

06

Влияние содержания технического углерода на температурные зависимости электропроводности полимерного композита

© А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия
E-mail: zuzin.am@rambler.ru

Поступило в Редакцию 20 июля 2021 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2021 г.

Принято к публикации 24 сентября 2021 г.

Установлено, что в области порога перколяции в зависимости от доминирования того или иного механизма проводимости температурная зависимость удельного объемного сопротивления $\rho(T)$ полимерного композита на основе матрицы из этиленвинилацетата существенным образом трансформируется. С возрастанием содержания технического углерода происходит уменьшение на несколько порядков максимальной величины относительного удельного сопротивления $\rho(T)_{\max}/\rho_{20}$ на его температурной зависимости. Пероксидная сшивка макромолекул матрицы приводит к изменению характера температурной зависимости удельного сопротивления.

Ключевые слова: полимерные композиты, технический углерод, электропроводность, температурная зависимость.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.01.51876.18965

Электропроводящие полимерные композиционные материалы вызывают повышенный интерес исследователей и разработчиков новых материалов из-за их широкого практического применения [1–3]. Применение технического углерода (ТУ) в качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, несмотря на сравнительно высокий порог перколяции ($C \approx 15\%$), не усложняет процедуру смешивания для достижения необходимой гомогенности композитов и обеспечивает требуемые физико-механические и технологические характеристики при производстве, например, экранных оболочек силовых кабелей высокого напряжения. Использование углеродных нанотрубок из-за специфики их геометрии и пониженного содержания ($\sim 1.5\text{--}2\%$) не исключает вероятность возникновения локальных центров разряда и пробоя в местах выхода нанотрубок за поверхность проводящего слоя композита. Исследованиям физических свойств композиционных материалов, наполненных ТУ, посвящено большое число работ как у нас в стране, так и за рубежом [2–8].

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания ТУ на температурные зависимости электропроводности полимерного композита на основе матрицы из этиленвинилацетата. В качестве наполнителя, обеспечивающего электропроводность, использовался ТУ С40 серии „OMCARB“, содержание (C) которого в полимерной матрице изменялось от 15 до 35 массовых долей. Изготовление композитов проводилось путем смешивания на лабораторном экструдере EX30. Затем часть материалов выдерживалась в расплаве дикумилпероксида при температуре 55°C в течение 30 min. Образцы в виде пластин толщиной 2 mm были получены прессованием. Для регистрации температурных

зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ образцы прямоугольной формы размером 10×100 mm помещались в печь SNOL 58/350, температура изменялась с шагом $3\text{--}5^\circ\text{C}$ и поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. При каждой температуре измерений образец выдерживался в течение 5 min. Сопротивление образцов со значением удельного сопротивления $\rho \geq 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ измерялось с помощью прибора Megger MIT1025 по двухзондовой схеме, с меньшим значением ρ — по четырехзондовой. Композиты с разным содержанием ТУ были также исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора METTLER TOLEDO DSC 823e.

На рис. 1 представлены зависимости удельного сопротивления при температуре 20°C (ρ_{20}) от содержания ТУ

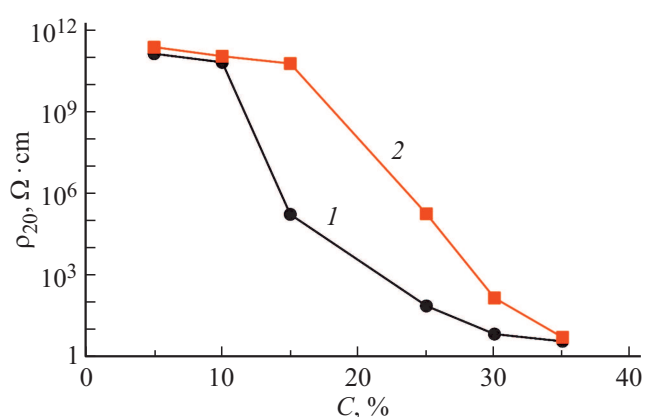


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления композита от содержания ТУ при температуре 20°C . 1 — исходные образцы, 2 — образцы, насыщенные пероксидом.

для насыщенных и не насыщенных пероксидом образцов. Из представленных на этом рисунке результатов следует, что области перколяции соответствует диапазон концентраций ТУ в составе композита $C \approx 10\text{--}25\%$ для ненасыщенных и $C \approx 15\text{--}30\%$ для образцов, насыщенных пероксидом. Механизм, обуславливающий резкое (особенно в области перколяции) возрастание ρ в результате насыщения пероксидом, описан в работе [9]. Прямые и обратные (при понижении температуры) температурные зависимости относительных значений $\rho(T)/\rho_{20}$ для исходных образцов с различным содержанием ТУ приведены на рис. 2, *a–c*. Там же представлены прямые и обратные кривые ДСК, которые построены с учетом коэффициента, учитывающего значение C . Для этого они скорректированы (умножены) по ординате на коэффициент $k = 1/(1 - C)$. Из приведенных кривых ДСК видно, что положения основного (доминирующего) и высокотемпературного пика с меньшей интенсивностью, обусловленного наличием дополнительной полимерной кристаллической фазы [10], практически не изменяются. В то же время температурные зависимости $\rho(T)$ претерпевают существенную трансформацию с увеличением содержания ТУ. Как видно из рис. 2, *a*, для образца с концентрацией $C = 15\%$, примерно соответствующей порогу перколяции, на прямой зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ максимум $\rho(T)_{\max}$ наблюдается при температуре, существенно меньшей точки плавления основной полимерной кристаллической фазы (температуры $T \approx 91^\circ\text{C}$, соответствующей пику на кривой ДСК). Положение $\rho(T)_{\max}$ ($T \approx 86^\circ\text{C}$) примерно соответствует началу процесса плавления этой фазы. В точке плавления наблюдается резкий спад $\rho(T)/\rho_{20}$. На обратной зависимости $\rho(T)$ максимум $\rho(T)_{\max}$ наблюдается при температуре, соответствующей завершению процесса кристаллизации, в точке кристаллизации происходит наиболее резкое возрастание $\rho(T)$.

При такой ($C = 15\%$) концентрации ТУ проводящая сетка, образуемая частицами ТУ, еще не сформирована и основными механизмами проводимости являются прыжковый механизм, обусловленный перескоками электронов, обладающих энергиями около уровня Ферми, но превышающими величину потенциального барьера, и механизм, связанный с туннелированием электронов через потенциальные барьеры между близко (менее 5 nm) расположенными проводящими частицами ТУ [11]. Наличие в образцах с $C = 15\%$ ТУ именно такого механизма проводимости подтверждается тем, что зависимость плотности тока j от напряженности поля E (вольт-амперная характеристика) с хорошей точностью описывается соотношением Фаулера–Нордгейма [12]:

$$j = AE^2 e^{-\frac{B}{E}},$$

где A и B — постоянные. В образцах с $C = 25, 30$ и 35% зависимость $j(E)$ была линейной.

Данное обстоятельство и обуславливает особенности, присущие температурной зависимости $\rho(T)$, т.е. на

прыжковый механизм проводимости и вероятность туннелирования носителей тока доминирующее влияние оказывают термостимулированные процессы, происходящие в области температур, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы композита.

С увеличением C до 25% (рис. 2, *b*) максимум на зависимости $\rho(T)$ смещается в область более высоких температур. При такой концентрации уменьшается расстояние между частицами ТУ, и наряду с возрастанием вклада, связанного с туннелированием носителей тока, заметный вклад в электропроводность начинает вносить механизм, обусловленный сеткой непосредственно контактирующих между собой проводящих частиц ТУ и их агломератов, т.е. так называемой омической проводимостью.

При увеличении содержания ТУ до 35% , когда, как следует из значений ρ_{20} для этого образца, формируется уже более плотная проводящая сетка частиц ТУ, которая и определяет доминирующий механизм проводимости, температурная зависимость $\rho(T)$ становится иной (рис. 2, *c*). Видно, что для такой концентрации при температуре, соответствующей точке плавления полимерной кристаллической фазы, происходит максимально быстрое возрастание $\rho(T)$, обусловленное разрушением мостиков проводимости, образованных частицами ТУ. Максимум $\rho(T)$ наблюдается уже при температуре $T \approx 98^\circ\text{C}$, т.е. при температуре не начала, как в случае образца с $C = 15\%$, а окончания процесса плавления полимерной кристаллической фазы. Уменьшение $\rho(T)$ при дальнейшем увеличении T связано с восстановлением мостиков проводимости в результате агломерации частиц ТУ из-за возрастания их подвижности. На обратных зависимостях максимум $\rho(T)$ примерно соответствует температуре начала кристаллизации этой фазы. Из рис. 2, *c* также видно, что при концентрации $C = 35\%$ доля второй (более высокотемпературной) полимерной кристаллической фазы, инициируемой частицами ТУ, возрастает и становится более заметным ее влияние на температурную зависимость $\rho(T)$ [10]. Из рис. 2 и таблицы видно, что с ростом C происходит резкое уменьшение относительных изменений ρ_{\max}/ρ_{20} . Также резко уменьшается величина температурного коэффициента сопротивления (ТКС)

$$\beta = \frac{1}{\rho_{20}} \frac{\partial \rho}{\partial T},$$

причем как его положительных (ПТКС), так и отрицательных (ОТКС) значений, определенных в точках перегиба на соответствующих участках зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$. Данное уменьшение можно объяснить тем, что, как отмечено выше, с ростом C формируется более плотная проводящая сетка, образуемая частицами ТУ и их агломератами, а также тем, что с уменьшением доли полимерной матрицы уменьшается степень ее влияния на изменение состояния этой сетки. Из таблицы также следует, что для образца с $C = 15\%$ ОТКС примерно

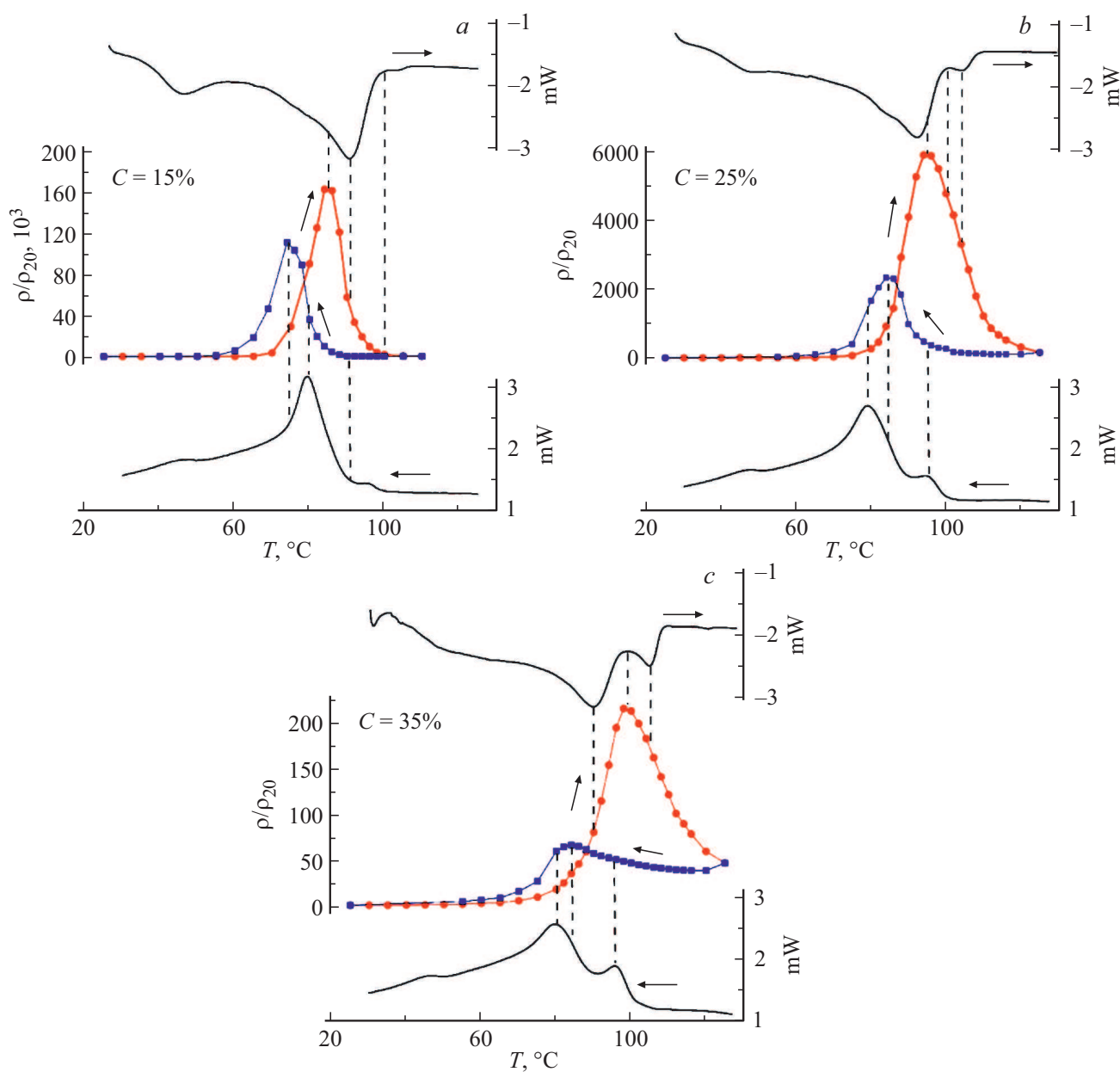


Рис. 2. Прямые и обратные температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ исходного композита с различным содержанием ТУ. Сверху и снизу приведены соответствующие кривые ДСК.

Параметры образцов композитов

C, %	Исходные образцы				Образцы, насыщенные пероксидом		
	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{\text{max}}/\rho_{20}$	ПТКС	ОТКС	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{\text{max}}/\rho_{20}$	ПТКС
15	159000	161006	21603	32787	$5.61 \cdot 10^{10}$	—	—
25	68.5	5902	853	435	$1.68 \cdot 10^5$	646	121
30	6.3	492	59	28	134	80.2	5.6
35	3.4	216	18	10.46	4.8	31.2	2.1

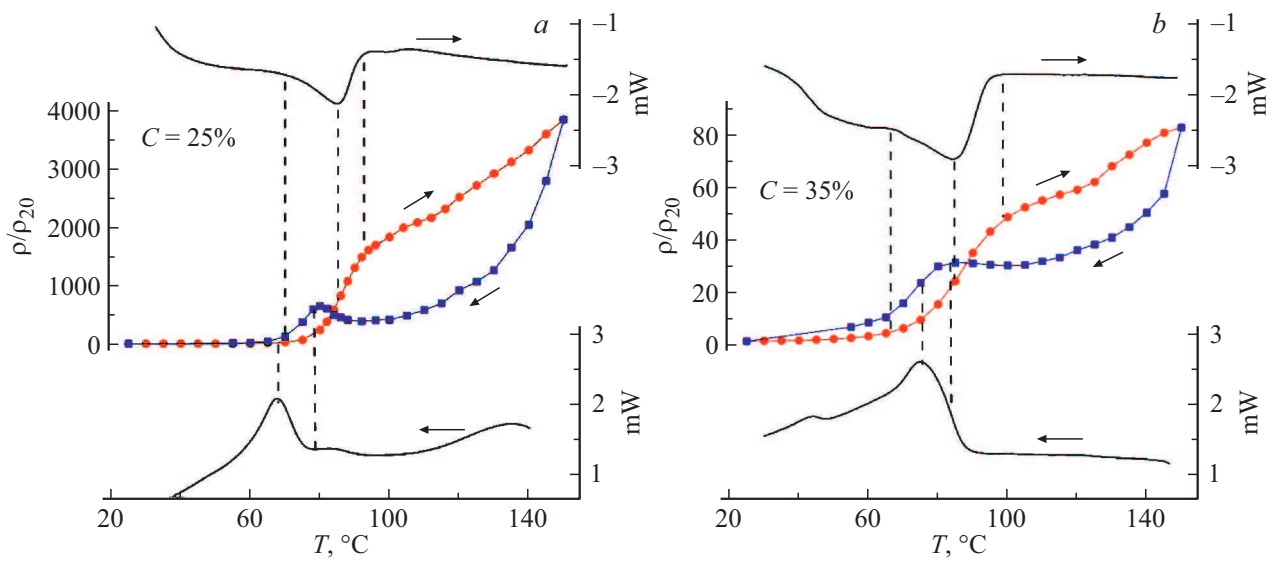


Рис. 3. Прямые и обратные температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ композита, насыщенного пероксидом, с различным содержанием ТУ. Сверху и снизу приведены соответствующие кривые ДСК.

в 1.5 раза превышает значение ПТКС. Для образцов с большим содержанием, наоборот, ОТКС меньше (примерно в 2 раза), чем ПТКС. Кроме того, для образца с $C = 15\%$ зависимость $\rho(T)$ носит более резкий характер. Ширина пика примерно в 2 раза меньше, чем для других образцов.

Необходимо также отметить, что отличие зависимости $\rho(T)$ для образца с $C = 15\%$ от аналогичных зависимостей для образцов с большим содержанием ТУ коррелирует с величиной изменения ρ_{20} , происходящего в результате насыщения пероксидом (рис. 1). При такой концентрации ТУ происходит наибольшее изменение ρ_{20} .

Насыщение образцов пероксидом и происходящая сшивка макромолекул полимерной матрицы приводят, как отмечено выше, к существенному, особенно в области перколяции, возрастанию ρ_{20} (см. таблицу) и трансформации температурной зависимости $\rho(T)$. Резкое увеличение удельного сопротивления для образца с $C = 15\%$ не позволило с достаточной точностью произвести регистрацию температурной зависимости $\rho(T)$. Для образцов с $C = 25$ и 35% температурные зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ представлены на рис. 3, *a, b*. С увеличением C с 25 до 35% происходит уменьшение более чем на порядок как значения $\rho(T)/\rho_{20}$, соответствующего локальному максимуму, так и ТКС, который на обратной зависимости $\rho(T)$, а также на прямой зависимости во втором и последующих циклах нагревания дважды изменяет знак. Что касается корреляции зависимостей $\rho(T)/\rho_{20}$ с кривыми ДСК, то для сшитых композитов точка плавления полимерной кристаллической фазы также соответствует участку наиболее быстрого возрастания $\rho(T)$. Окончание процесса плавления проявляется в возникновении излома на зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$.

Таким образом, на основе результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что в области порога перколяции в зависимости от доминирования того или иного механизма проводимости температурная зависимость удельного объемного сопротивления полимерного композита на основе матрицы из этиленвинилацетата существенным образом трансформируется. В случае прыжкового механизма проводимости и механизма, обусловленного туннелированием, определяющее влияние на величину изменения ρ оказывают термостимулированные процессы, происходящие при температурах, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы. На омический механизм проводимости наиболее существенное влияние оказывают процессы, происходящие при температуре, соответствующей окончанию плавления этой фазы.

2. С возрастанием содержания ТУ происходит уменьшение на несколько порядков не только удельного объемного сопротивления ρ_{20} , но и максимальной величины $\rho(T)_{\max}/\rho_{20}$ на его температурной зависимости. При этом положение максимума $\rho(T)_{\max}$ смещается в область более высоких температур.

3. Для всего исследованного диапазона концентраций ТУ наблюдается температурный гистерезис $\rho(T)/\rho_{20}$, особенно ярко проявляющийся в образцах, не насыщенных пероксидом. Это обусловлено различием в характере процессов разрушения и формирования мостиков проводимости при плавлении и кристаллизации полимерной кристаллической фазы композита.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Э.Р. Блайт, Д. Блур, *Электрические свойства полимеров* (Физматлит, М., 2008).
- [2] P.J. Mather, K.M. Thomas, J. Mater. Sci., **32** (2), 401 (1997). DOI: 10.1023/A:1018557501174
- [3] J. Aneli, G. Zaikov, O. Mukbaniani, Chem. Chem. Technol., **5** (1), 75 (2011). DOI: 10.23939/chcht05.01.075
- [4] M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir, J. Mater. Sci., **48** (21), 7466 (2013). DOI: 10.1007/s10853-013-7561-9
- [5] В.А. Марков, Л.Б. Кандырин, А.В. Марков, Вестн. МИТХТ, **8** (6), 103 (2013). https://elibrary.ru/download/elibrary_21178990_95492532.pdf
- [6] А.С. Степашкина, Е.С. Цобкалло, О.А. Москалюк, А.Н. Алешин, Письма в ЖТФ, **41** (2), 7 (2015). <http://journals.ioffe.ru/articles/41432>
- [7] Т.А. Борукаев, Д.С. Гаев, Прикладная физика, № 5, 76 (2017). <http://applphys.orion-ir.ru/appl-17/17-5/PF-17-5-76.pdf>
- [8] Б.И. Заднепровский, И.Ю. Ключев, В.Е. Турков, Письма в ЖТФ, **42** (16), 87 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43587>
- [9] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен, Письма в ЖТФ, **46** (12), 3 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.12.49517.18283
- [10] А.М. Зюзин, А.А. Карпеев, Н.В. Янцен, Письма в ЖТФ, **46** (24), 27 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.24.50424.18486
- [11] Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий, А.А. Книжник, ЖТФ, **86** (10), 64 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43673>
- [12] А.В. Елецкий, УФН, **180** (9), 897 (2010). DOI: 10.3367/UFNr.0180.201009a.0897