного носителями заряда, тепловое расширение полимерной матрицы не оказывает столь заметного влияния на электропроводность, как в предыдущем случае. Рост σ с повышением температуры (рис. 2, кривые 1 и 2) вызван термической активацией перехода носителей через энергетические барьеры, создаваемые дефектами структуры полимера [16].

Косвенным указанием на справедливость приведенных выше заключений могут являться также данные по зависимости электропроводности исследуемых композитов от времени t , прошедшего с момента изготовления образцов. Наиболее сильную зависимость наблюдали для композитов полиацетилен + графит. Как следует из рис. 3, электропроводность указанных композитов заметно уменьшается во времени, причем с увеличением концентрации наполнителя электропроводность меняется медленнее. Это наблюдение можно связать, по-видимому, с частичным окислением полиацетилена, поскольку он чувствителен к кислороду, взаимодействие с которым вызывает необратимые превращения в структуре и

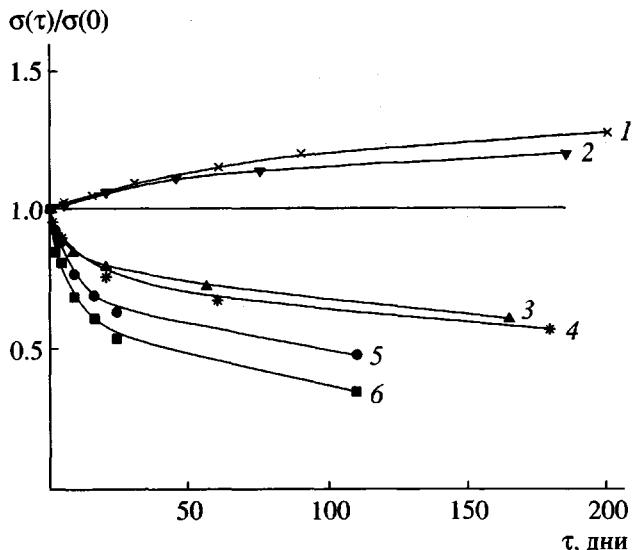


Рис. 3. Изменение с временем электропроводности образцов ПП + графит (1, 2) и полиацетилен + графит (3–6). $v_f = 10.0$ (1), 18.0 (2), 6.5 (3), 5.5 (4), 4.0 (5), 3.5 об. % (6).

уменьшение электропроводности [17]. Действительно, из данных ИК-спектроскопии следует, что в окисленных образцах полиацетилена присутствуют группы OH и CO. Одновременно, по данным рентгенографии, происходит некоторое разупорядочивание кристаллитов полиацетилена. Эти процессы приводят к наблюдаемому увеличению относительного сопротивления, однако замедленное изменение величины $\sigma(t)/\sigma(0)$ при содержании графита выше порога протекания или, иными словами, при определенном соотношении полиацетилена и графита инжекция носителей заряда (n -допирование) препятствует данному процессу.

Как следует из рис. 3, электропроводность композитов на основе ПП возрастает в процессе старения. Аналогичное поведение электропроводности наблюдали для систем ПВХ + технический углерод [18] и ПП + графит [19], в которых перенос носителей зарядов осуществлялся по сетке контактирующих частиц наполнителя. Это соответствует данным, приведенным в работах [13, 14], согласно которым увеличение электропроводности со временем связано с процессами вторичной кристаллизации и усадки полимерной матрицы. Указанные процессы вызывают эффективное увеличение объемной концентрации наполнителя и уменьшение контактного сопротивления между частицами наполнителя, что вызывает понижение электропроводности композита.

Электрохимическое поведение композитов

Приведенные результаты электрофизических исследований композиционных материалов позволили выявить границы концентраций графита, при которых возможно существенное изменение электрохимических свойств композитов. На рис. 4а

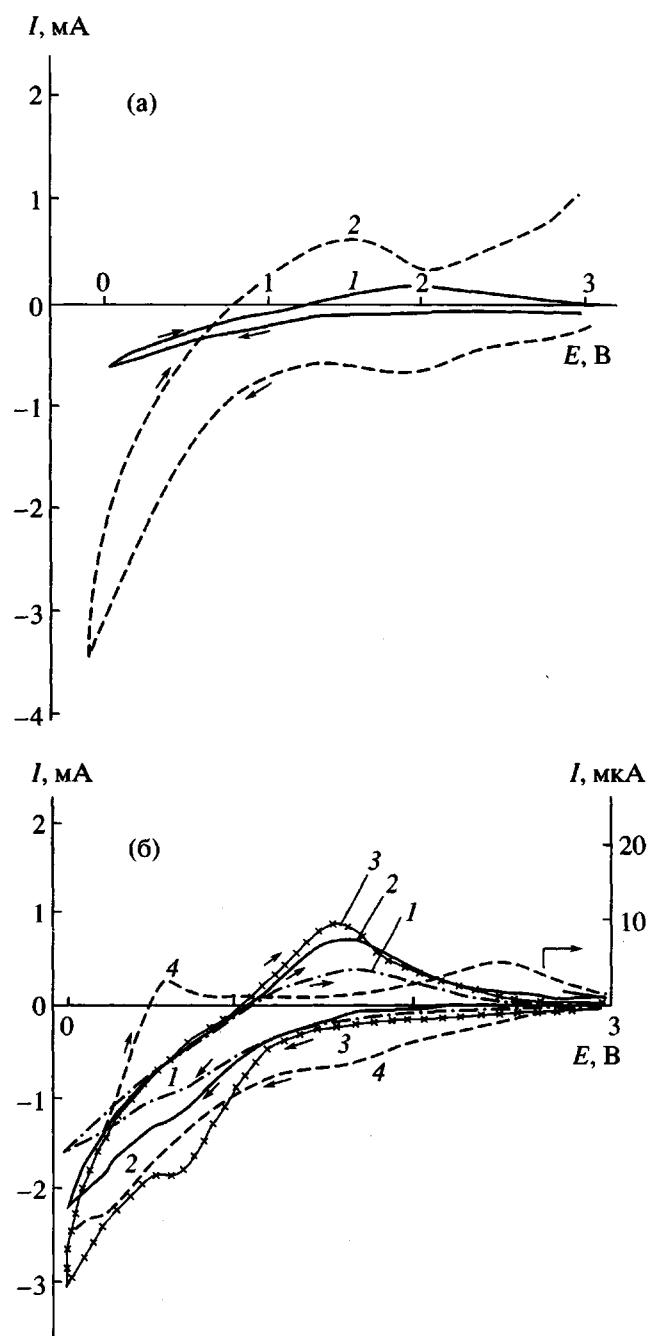


Рис. 4. ЦВА образцов полианилин + графит (а) и полиакрилат + графит (б) с объемным содержанием наполнителя 7.0 (1), 9.9 об. % (2) (а) и 4.0 (1), 4.5 (2), 5.0 (3), 6.5 (4) и 0 об. % (5) (б). Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

представлены ЦВА для двух составов композиционных материалов с полианилиновой матрицей, из которых следует, что при уменьшении потенциала графитсодержащего электрода на основе полианилина от 3 В до 0, измеренного относительно литиевого электрода сравнения, на катодной ветви начинается рост тока, что свидетельствует об интеркаляции ионов Li^+ в исследуемый композиционный материал. Наоборот, при развертке потенциала в противоположном направлении, т.е. от 0 до 3 В, на анодной ветви появляется максимум, свидетельствующий об деинтеркаляции катионов лития. Величины потенциалов, при которых наблюдаются максимумы анодного и катодного токов, и разность этих величин позволяют оценить, насколько легко и обратимо протекают процессы интеркаляции–деинтеркаляции. Дополнительные исследования показали, что скорость указанных процессов, о которой можно судить по высоте соответствующих максимумов токов, зависит от содержания графита в композите.

Можно было ожидать появления интеркаляции–деинтеркаляции Li^+ -ионов только после достижения порога протекания, так как при более низких концентрациях графита электропроводность композитов слишком мала. Следует отметить, что, в отличие от композита полианилин + + графит, в композите поликарбонат + графит интеркаляция–деинтеркаляция Li^+ -ионов может происходить и в пространстве между полимерными цепями поликарбоната.

Приведенные ЦВА для композитов полианилин + графит действительно свидетельствуют о том, что существенный рост тока на катодной и анодной ветвях наблюдается при исследовании образцов с объемным содержанием графита $\geq 9.9\%$, т.е. при достижении порога протекания.

ЦВА образцов поликарбонат + графит (рис. 4б) внешне сходны с приведенными выше, однако рост катодного и анодного токов более ярко выражен при существенно меньшем содержании графита – 4.5 об. %, т.е. на уровне найденного для этих композитов порога протекания.

Необходимо отметить, что как на катодной, так и на анодной ветвях ЦВА при изучении ненаполненного поликарбоната (рис. 4б, кривая 4) заметны только небольшие токи интеркаляции–деинтеркаляции, которые не превышают соответственно 25 и 5 мА. Эти токи можно лишь зарегистрировать при максимальной чувствительности прибора. При достижении концентраций графита в поликарбонатной матрице, соответствующих порогу протекания и выше, на катодных вет-

вых регистрируются токи, составляющие уже несколько миллиампер и возрастающие с повышением содержания графита. На анодной ветви ЦВА хорошо выражены, хотя и размытые, характерные для графитсодержащих композитов максимумы вблизи 1.4–1.6 В. Амплитуда этих максимумов повышается с концентрацией графита в композиционном материале.

Таким образом, данные, полученные с помощью ЦВА, коррелируют с результатами электрофизических измерений характеристик композитных материалов в том смысле, что увеличению электропроводности композитов вблизи порога протекания благодаря переходу диэлектрик–металл соответствует значительное ускорение процессов интеркаляции–деинтеркаляции Li^+ -ионов. При концентрациях графита в композиционном материале с полиацетиленовой и полианилиновой матрицами выше порога протекания повышение объемного содержания наполнителя приводит к относительно плавному увеличению количества внедренных катионов лития, о чём свидетельствует незначительное возрастание величин токов на катодной и анодной ветвях ЦВА (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением электрофизических и электрохимических методов изучены свойства композитов на основе недопированных полисопряженных матриц (полиацетилен, полианилин) и электропроводящего наполнителя – графита. Получены зависимости электропроводности указанных композитов от содержания наполнителя, температуры, времени с момента их изготовления, а также данные об интеркаляции этих композиционных материалов Li^+ -ионами. Показано, что композиционные материалы на основе полиацетиlena становятся проводящими при концентрациях графита более низких, чем композиты на основе полианилина и ПП, за счет инжекции носителей зарядов n -типа из частиц графита. В то же время полианилиновые матрицы, как и полипропиленовые, в изученных интервалах концентраций графита обнаруживают свойства типичных диэлектриков, для которых допирование носителями зарядов n -типа за счет инжекции последних нехарактерно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salaneck W.R., Friend R.H., Bredas J.L. // Phys. Rep. 1999. V. 319. P. 231.
2. Kaiser A.B. // Vaterials Science Forum. 1993. V. 122. P.13.
3. Kaiser A.B., Subramaniam C.K., Gilberd P.W., Wessling B. // Synth. Metals. 1995. V. 69. P. 197.
4. McLachlan D.S., Blaszkievich M., Newnman R.E. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 8. P. 2187.
5. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
6. Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. № 12. P. 2305.
7. 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. B. 43. № 2. S. 131.
8. Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Ryvkina N.G., Klason C., McQueen D.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 6. P. 1847.
9. Song Y., Noh T.W., Lee S.-I., Gaines J.R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 904.
10. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Solid B. 1976. V. 76. P. 475.
11. Электрохимия полимеров / Под ред. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. М.: Наука, 1990.
12. Mandal B.M. // J. Indian Chem. Soc. 1998. V. 75. P. 121.
13. Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Godovski D.Yu. // Synth. Met. 1994. V. 66. № 1. P. 19.
14. Лосото А.П., Усиченко В.М., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Пономаренко А.Т., Овчинников А.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1410.
15. Sherman R.D., Middleman L.M., Jacobs S.M. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 1. P. 36.
16. Development of High Conductivity Plastics // Tehno. Jap. 1990. № 23. P. 104.
17. Roshchupkina O.S., Tkachenko L.I., Efimov O.N. // Synth. Met. 1997. V. 90. P. 89.
18. Kawamoto H. // Carbon Black-Polymer Composites / Ed. by Sichel E.K. New York; Basel: Marcel Dekker, 1982. P. 156.
19. Чмутин И.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИСПМ РАН, 1992.

Electrical and Electrochemical Properties of Composites on the Basis of Polyconjugated Polymers and Conducting Fillers

I. A. Chmutin*, G. I. Kozub**, A. T. Ponomarenko*, T. N. Danil'chuk**,
D. G. Belov**, and O. N. Efimov**

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

**Institute of Energy Problems of Chemical Physics (Chernogolovka Branch), Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—New composite materials on the basis of polyaniline, polyacetylene, and graphite (a conducting filler) were developed. Data obtained by electrophysical and electrochemical methods were examined. It was established that the matrices of these composites were doped due to the ejection of charge carriers from the conducting filler particles. Studying the electrophysical properties of the composites at various filler concentrations, temperatures, electric field strengths, and other factors as well as their electrochemical properties, including the doping with lithium cations, made it possible to establish the mechanism of the transport of charge carriers in such composite materials.