

06

## Моделирование электропроводности композитных материалов, полученных на основе полипропилена и технического углерода

© А.С. Степашкина<sup>1</sup>, Е.С. Цобкалло<sup>2</sup>, О.А. Москалюк<sup>1</sup>,  
А.Н. Алешин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Stepashkina.anna@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 июля 2014 г.

Получен композитный материал на основе полипропилена, в качестве наполнителя взят технический углерод. Экспериментально получена зависимость удельного электрического сопротивления от массовой доли наполнителя. Показано, что полученная зависимость имеет пороговый характер. Показано, что при концентрациях наполнителя ниже порога протекания материал сохраняет диэлектрические свойства. При концентрациях выше порога протекания величины удельного сопротивления снижаются более чем на 8–10 порядков. Предложен метод теоретического описания электропроводности полученного композиционного материала. Показано достаточно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических значений проводимости. Смоделирован процесс электропроводности материала для получения значений порога протекания с помощью метода Монте-Карло.

В настоящее время ведутся работы над созданием материалов, обладающих специально заданными свойствами. Большое внимание уделяется разработке материалов с антистатическим эффектом. Одним из способов достижения необходимых свойств является создание полимерных композитных материалов [1–3]. В основном в качестве матрицы композитов используют термопласты из-за их хороших физико-механических свойств, доступности и простоты переработки. Одним из наиболее распространенных волокнообразующих промышленных термопластичных полимеров является полипропилен [4]. Электропро-

водящие углеродные наполнители в полимерной матрице могут значительно снизить электрическое сопротивление по сравнению с исходным сопротивлением полимера-диэлектрика. Так, технический углерод (сажа) будет эффективен в качестве электропроводящего наполнителя благодаря ряду характеристик: большая удельная адсорбция поверхностью, высокая пористость, высокая степень структурности (способность частиц образовывать цепочки и сетчатые структуры). Средний диаметр частиц сажи составляет от 10 до 300 nm, электропроводность колеблется в широком диапазоне, самые распространенные марки имеют электропроводность от 1 до 100  $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  [5].

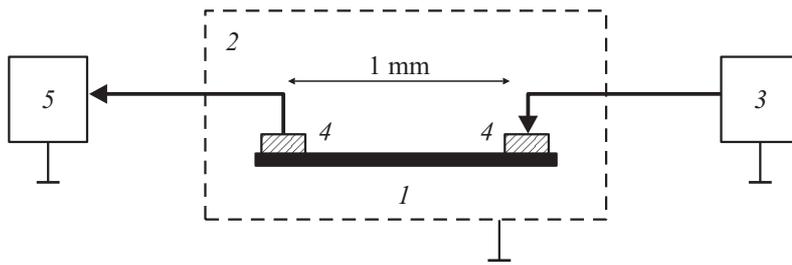
Целью данной работы было получение композитного материала на основе полипропиленовой матрицы и наполнителя в виде технического углерода. Также необходимо было теоретически описать процесс электропроводности в таких материалах.

Образцы композиционного материала полипропилен–технический углерод были получены в виде пленок и блоков. В качестве матрицы в данной работе использовался изотактический полипропилен Бален марки 01270, выпускаемый в виде гранул. Наполнителем служил электропроводящий технический углерод марки П-805Э.

Изготовление образцов в виде пленок и блоков осуществлялось по расплавной технологии путем диспергирования заданного количества наполнителя в полипропиленовый расплав. Содержание наполнителя рассчитывалось по массовой доле технического углерода. Далее происходило экструдирование и охлаждение расплава через щелевую фильеру для получения пленок и формования в пресс-форме — для блоков.

Для вычисления удельного электрического сопротивления была получена вольт-амперная характеристика при нормальном давлении и комнатной температуре. Схема автоматизированной установки на основе двухзондовой системы для измерения продольного сопротивления образцов волокон представлена на рис. 1. Образец 1 помещен в экранированную камеру 2. Источник питания 3 подает постоянное напряжение на один из электродов 4. Электрический ток проходит сквозь образец 1 на второй электрод 4 и далее на пикоамперметр 5, показывающий значения силы тока в цепи.

Была измерена зависимость электропроводности от концентрации наполнителя. Как видно из рис. 2, изменение удельного электрического сопротивления от концентрации углеродного наполнителя носит пороговый характер. При малых концентрациях наполнителя композитный



**Рис. 1.** Схема установки для измерения ВАХ образцов: 1 — образец; 2 — экранированная измерительная камера; 3 — источник питания; 4 — углеродная паста; 5 — пикоамперметр.

материал является диэлектриком. При увеличении концентрации для пленочных образцов при массовой доле наполнителя 13–17% и для блочных образцов при массовой доле наполнителя 23–27% наблюдается порог протекания электрического сопротивления. При высоких концентрациях наполнителя композит ведет себя как проводящий материал.

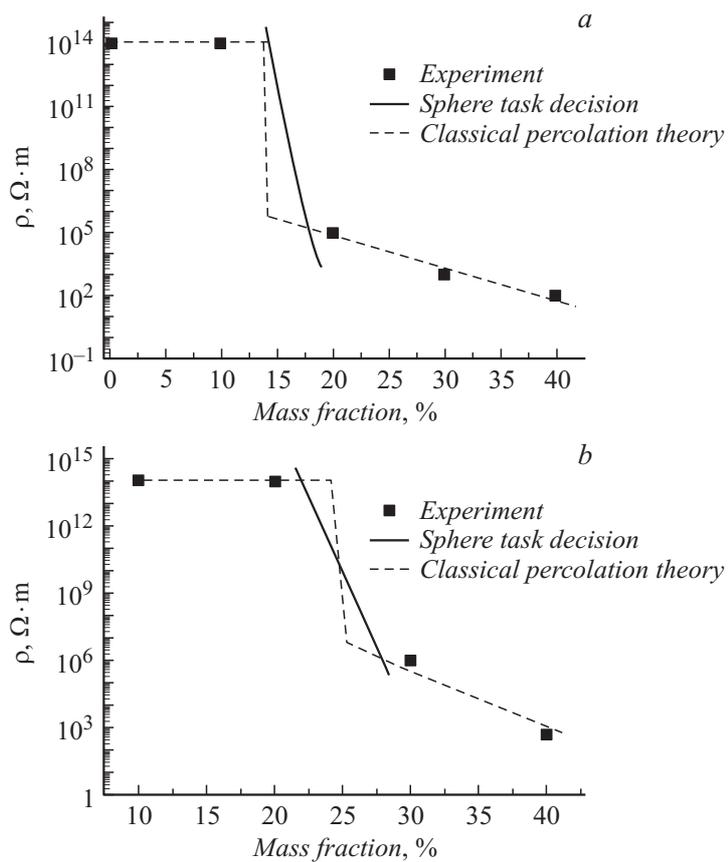
Экспериментально наблюдаемый пороговый характер зависимости электрического сопротивления композита от массовой доли наполнителя в исследуемом композитном материале обычно рассматривается с точки зрения теории перколяции в различных вариациях [6–8]. Согласно этой теории при определенной объемной доле технического углерода в композите частицы технического углерода образуют в матрице полипропилена бесконечный проводящий кластер, за счет чего наблюдается значительное снижение удельного сопротивления. Классическая теория перколяции с достаточно высокой точностью описывает процесс электропроводности выше и ниже порога, однако не учитывает тот факт, что резкое снижение сопротивления наблюдалось в широком концентрационном пределе (рис. 2):

$$\rho = \rho_m(\theta_c - \theta_f)^g \quad \text{при } \theta_f < \theta_c,$$

$$\rho = \rho_f(\theta_f - \theta_c)^{-t} \quad \text{при } \theta_c < \theta_f,$$

$$\rho = \rho_f \left( \frac{\rho_m}{\rho_f} \right)^s \quad \text{при } \theta_c \approx \theta_f,$$

где  $\theta_c$  — пороговая массовая доля наполнителя,  $\theta_f$  — массовая доля наполнителя,  $g = t(\frac{1}{s} - 1)$  — степенной коэффициент,  $\rho$ ,  $\rho_m$ ,  $\rho_f$  —



**Рис. 2.** Зависимость электрического сопротивления композита от массовой доли наполнителя в виде пленок и блоков: *a* — пленочные, *b* — блочные образцы.

удельное электрическое сопротивление композита, матрицы и наполнителя соответственно [9,10].

Для подбора более подходящего приближения в рамках теории перколяции была построена модель с помощью метода Монте-Карло, позволяющая визуализировать распределения наполнителя в матрице и определить пороговые значения концентраций как для блочных, так и для пленочных образцов. Для этого рассматривались как плоская, так и

объемная задача. Главным допущением, сделанным при моделировании перколяционного процесса в композиционном материале, было допущение, связанное с формой частиц технического углерода, которая ближе всего к сферической.

Рассмотрим алгоритм действий на примере объемной задачи. Существует некоторый объем, в котором случайным образом были распределены частицы технического углерода, аппроксимированные кубиками.

Было рассмотрено несколько вариантов возможности возникновения электрического контакта между кубиками. В первом случае было предположено, что контакт между узлами может осуществляться, только если кубики граничат сторонами (результат моделирования: массовая доля наполнителя 62%). Во втором варианте было добавлено, что контакт может возникать при контакте не только сторон кубиков, но и их ребер и вершин (результат моделирования: массовая доля наполнителя 33.7%). В третьем случае учитывалась возможность контакта между ячейками через диэлектрическую прослойку толщиной один кубик (результат моделирования: массовая доля наполнителя 20.9%).

С результатами проведенного в данной работе эксперимента, согласно которым порог перколяции достигается при 23–27% массовой доли наполнителя, лучше всего согласуются данные, полученные при помощи третьей версии программы, в которой контакт между узлами решетки может происходить не только при любом виде соприкосновения узлов (сторонами, ребрами или вершинами), но и через ячейку — массовая доля наполнителя 20.9%.

Аналогичное компьютерное моделирование было реализовано и для пленочных образцов. Вводилось еще одно допущение: пленки при моделировании рассматривались как двумерные образцы. Рассматривались те же 3 случая, однако когда учитывалась возможность контакта между ячейками через диэлектрическую прослойку толщиной один кубик, массовая доля наполнителя составляла 11.9%, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (порог протекания в пленочных образцах: 13–17%).

Можно сказать, что приближение, сделанное в третьем случае, позволяет нам учесть возможность протекания тока между частицами технического углерода не только при непосредственном контакте, но и через диэлектрическую прослойку.

Действительно, в исследуемой системе полипропилен–технический углерод мало свободных носителей заряда. В рамках теории прыжковой проводимости возможен „прыжок“ электрона с одного донора

на другой. В нашем случае в качестве доноров выступают частицы технического углерода. В таком случае электрон может осуществить переход от одного донора к другому, минуя свободное состояние и не занимая энергию у теплового движения атомов. Такой переход является туннельным. Событие туннельного перехода — событие маловероятное, потому зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации электропроводящих частиц должна иметь экспоненциальный характер [5,9,10].

В связи с этим для описания процесса электропроводности вблизи порога протекания рассматривалась задача сфер теории перколяции [11]. Частицы технического углерода были аппроксимированы сферами. Считалось, что если центр одной сферы лежит в другой сфере, то такие сферы считаются связанными. Важно отметить, что отличительной чертой задачи сфер, например, от задачи узлов или связей теории протекания, является то, что сферы могут сколь угодно перекрываться друг с другом, за счет чего учитываются аморфность и локализация волновых функций в изучаемом полиморфном композите. При определенной концентрации технического углерода сферы образуют бесконечный кластер, за счет чего наблюдается значительное снижение удельного сопротивления материала.

Сопротивление между двумя проводящими включениями может быть вычислено, исходя из туннельного тока при заданном электрическом поле. Таким образом, решение такой задачи сводится к решению квантово-механической задачи [9,12]:

$$R_{\max} = R_0 e^{-\frac{2r_c}{a_b^*}}, \quad (1)$$

где  $R_0$  — нормировочный коэффициент,  $a_b^*$  — размер агломератов технического углерода,  $r_c$  — радиус охватывающей окружности, которая строится около каждой частицы наполнителя.

Сопротивления между разными частицами технического углерода могут сильно отличаться друг от друга, поэтому будем аппроксимировать все сопротивления максимальным значением  $R_{\max}$ . Для того чтобы найти удельное сопротивление во всем изучаемом объеме, воспользуемся выражением

$$\rho = R \frac{S}{l}. \quad (2)$$

Согласно решению такой задачи была найдена зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации наполнителя,

описываемая выражением [9]:

$$\rho = R_0 \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N}} \left( \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N}} \frac{1}{g a_b^*} \right)^\gamma e^{\frac{2-1.39 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N}}}{a_b^*}}, \quad (3)$$

где  $g = 2$ ,  $N$  — объемная концентрация наполнителя,  $\gamma = 0.8$  — для блочных образцов;  $\gamma = 1.3$  — для пленочных образцов.

Наблюдается близость экспериментальных и теоретических результатов (рис. 2), однако теоретические зависимости имеют более плавный характер.

Таким образом, получен композитный материал в виде пленок и блоков на основе полипропилена и технического углерода. Экспериментально найдена зависимость удельного электрического сопротивления такого композита от массовой доли наполнителя. Такая зависимость носит пороговой характер. Наблюдается хорошее согласие теоретического расчета в рамках задачи сфер теории перколяции с экспериментальными результатами. Однако теоретическая зависимость носит более плавный характер. Для более точного определения пороговых значений в блочных и пленочных образцах процесс электропроводности был смоделирован с помощью метода Монте-Карло. Совокупность решения задачи сфер и моделирования с помощью метода Монте-Карло позволяет с высокой точностью описать процесс электропроводности в композитных материалах полипропилен/технический углерод.

Работа финансируется Министерством образования и науки РФ, государственное задание 2014/186, проект 2040.

## Список литературы

- [1] *Mdarhri A., Carmona F., Brosseau C. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 054303 (9p).*
- [2] *Luo X., Chung D.D.L. // Comp. Sci. & Technol. 2001. V. 61. P. 885–888.*
- [3] *Chung D.D.L., Wang S. // Smart Mater Struct. 1999. V. 8. P. 161–166.*
- [4] *Левин А. Полиэтилен и полипропилен. Современные методы производства и обработки. М.: ГОСИНТИ, 1961. 190 с.*
- [5] *Mott H. Электроны в неупорядоченных структурах. М.: Мир, 1969. 172 с.*
- [6] *Anelim J., Zakov G., Mukbaniani O. // Chem. & Chem. Technol. 2011. V. 5. P. 75–87.*
- [7] *Mather P.J., Thomas K.M. // J. Mater. Sci. 2011. V. 32. P. 1711–1715.*

- [8] *Bilotti E., Zhang H., Deng H., Zhang R.* // *Comp. Sci. & Technol.* 2013. V. 74. P. 85–90.
- [9] *Эфрос А.Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 176 с.
- [10] *Шкловский Б.И., Эфрос А.А.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 413 с.
- [11] *Амброж И.* Полипропилен / Под ред. В.И. Пилиповского, И.К. Ярцева. Л.: Химия, 1967. 62 с.
- [12] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Квантовая механика. М.: Наука. Гл.ред.физ.-матлит., 1989. 786 с.