

УДК 541.64:537.3

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ С ШУНГИТОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ¹

© 2004 г. И. А. Чмутин*, Н. Г. Рывкина*, А. Б. Соловьева**,
Н. Ф. Кедрина**, В. А. Тимофеева**, Н. Н. Рожкова***, Д. Н. McQueen****

*Институт радиотехники и электроники (Фрязинское отделение) Российской академии наук
141190 Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

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

****Chalmers University of Technology
S-412 96 Göteborg, Sweden

Поступила в редакцию 01.09.2003 г.

Принята в печать 03.02.2004 г.

Исследованы электрические свойства полимерных композиционных материалов с шунгитовым наполнителем. Изучены зависимости электропроводности от концентрации наполнителя, частоты электрического поля, температуры, времени выдержки при повышенных температурах. Сопоставлены свойства изученных материалов и композитов на основе традиционных углеродных наполнителей (сажа, графит). Шунгиты могут оказаться более перспективными наполнителями по сравнению с традиционными для получения материалов с электропроводностью 10^{-11} – 10^{-3} (Ом см) $^{-1}$, поскольку шунгитосодержащие композиты обладают более высокой воспроизводимостью и термостабильностью электрических свойств.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения электропроводящих композиционных материалов (ЭКМ) не теряет своей актуальности, несмотря на большие успехи, достигнутые в области синтеза полимеров с собственной проводимостью, поскольку невысокая механическая прочность и химическая нестабильность последних ограничивают возможности их практического использования. Создание ЭКМ осуществляют путем введения в матрицу дисперсных электропроводящих наполнителей: сажи, графита, порошков металлов, углеродных волокон и т.д.

В этой связи для разработки новых типов ЭКМ представляет интерес исследование шунгитового наполнителя (ШН). Этот материал получают при измельчении углеродсодержащих горных пород – шунгитов [1]. Основные компоненты шунгита – некристаллический углерод с метаста-

бильной структурой и двуокись кремния (кремнезем). В состав шунгита входит также ряд оксидов металлов [2]. Содержание углерода в породах изменяется от 2 до 98 мас. %. Месторождения шунгитовых пород неглубокого залегания находятся на площади порядка 9000 км², их разведанные запасы на территории России оцениваются в сотни миллионов тонн [1, 2].

Отличительным свойством ШН является хорошая совместимость с полярными и неполярными полимерами, что позволяет получать композиты с высокими степенями наполнения [3, 4]. Это связано с мозаичной структурой поверхности шунгита, включающей гидрофобные и гидрофильные участки, а также с возможностью изменения поверхностной структуры ШН при химической модификации [5, 6].

Поскольку шунгит представляет собой гетерогенную систему, ЭКМ на его основе могут быть хорошей моделью для исследования особенностей электрических свойств композитов с негомогенным наполнителем.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Royal Swedish Academy of Sciences (грант “The Molecular Interface between Filler and Polymer”).

E-mail: tchmutin@ms.ire.rssi.ru (Чмутин Игорь Анатольевич).

Цель настоящей работы – исследование особенностей электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем на постоянном токе (*dc*) и в переменных полях (*ac*), а также их сопоставление со свойствами композитов на основе традиционных углеродных наполнителей – графитом и сажей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы в работе использовали изотактический ПП с показателем текучести расплава 2.2 г/10 мин (2.1 кГ, 190°C), плотностью 0.92 г/см³ и электропроводностью 10⁻¹⁶ (Ом см)⁻¹. Температурный коэффициент линейного расширения ПП равен 1.1 × 10⁻⁴ К⁻¹.

В качестве проводящего наполнителя использовали три типа измельченного шунгита с содержанием углерода 98 мас. % (далее обозначается как ШН-98), 30 мас. % (ШН-30) и 2.5 мас. % (ШН-2.5). Согласно данным электронно-микроскопического анализа, частицы измельченных шунгитов характеризуются широким распределением по размерам и за исключением ШН-2.5 имеют преимущественно изодиаметричную форму [3]. Размер основной фракции частиц во всех типах шунгитов составляет 2–8 мкм.

Электропроводность блочных шунгитовых пород зависит от содержания в них углерода и равна 10⁻⁴, 10⁻¹ и 1 (Ом см)⁻¹ для шунгитов с 2.5, 30 и 98 мас. % углерода соответственно. Относительно высокая электропроводность ШН-2.5 обусловлена тем, что углерод образует на поверхности силикатных частиц проводящие пленки толщиной до 100 Å, способные обеспечить сквозную проводимость через породу [7]. Температурный коэффициент сопротивления равен 7 × 10⁻⁴ К⁻¹ для ШН-30 и 4 × 10⁻⁴ К⁻¹ для ШН-98. Температурный коэффициент линейного расширения шунгитов с различным содержанием углерода изменяется в диапазоне 6 × 10⁻⁶–8 × 10⁻⁶ К⁻¹.

В некоторых шунгитонаполненных композитах в качестве эластомерного компонента использовали непроводящую резиновую крошку (РК) с размером частиц ≤200 мкм, полученную методом упруго-деформационного измельчения. Температурный коэффициент линейного расширения резины в 2 раза выше, чем у ПП и составляет 2.2 × 10⁻⁴ К⁻¹, электропроводность при ком-

натной температуре 10⁻¹⁴ (Ом см)⁻¹. Концентрация РК в композитах составляла 20 об. %.

Для сопоставления электрических свойств были изготовлены композиты ПП–графит и ПП–сажа. Частицы природного графита Завальевского месторождения ЭУЗ-М (ГОСТ 10274-79) имеют форму неправильных чешуек с отношением длины к толщине порядка 10. Электропроводность графита в плоскости слоев достигает 10⁴ (Ом см)⁻¹, в перпендикулярном направлении – на два порядка ниже. Температурный коэффициент линейного расширения графита ЭУЗ-М равен 7 × 10⁻⁶ К⁻¹, плотность 2.1 г/см³. В работе использовали частицы размером 40–63 мкм.

Сажа VULCAN XC-72 фирмы “Cabot” имеет плотность 1.8 г/см³, средний размер частиц 30 нм и электропроводность порядка 10² (Ом см)⁻¹. Поверхность частиц сажи неоднородна. Места выхода торцов параллельных графитоподобных слоев обла дают повышенной поверхностной энергией. Именно этим обусловлена способность многих сортов сажи образовывать в полимере цепочки и сетчатые структуры, называемая “структурируемостью”.

Композиты получали смешением в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе в присутствии стабилизаторов термоокислительной деструкции. Температура смешения 190°C, скорость вращения роторов 60 об/мин, время смешения 10 мин. Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5–1.5 мм готовили прессованием при 190°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин.

Объемное содержание ШН в композитах V_f варьировали от 0 до 50 об. %.

Дисперсный состав наполнителя и распределение частиц в композициях анализировали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM-35. Исследовали как исходные порошки шунгита, так и поверхности низкотемпературных сколов пленочных образцов композиций.

Образцы для измерения электропроводности на постоянном токе и в диапазоне частот 10⁻³–10⁷ Гц готовили в виде дисков диаметром 20 мм. На плоских поверхностях образцов формировали измерительные электроды, которые представляли собой пленки золота, нанесенные методом напыления в

вакууме. Электропроводность на постоянном токе σ_{dc} измеряли двухэлектродным методом в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образца. Электропроводность σ_{ac} и диэлектрическую проницаемость ϵ_{ac} в переменных полях определяли в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образца, с использованием мостов переменного тока GenRad RLC Digibridge GR 1693 в диапазоне частот $12\text{--}2 \times 10^5$ Гц и температур 25–120°C, а также Brodband Dielectric Spectrometer (Novocontrol) в интервале частот $10^{-3}\text{--}10^7$ Гц при комнатной температуре.

Действительную ϵ' и мнимую ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости в СВЧ-области определяли резонаторным методом [8] на измерителях KCBH серии P2. Измерения проводили в направлениях как вдоль, так и перпендикулярно плоскости прессования на частотах 5.2, 6.6, 11.1 и 20.3 ГГц. Из величины ϵ'' по формуле $\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость свободного пространства, находили значение электропроводности в СВЧ-области.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрические свойства композитов на постоянном токе

На рис. 1 представлены зависимости электропроводности на постоянном токе от объемного содержания наполнителя для композиций на основе ПП и трех типов ШН. Как видно, эти зависимости имеют S-образный вид с хорошо выраженным порогом протекания. Величины порога и критического индекса t были определены экстраполяцией приведенных на рисунке данных с помощью скейлингового соотношения [9]

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

где σ_f и V_f – электропроводность и объемная концентрация проводящего наполнителя, V_f^* – порог протекания, t – критический индекс. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Для композитов с ШН-30 и ШН-98 пороги близки и составляют соответственно 27 и 29 об. %. Более высокая по сравнению с теоретическим значением $V_f^* = 17$ об. % величина порога протекания может быть объяснена хорошим сродством полимера к силикатным участкам поверхности частицы ШН. Для композитов на основе ШН-2.5 порог несколько ниже

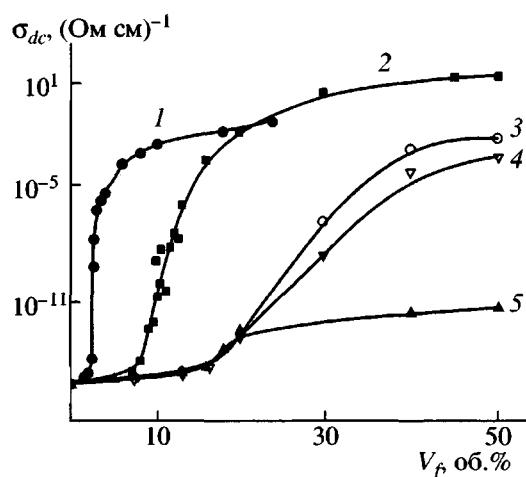


Рис. 1. Концентрационные зависимости электропроводности на постоянном токе для композитов на основе ПП и наполнителей сажи (1), графита (2), ШН-98 (3), ШН-30 (4) и ШН-2.5 (5).

(~20 об. %), что связано, по-видимому, с анизодиаметричностью частиц этого наполнителя. При низком содержании наполнителя ($V_f \ll V_f^*$) величина σ_{dc} практически не зависит от типа шунгитового наполнителя. Различие между электропроводностью композиций, наполненных шунгитовым наполнителем разного типа, появляется только в непосредственной близости от порога протекания. При $V_f > V_f^*$, когда σ_{dc} композита в значительной степени определяется проводимостью наполнителя σ_f (формула (1)), это различие увеличивается с ростом содержания наполнителя.

Поверхность частиц ШН имеет мозаичную структуру с диэлектрическими и проводящими участками [5], причем доля проводящей поверхности сокращается с уменьшением концентрации углерода в шунгите. Поэтому можно было бы

Таблица 1. Порог протекания V_f^* , критические индексы t и x для различных типов композитов

Композит	V_f^* , об. %	t	x
ПП-ШН-2.5	~20	–	–
ПП-ШН-30	27 ± 2	–	0.74 ± 0.04
ПП-ШН-98	29 ± 2	2.1 ± 0.2	0.75 ± 0.05
ПП-РК-ШН-98	18 ± 1	2.0 ± 0.2	0.76 ± 0.05
ПП-графит	12 ± 0.3	2.1 ± 0.2	0.74 ± 0.04
ПП-сажа	2.7 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.62 ± 0.04

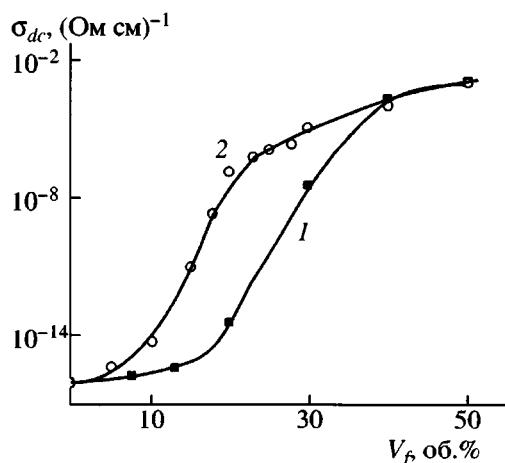


Рис. 2. Сопоставление электропроводности на постоянном токе для двухкомпонентных композитов ПП-ШН-98 (1) и трехкомпонентных композитов ПП-РК-ШН-98 (2).

ожидать резкого возрастания порога протекания в ряду композитов с наполнителями ШН-98, ШН-30, ШН-2.5. Так происходит, например, в композиционных материалах с наполнителем, представляющим собой дробленые мелкодисперсные частицы композита [10]. Изменение доли проводящей фазы в таком гетерогенном наполнителе с 100 до 38 мас. % приводит к увеличению порога протекания с 10 до 50 об. %. Близкие результаты получены в работе [5], где исследовали контактное сопротивление частиц ШН на модельных системах, представляющих собой электроды в виде иглы и пластины, выполненные из ШН-30. В ряде случаев при низких прижимных усилиях, соответствующих остаточным механическим напряжениям в композитах на основе полиолефинов, контакт между электродами был непроводящим.

Поскольку в шунгитонаполненных композитах порог протекания практически не зависит от содержания углеродной фазы в наполнителе, можно предположить, что при контакте шунгитовых частиц термодинамически выгодна ситуация, когда эти частицы контактируют друг с другом углеродными участками поверхности. Выигрыша энергии недостаточно, чтобы обеспечить такой уровень структурируемости, как у сажи. Однако его достаточно, чтобы зафиксировать при контакте микронные частицы шунгита в положении, когда они соприкасаются углеродными участками.

Сопоставление концентрационных зависимостей электропроводности композитов на основе ПП и различных типов углеродных наполнителей проведено на рис. 1. Как видно, порог протекания в саженаполненных композитах равен 2.7 об. %. Столь низкое значение V_f^* объясняется тем, что сажи этого типа образуют в полимере цепочечные структуры. Порог протекания в композитах с графитом составляет 11.5 об. %. Электропроводность высоконаполненных композитов на основе графита и сажи $\sim 10^1$ и 10^{-1} (Ом см) $^{-1}$ соответственно, в то время как электропроводность композитов на основе ШН значительно ниже. Для ЭКМ на основе ШН-98, ШН-30 и ШН-2.5 предельные значения электропроводности равны $\sim 10^{-2}$, $\sim 10^{-3}$ и $\sim 10^{-11}$ (Ом см) $^{-1}$. Таким образом, ШН не могут быть использованы для создания материалов с электропроводностью 10^{-2} (Ом см) $^{-1}$ и выше. Однако они могут оказаться более перспективными наполнителями по сравнению с традиционными (графит, сажи и порошки металлов) для получения материалов с σ_{dc} в интервале 10^{-11} – 10^{-3} (Ом см) $^{-1}$. При применении традиционных наполнителей производимость указанного уровня достигается вблизи порога протекания, т.е. в области концентраций, где воспроизводимость электрических свойств неупорядоченных систем чрезвычайно низка [11]. При использовании ШН композиты с заданным уровнем электропроводности можно получить при $V_f \gg V_f^*$ (рис. 1), где электрические свойства слабо зависят от содержания наполнителя. Это существенно повышает их воспроизводимость при изготовлении изделия.

При $V_f \gg V_f^*$ наблюдается ухудшение физико-механических свойств композитов. Для предотвращения этого явления в композиты помимо электропроводящего шунгитового наполнителя вводили эластомерный компонент – непроводящую резиновую крошку.

На рис. 2 приведены зависимости электропроводности на постоянном токе от концентрации ШН-98 для композитов ПП-ШН-98 и ПП-РК-ШН-98. Как видно, введение резиновой крошки в шунгитонаенный ПП приводит к увеличению электропроводности на 2–5 порядков. Кроме того, введение РК изменяет порог протекания, который составляет 29 об. % для композитов ПП-ШН и 18 об. % для композитов ПП-РК-ШН.

Эффект снижения порога протекания и увеличения электропроводности в композитах с проводящим и диэлектрическим наполнителями в случае, когда диэлектрические частицы имеют больший размер, чем проводящие, может быть вызван двумя причинами: увеличением эффективной концентрации проводящего наполнителя в матрице вследствие появления в композите областей, в которых проводящий наполнитель находится не может; концентрированием проводящего наполнителя на межфазной границе матрица–диэлектрический наполнитель.

Как показано в работе [12], концентрирование наполнителя на границе раздела приводит к снижению критического индекса электропроводности t по сравнению с величиной 1.9, характерной для трехмерных систем. Связано это с тем, что, несмотря на трехмерность композита, значительные участки бесконечного кластера из-за размещения на границе раздела имеют двумерную топологию, поэтому величина критического индекса t занимает промежуточное положение между 1.9, характерным для трехмерных и 1.1 – для двухмерных переколяционных систем, и зависит от соотношения размеров диэлектрических и проводящих частиц.

Аппроксимацией экспериментальных данных, приведенных на рис. 2 с помощью соотношения (1) получено, что для композитов ПП–РК–ШН–98 индекс $t = 2$, что близко к теоретическому значению 1.9. Таким образом, в рассматриваемых композитах с бинарным наполнителем частицы шунгита распределены преимущественно в объеме ПП, а не на межфазной границе ПП–РК.

При содержании 20 об. % резиновой крошки в композите реальная концентрация шунгита в ПП, соответствующая порогу протекания, составляет 21.9 об. %, т.е. она не совпадает с величиной порога протекания для двухкомпонентных композитов ПП–ШН, равной 29 об. %. Этот факт подтверждает отмеченное в ряде работ [12, 13] обстоятельство, что электрические свойства композитов с бинарным наполнителем как правило не могут быть предсказаны на основании анализа свойств двухкомпонентных систем. Даже если второй наполнитель является диэлектриком и не участвует в процессах переноса носителей зарядов, он влияет на распределение частиц элект-

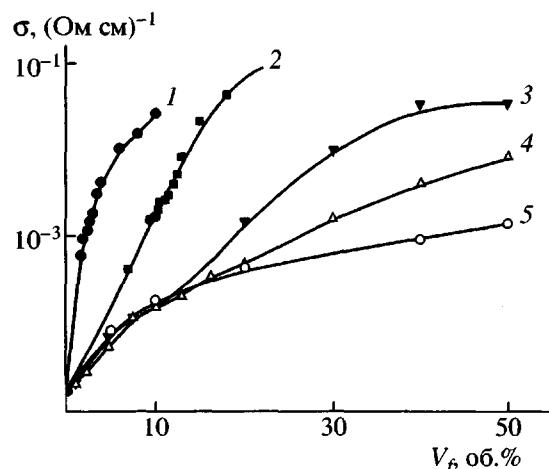


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности на частоте 5.2 ГГц для композитов на основе ПП и наполнителей сажи (1), графита (2), ШН-98 (3), ШН-30 (4) и ШН-2.5 (5).

ропроводящего наполнителя в матрице и структуру проводящих цепочек.

Электрические свойства композитов в переменных полях

В течение многих лет композиты с электропроводящим наполнителем использовали в основном как антистатические материалы, для которых допускался достаточно широкий разброс по электрическим свойствам 10^{-9} – 10^{-6} (Ом см) $^{-1}$, или в качестве электропроводящих клеев, с электропроводностью 10^2 (Ом см) $^{-1}$ и выше. В последние годы такие композиты стали использовать в электронных и радиотехнических устройствах. Для этих применений требуются материалы со строго заданным уровнем электрических свойств, в том числе в переменных полях, что вызвало стремительный рост числа публикаций, посвященных *ac* электрическим свойствам.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости электропроводности всех типов исследуемых композитов на частоте 5.2 ГГц (зависимости на частотах 6.6, 11.1 и 20.3 ГГц имеют аналогичный характер). Видно, что в переменных полях сохраняется та же зависимость от типа наполнителя, что и на постоянном токе. Необходимо отметить, что электропроводность в переменных полях является суммой двух составляющих – сквозной электропроводности (как правило, сов-

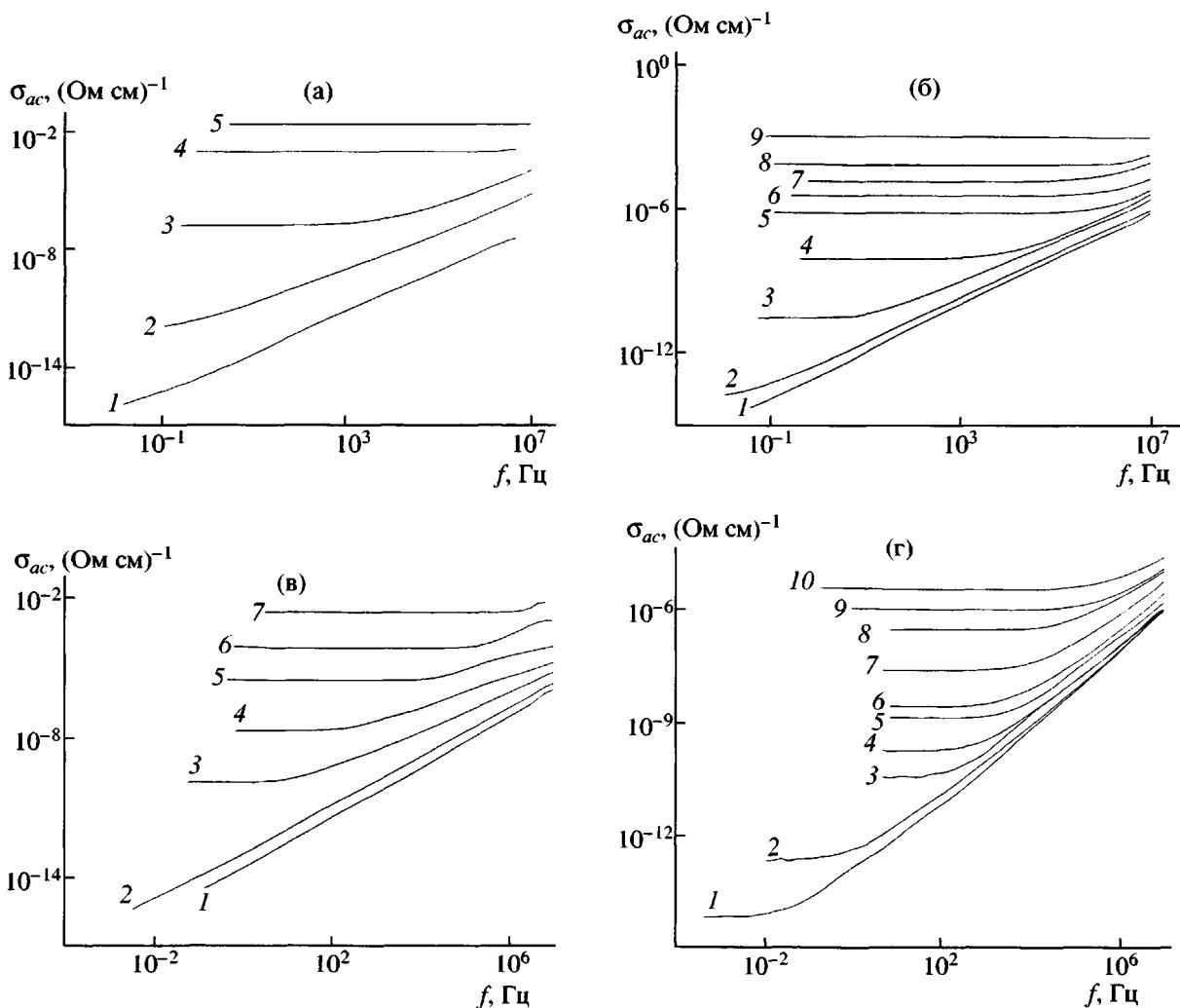


Рис. 4. Частотные зависимости электропроводности для композитов на основе ПП и наполнителей ШН-98 (а), РК-ШН-98 (б), сажи (в), графита (г) при различной концентрации проводящего наполнителя.

а: $V_f = 13$ (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 об. % (5); б: $V_f = 5$ (1), 10 (2), 15 (3), 18 (4), 20 (5), 23 (6), 28 (7), 30 (8) и 40 об. % (9); в: $V_f = 1.7$ (1), 2 (2), 2.5 (3), 2.7 (4), 3.5 (5), 4.7 (6) и 8 об. % (7); г: $V_f = 9$ (1), 9.25 (2), 9.5 (3), 9.75 (4), 10.25 (5), 10.5 (6), 12 (7), 12.5 (8), 13 (9) и 16 об. % (10).

падающей с электропроводностью на постоянном токе) и релаксационной части:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma_{rel} \quad (2)$$

Релаксационная часть электропроводности определяется совокупностью релаксационных процессов в полимере, наполнителе и на межфазной границе. Как правило, доминирующим процессом, который определяет σ_{rel} композитов с электропроводящим наполнителем в исследуемом частотном диапазоне, является процесс межфазной поляризации [14, 15].

Зависимости электропроводности в переменных полях σ_{ac} от частоты электрического поля f

представлены на рис. 4. Анализ полученных данных показывает, что для концентраций $V_f \gg V_f^*$ электропроводность в исследуемом диапазоне частот не зависит от частоты и совпадает с σ_{dc} , измеренной в этом же направлении. При уменьшении концентрации проводящего наполнителя вблизи порога протекания $V_f \sim V_f^*$ появляется дисперсия σ : электропроводность не зависит от f в области низких частот (низкочастотное плато, совпадающее по величине с σ_{dc}), а затем возрастает с увеличением f (рис. 4). В области дисперсии зависимость $\sigma_{ac}(f)$ линейна в логарифмических координатах, и ее наклон возрастает с уменьшением концентрации проводящего наполнителя.

Для композитов с $V_f \ll V_f^*$ электропроводность увеличивается практически линейно с ростом частоты, что характерно для диэлектриков.

Из частотных зависимостей электропроводности, приведенных на рис. 4, получены величины критического индекса x , представляющего собой угол наклона дисперсионного участка зависимостей $\sigma_{ac}(f)$ для композитов с пороговой концентрацией проводящего наполнителя. Результаты приведены в табл. 1.

Анализ величины критического индекса x позволяет сделать вывод о структуре бесконечного кластера, образованного частицами электропроводящего наполнителя. Согласно существующим моделям, величина $x = 0.72$ свидетельствует о том, что скелет бесконечного кластера представляет собой нерегулярную трехмерную сетку Шкловского-де Женна, а частотные зависимости электрических свойств определяются главным образом межфазной поляризацией [16]. Для композитов, скелет бесконечного кластера которых представляет собой фрактальную структуру, величина критического индекса $x < 0.72$. Так, модель аномальной диффузии дает величину $x = 0.58$ [16]. Необходимо отметить, что к снижению индекса x может приводить также неравномерность распределения наполнителя в матрице [17]. Однако в этом случае наблюдается изменение критического индекса t .

Как следует из табл. 1, для изучаемых саженаполненных композитов $x < 0.72$, в то время как t близок к теоретическому значению для трехмерных систем, и, следовательно, бесконечный кластер имеет фрактальную структуру. Для композитов ПП-графит, ПП-шунгит, ПП-РК-ШН-98 величина x ближе к 0.72, т.е. бесконечный кластер в этих материалах представляет собой нерегулярную трехмерную сетку Шкловского-де Женна.

Для исследования процессов диэлектрической релаксации в настоящей работе получены спектры времен релаксации процесса межфазной поляризации. Спектры рассчитывали исходя из экспериментальных частотных зависимостей электропроводности композитов по методике, предложенной в работах [14, 15]:

$$g(\ln \tau) = \frac{2\epsilon''_{rel}(\omega)}{\pi(\epsilon_s - \epsilon_\infty)} \Big|_{\omega = 1/\tau} \quad (3)$$

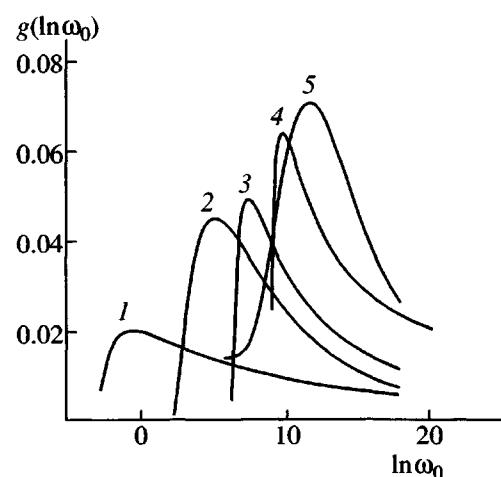


Рис. 5. Спектры характеристических частот для процесса межфазной поляризации в композитах ПП-РК-ШН-98. Концентрация ШН-98 10 (1), 15 (2), 18 (3), 23 (4) и 28 об. % (5).

Здесь τ – время диэлектрической релаксации, ϵ_s и ϵ_∞ – статическая и оптическая диэлектрические проницаемости композита, $g(\ln \tau)$ – спектр времен диэлектрической релаксации. Для расчета ϵ''_{rel} применяли формулу $\epsilon''_{rel} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc})/(\epsilon_0 \omega)$, где ω – круговая частота ($\omega = 2\pi f$), ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Аппроксимация полученных распределений проведена различными функциями, используемыми при статистических исследованиях. Поскольку многие из этих функций определены только при положительном аргументе, целесообразно исследовать распределение не по аргументу τ , а по характеристической круговой частоте релаксации $\omega_0 = 1/\tau$. Наилучшие результаты дает логарифмически нормальная функция

$$f(x) = \frac{1}{2\pi\beta(x-\theta)} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{(\ln(x-\theta)-\mu)^2}{\beta^2}\right) \quad (4)$$

На рис. 5 приведены функции распределения характеристических частот релаксации и их аппроксимация логарифмически нормальной функцией для композитов ПП-РК-ШН-98 с различными концентрациями шунгитового наполнителя. Зависимости частоты максимума распределения характеристических частот релаксации f_{rez} от σ_{dc} для композитов различного типа с концентрацией проводящего наполнителя выше порога проте-

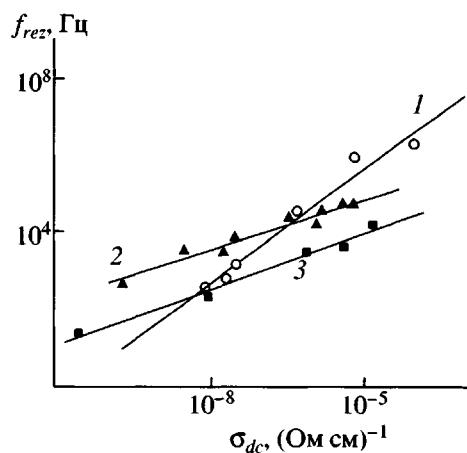


Рис. 6. Зависимость частоты пика процесса межфазной поляризации от электропроводности на постоянном токе для композитов на основе сажи (1), графита (2) и ШН-98 (3).

кания показаны на рис. 6. Как видно, эти зависимости в логарифмических координатах представляют собой прямые линии. Наклоны прямых составляют 0.43 для графитонаполненных, 0.48 для шунгитонаполненных и 0.99 для саженаполненных композитов. Как показано в работе [18], угол наклона, равный единице для саженаполненных композитов может быть объяснен механизмом транспорта носителей зарядов, а именно, туннелированием между частицами сажи. В шунгитонаполненных композитах и композитах с графитом ЭУЗ-М электропроводность при $V_f \geq V_f^*$ определяется прямыми контактами между проводящими частицами [5, 19]. Можно предположить, что близкие значения углов наклона для композитов с ШН и графитом объясняются одинаковым механизмом транспорта носителей зарядов. Если это предположение подтвердится, анализ угла наклона зависимости $f_{rez}(\sigma_{dc})$ может служить методом определения механизма транспорта носителей зарядов в композиционных материалах в широком диапазоне температур. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

Температурная зависимость электропроводности

Температурные зависимости σ_{dc} композитов с традиционными электропроводящими наполнителями исследованы весьма подробно. В ряде работ показано [20, 21], что в отличие от металлов,

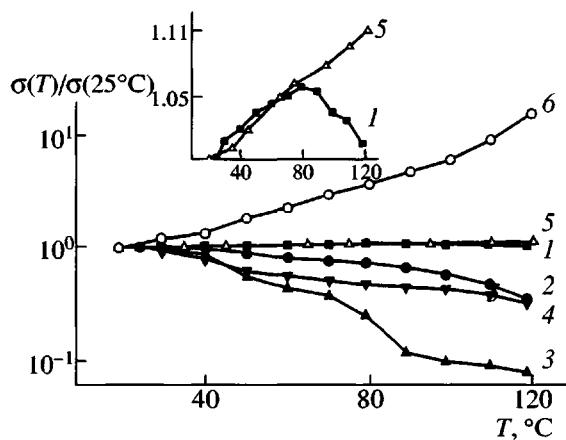


Рис. 7. Температурные зависимости приведенной электропроводности на постоянном токе для композитов ПП-РК-ШН-98 с различной концентрацией ШН-98. $V_f = 40$ (1), 30 (2), 20 (3), 15 об. % (4); 5 – блочный ШН-98, 6 – ПП. На вставке кривые 1 и 5 показаны в увеличенном масштабе.

электропроводность которых уменьшается с повышением температуры из-за рассеивания электронов на фононах кристаллической решетки, а также в отличие от гомогенных диэлектриков и полупроводников, электропроводность которых носит термоактивационный характер и растет с температурой, температурные зависимости электропроводности композиционных материалов более сложны и часто немонотонны. Электропроводность композитов при нагревании меняется из-за влияния следующих факторов: изменения электрических свойств компонентов; различия в коэффициентах теплового расширения матрицы и наполнителей; термодинамической неравновесности структур, образованных частицами проводящего наполнителя.

Изменения электропроводности полимерных композитов, связанные с двумя первыми факторами, носят, как правило, обратимый характер. Последний из указанных факторов приводит к необратимому изменению электрических свойств при нагревании и оказывает определяющее влияние на стабильность электрических свойств композитов при изотермическом старении при повышенных температурах.

На рис. 7 приведены температурные зависимости электропроводности композитов ПП-РК-ШН-98 с различной концентрацией шунгитового наполнителя. И для ПП и для шунгита электропроводность растет с увеличением температуры. Для композитов с $V_f \gg V_f^*$ (40 об. % и выше) ве-

личина σ_{dc} почти во всем диапазоне возрастает с повышением температуры практически с тем же углом наклона, что и ШН. Таким образом, температурная зависимость электропроводности высоконаполненных композитов определяется главным образом шунгитом. С уменьшением V_f и ее приближением к порогу протекания зависимость электропроводности от температуры меняет знак: σ_{dc} падает с ростом температуры. Это связано с тем, что коэффициент теплового расширения полимера почти на два порядка выше, чем у шунгита. Как следствие, в результате нагревания происходит уменьшение контактных пятен между частицами шунгита или даже разрыв проводящих цепочек наполнителя. Чем ближе концентрация ШН к порогу протекания, тем меньше в материале проводящих цепочек и тем чувствительнее его электропроводность к их разрыву. При концентрациях ШН, меньших порога протекания, температурная зависимость электропроводности становится менее выраженной и при $V_f \ll V_f^*$ стремится к $\sigma_{dc}(T)$ полимера. Таким образом, в широком диапазоне концентраций ШН температурная зависимость электропроводности композитов определяется коэффициентом теплового расширения матрицы, величину которого при необходимости можно варьировать изменением концентрации резиновой крошки [22].

Для композитов на основе сажи и графита зависимости $\sigma_{dc}(T)$ имеют схожий вид. В табл. 2 приведено сопоставление температурных коэффициентов сопротивления для композитов с различными углеродными наполнителями. Как видно, при одном и том же уровне электропроводности наименьший температурный коэффициент сопротивления имеют шунгитонаполненные композиты. По-видимому, это связано с тем, что заданный уровень σ_{dc} у таких композитов достигается при гораздо более высоком содержании наполнителя, что существенно снижает коэффициент теплового расширения композита.

Стабильность электропроводности при изотермическом старении

Экспозиция композитов выше 130°C приводит к монотонному возрастанию электропроводности со временем. Скорость роста σ_{dc} тем больше, чем выше температура и чем ниже концентрация шунгитового наполнителя. Поскольку электрические свойства ШН при исследованных температурах практически не меняются, можно предположить, что изменение σ_{dc} вызвано изменением

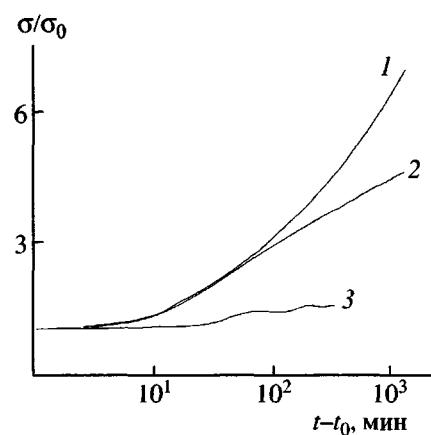


Рис. 8. Зависимости приведенной электропроводности от времени выдержки при 158°C для композитов с уровнем электропроводности $10^{-3} (\Omega \text{ см})^{-1}$: 1 – ПП-сажа, 2 – ПП-ШН-98 и 3 – ПП-графит.

распределения наполнителя в матрице. При повышенных температурах, когда вязкость матрицы снижается, подвижность частиц шунгита увеличивается. Как уже отмечалось, при контакте шунгитовых частиц термодинамически выгодна ситуация, когда эти частицы контактируют углеродными участками поверхности. Поэтому проводящие цепочки, нарушенные при нагревании, со временем восстанавливаются.

Сопоставление σ_{dc} при изотермическом старении при повышенных температурах для композитов с различными углеродными наполнителями (рис. 8) подтверждает это предположение. Скорость восстановления цепочек сажи значительно выше, чем у шунгитового наполнителя, поскольку частицы сажи мельче и значительно более склонны к структурированию. Электропроводность композитов с графитом, который имеет чрезвычайно низкую структурируемость, практически не изменяется со временем.

Таблица 2. Температурный коэффициент сопротивления α композитов с различными углеродными наполнителями

Уровень $\sigma_{dc}, (\Omega \text{ см})^{-1}$	Значения $\alpha \times 10^2, \text{К}^{-1}$		
	ПП-ШН-98	ПП-сажа	ПП-графит
10^{-8}	1.3	2.5	4.2
10^{-6}	1.1	1.5	2.7

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьева А.Б., Нещадина Л.В., Рожкова Н.Н., Калинин Ю.К. // Хим. пром-сть. 2001. № 3. С. 27.
2. Шунгиты – новое углеродистое сырье/ Под ред. Калинина Ю.К. Петрозаводск: Карелия, 1984.
3. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Баранов А.О., Ляпунова М.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 324.
4. Rozhkova N.N., Chmutin I.A., Sokolov V.I. // Carbon'02. An International Conference. Beijing, 2002. Extended abstract on CD.
5. Рожкова Н.Н. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: Ленинградский технологический ин-т, 1992.
6. Rozhkova N.N. // Composite Interfaces. 2001. V. 8. № 3–4. P. 307.
7. Zaidenberg A.Z., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N. // Proc. of the ECS Fullerene Symp. Reno, 1995. P. 24.
8. Луцкий Г.Ф. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
9. Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Status Solidi. B. 1976. V. 76. P. 475.
10. Ponomarenko A.T., Tchmutin I.A., Ryvkina N.G., McQueen D.H., Jager K.-M. // Proc. 3 Int. Conf. "Carbon Black-2000". Mulhouse, 2000. P. 183.
11. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
12. Ponomarenko A.T., Tchmutin I.A., Shevchenko V.G., Ryvkina N.G., Dubois Ph., Alexandre M., Jerome R., Pluta M. // Proc. Int. Symp. EUROFILLERS. Villeurbanne, 1999. (4 pp. on CD).
13. Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Ryvkina N.G., Klason C., McQueen D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 5. P. 1847.
14. Ryvkina N.G., Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., McQueen D. H. // Proc. Int. Symp. EUROFILLERS. Villeurbanne, 1999. (4 pp. on CD).
15. Рывкина Н.Г., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 9. С. 1750.
16. Song Y., Noh T.W., Lee S-I., Gaines J.R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 4. P. 904.
17. McQueen D.H., Jäger K.-M., Paligova M. // Proc. Int. Symp. EUROFILLERS. Alicante, 2003 (3 pp. on CD).
18. Jager K.-M., McQueen D.H., Tchmutin I.A., Ryvkina N.G., Klappel M. // J. Phys., Appl. Phys. 2001. V. 34. № 6. P. 2699.
19. Чмутин И.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИСПМ, 1992.
20. Carmona F., Canet R., Delhaes P. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 7. P. 2550.
21. Гальперин Б.С. Непроволочные резисторы. Физические основы, конструкции, технология и характеристики. Л.: Энергия, 1968.
22. Timofeeva V.A., Kedrina N.F., Solovieva A.B., Tchmutin I.A., Ryvkina N.G. // Proc. Int. Conf. ERPOS. Prague, 2002. P. 80.

Specific Features of Electrical Properties of Composites with a Shungite Filler

I. A. Chmutin*, N. G. Ryvkina*, A. B. Solov'eva**, N. F. Kedrina**,
V. A. Timofeeva**, N. N. Rozhkova***, and D. H. McQueen****

*Institute of Radio Engineering and Electronics (Fryazino Branch), Russian Academy of Sciences,
pl. Vvedenskogo 1, Fryazino, Moscow oblast, 141190 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

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

****Chalmers University of Technology, S-412 96 Göteborg, Sweden

Abstract—The electrical properties of polymeric composite materials with a shungite filler are studied. The dependences of the conductivity on the filler concentration, electric field frequency, temperature, and time of exposure to elevated temperatures are investigated. The properties of the studied materials are compared with the characteristics of composites based on traditional carbon fillers (carbon black, graphite). Shungites may turn out to be more promising fillers than traditional ones for producing materials with a direct-current conductivity of 10^{-11} to 10^{-3} ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$, because shungite-containing composites are characterized by a higher reproducibility and greater thermal stability of their electrical properties.