

14,15

## Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями

© О.А. Москалюк<sup>1</sup>, А.Н. Алешин<sup>2</sup>, Е.С. Цобкалло<sup>1</sup>, А.В. Крестинин<sup>3</sup>, В.Е. Юдин<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>4</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: olga-moskalyuk@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 марта 2012 г.)

Получены полипропиленовые волокна с наполнителями в виде углеродных наночастиц четырех типов: технического углерода, графитизированных углеродных нановолокон, многостенных углеродных нанотрубок, одностенных углеродных нанотрубок. Для всех типов наполнителей измерена электропроводность волокон в зависимости от концентрации наночастиц и определены пороги перколяции. Обсуждается взаимосвязь концентрации наночастиц и проводимости перколяционного кластера на пороге перколяции с поперечным размером, осевым отношением наночастиц и формой наночастиц, распределенных в полимерной матрице. Измерена зависимость проводимости композита с углеродными нановолокнами от температуры.

Работа выполнена при поддержке Правительства Санкт-Петербурга (грант для студентов, аспирантов вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга № 3.7/16-05/225-А и ПРАН П-8).

### 1. Введение

В настоящее время научный и практический интерес представляют дисперсные наполнители для полимеров в виде углеродных наночастиц, прежде всего нанотрубок и нановолокон, которые позволяют менять как прочностные характеристики конструкционных полимеров, так и в широких пределах электропроводность полимерной матрицы [1,2]. Прочностные свойства полимера и его электропроводность зависят от концентрации наполнителя, исходной формы наночастиц и формы частиц наполнителя, распределенных в полимерной матрице. Последняя характеристика для композитов обычно труднодоступна. По этой причине представляет интерес попытаться связать форму частиц наполнителя, распределенных в полимере, с электропроводностью композита, измерить которую можно простыми методами. Это позволило бы по электропроводности композита судить о качестве технологии введения наночастиц в полимер и их вкладе в изменение механических характеристик полимерной матрицы.

Электропроводящие углеродные наполнители при введении их в матрицу полипропилена способны обеспечивать значительное снижение электрического сопротивления композиционного материала по сравнению с сопротивлением исходного полимера — диэлектрика. Для описания электрических свойств такого композита подходит перколяционная теория, сформулированная для непрерывной среды. Согласно этой теории, каждой точке пространства с вероятностью  $p = v_f$  отвечает

проводимость  $\sigma = \sigma_f$  и с вероятностью  $1 - p$  проводимость  $\sigma = \sigma_m$ . Здесь  $v_f$  — доля проводящих частиц в объеме полимерной матрицы,  $\sigma$  — электропроводность, индекс  $f$  обозначает наполнитель (filler), а индекс  $m$  — матрицу (matrix). Порог протекания ( $v_f^*$ ) в этом случае равен минимальной доле пространства, занятой проводящими областями, при которой система еще является проводящей. Увеличение проводимости происходит немонотонно: наиболее резкое ее изменение наблюдается, как правило, в узкой области концентраций наполнителя, что позволяет говорить о переходе диэлектрик–металл или перколяционном переходе при величине  $v_f$ , равной порогу протекания [3].

Зависимость электрической проводимости композита от концентрации углеродного наполнителя заметно различается для концентраций наполнителя ниже и выше порога перколяции. При малых концентрациях наполнителя все проводящие частицы объединяются в кластеры конечного размера, изолированные друг от друга. По мере увеличения доли проводящих частиц средний размер кластеров возрастает, и при  $v_f = v_f^*$  значительная часть изолированных кластеров сливается в бесконечный кластер, пронизывающий всю систему: возникает канал проводимости. Дальнейшее увеличение концентрации проводящего наполнителя приводит к росту объема бесконечного кластера. Он растет, поглощая конечные кластеры, причем в первую очередь самые большие из них. В результате средний размер конечных кластеров уменьшается [3]. В случае анизотропных наполнителей (нановолокна, нанотрубки) проводящая фаза

может состоять из случайно ориентированных анизотрических частиц (волокна, цилиндры), проводимость такого материала всегда изотропна. Порог протекания для анизотропных наполнителей обычно гораздо ниже, чем для частиц сферической или сфероидальной формы (технический углерод). Электрические свойства композиционных материалов с анизотропными сферами или изотропными вытянутыми частицами были подробно исследованы ранее [4].

Цель настоящей работы — на примере полипропиленовых волокон измерить зависимость электропроводности композита от концентрации наночастиц для четырех типов углеродных наполнителей: технического углерода (ТУ) — сажи, графитизированных углеродных нановолокон (УНВ), многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ). Наночастицы разного типа различаются между собой размером, формой (осевым отношением) и жесткостью. Последняя характеристика оказывается важной для эффективного введения наночастиц в полимерную матрицу, так как обеспечивает возможность сохранения исходной формы наночастиц после распределения их в полимерной матрице. В частности, таким свойством обладают жесткие частицы ТУ и УНВ. Эластичные волокна МСУНТ и ОСУНТ, напротив, могут как сохранять исходную форму нитей с высоким осевым отношением после распределения в полимерной матрице, так и терять ее. Например, при плохом диспергировании наночастиц в полимере они могут принимать форму глобул, спиралей, агрегатов и тем самым не улучшать, а в некоторых случаях ухудшать механические свойства полимера. Сделана попытка связать форму наночастиц, распределенных в полимере, с двумя параметрами, характеризующими кривую их электропроводности: пороговой концентрацией образования перколяционного кластера и проводимостью перколяционного кластера на пороге перколяции.

## 2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе в качестве полимерной матрицы использовался изотактический полипропилен Бален 01270 (Уфимский нефтеперерабатывающий завод, Башнефтехим, Уфа), выпускаемый в виде гранул. В качестве наполнителей применялись технический углерод марки П-805Э, графитизированные углеродные нановолокна газофазного синтеза VGCF-H (Showa Denko К.К., Япония), многостенные углеродные нанотрубки марки C<sub>Tube</sub>-100 (CNT Co., LTD, Корея), одностенные углеродные нанотрубки ОСУНТ-60, полученные в ИПХФ РАН по электродуговой технологии. Параметры углеродных наноматериалов приведены в табл. 1. На рис. 1 показан снимок в сканирующем электронном микроскопе одностенных нанотрубок. Отдельные частицы ТУ представляют собой кластеры из первичных частиц сажи со средним размером  $\sim 80$  nm. Кластеры частиц сажи являются достаточно компактными и близки по

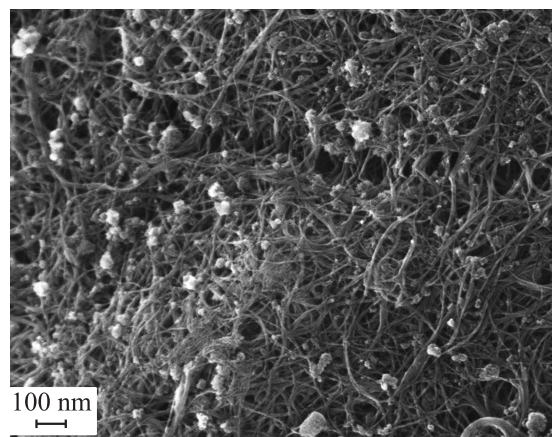


Рис. 1. Микрофотографии одностенных углеродных нанотрубок ОСУНТ-60.

форме к сферическим или эллипсоподобным с осевым отношением порядка единиц. Графитизированные нановолокна представляют собой жесткие цилиндры диаметром 100–150 nm и характеризуются умеренным осевым отношением  $\sim 30$ . МСУНТ — гибкие волокна диаметром  $\sim 10$ –40 nm и очень большим осевым отношением  $\sim 1000$ . ОСУНТ представляют собой гибкие нити уплощенной формы, образующие пучки отдельных нанотрубок. Поперечный размер таких пучков составляет 10–20 nm с осевым отношением  $\sim 200$ –400.

Образцы готовились по расплавной технологии с использованием двухшнекового микрокомпаундера DSM Xplore 5 ml Microcompounder. Смесь в виде порошка полипропилена и углеродного наноматериала в заданной пропорции вводилась в микросмеситель и перемешивалась в течение 5 min при температуре 200°C. После этого происходило формование волокна с помощью установленной на выходе микрокомпаундера фильеры диаметром 1 mm. Сразу после выхода из фильеры производилось быстрое охлаждение материала. Затем охлажденный материал наматывался с постоянной скоростью на катушки приемного устройства. Диаметр волокон после охлаждения составлял 500–600  $\mu$ m.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) волокон проводилось на постоянном токе в диапазоне напряжений от  $-100$  до  $+100$  V с использованием автоматизированной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКПП-1124. Исследование температурной зависимости проводимости композита осуществлялось с помощью автоматизированной установки со стабилизацией температуры на основе оптического проточного азотного криостата OPTCRYO198N2 и блока терморегулирования в интервале температур 80–290 K.

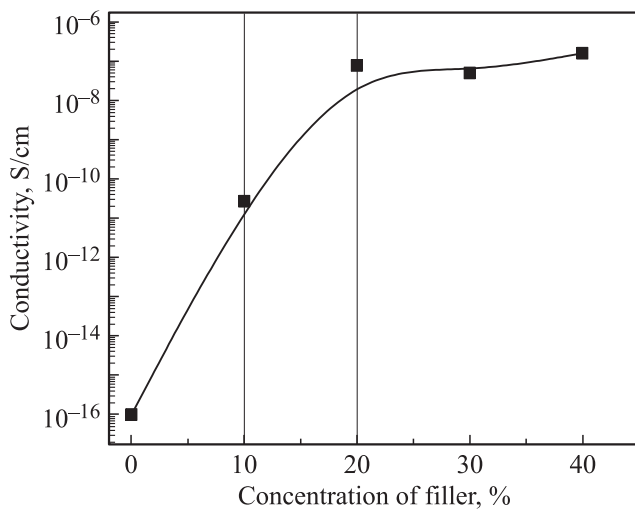
Для определения качества диспергирования наночастиц в объеме полипропиленовой матрицы исследованы поверхности разрушения образцов композиционных волокон с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra-55 фирмы Carl Zeiss (Германия). Для снятия

заряда статического электричества и улучшения контраста на исследуемую поверхность напылялось золото.

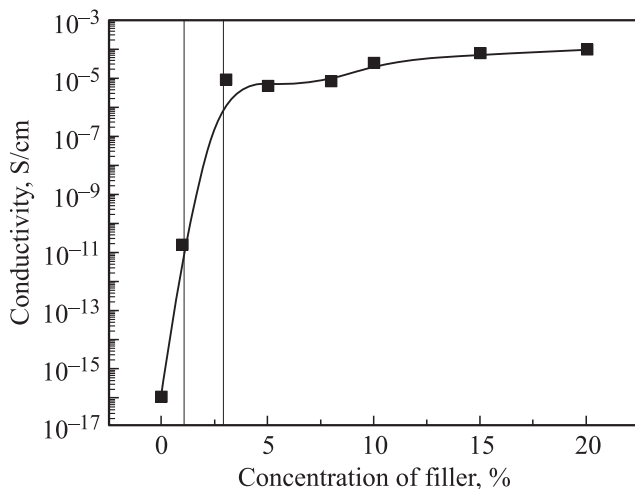
### 3. Результаты и обсуждение

Рис. 2–4 демонстрируют изменение удельной электрической проводимости волокон полипропилена в зависимости от содержания в них углеродных наночастиц разной морфологии и размера: ТУ (рис. 2), УНВ газофазного синтеза (рис. 3), МСУНТ (рис. 4, *a*) и ОСУНТ (рис. 4, *b*). Значение электрической проводимости ненаполненного полипропилена составляет  $\sim 10^{-16}$  S/cm [8].

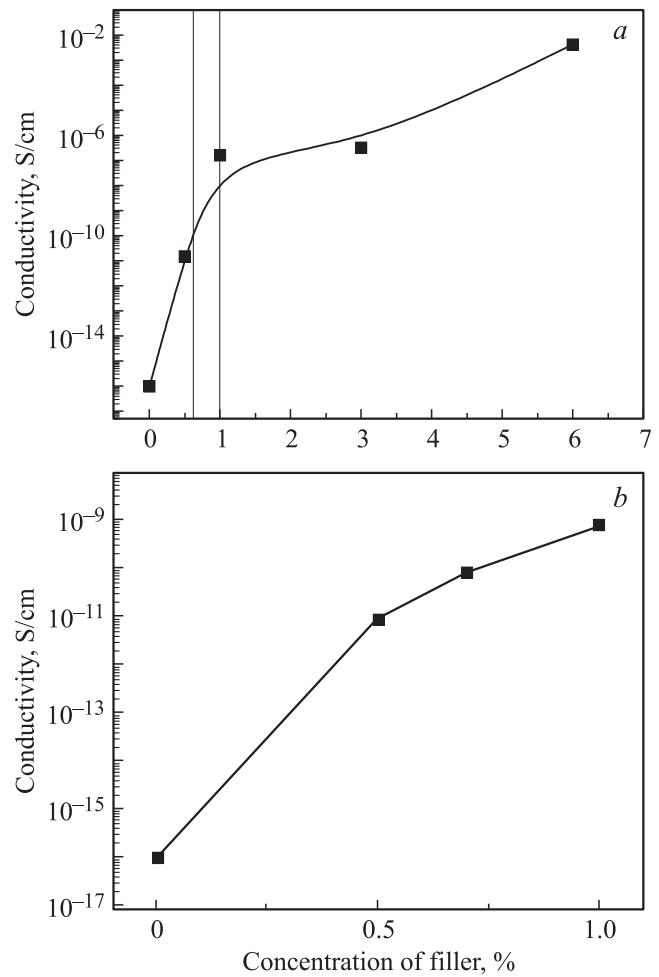
Как видно, для проводимости всех композитов, за исключением волокон с ОСУНТ, отчетливо выделяется два участка: крутой рост проводимости при увеличении концентрации наполнителя от нуля до порога перколяции и



**Рис. 2.** Изменение электропроводности композиционных материалов на основе полипропилена в зависимости от содержания технического углерода.



**Рис. 3.** Изменение электропроводности композиционных материалов на основе полипропилена в зависимости от содержания нановолокон.



**Рис. 4.** Изменение электропроводности композиционных материалов на основе полипропилена в зависимости от содержания многостенных (*a*) и одностенных (*b*) углеродных нанотрубок.

более пологий на участке увеличения концентрации выше порога перколяции. Для проводимости ОСУНТ выделить участок до образования перколяционного кластера не удастся из-за недостатка экспериментальных точек в области низких значений концентрации нанотрубок. Для всех композитов, за исключением ОСУНТ, получены линейные аппроксимации участков кривых, в точке пересечения которых определен порог перколяции для каждого нанопродукта. Для полипропиленового волокна, наполненного ТУ, порог протекания электрического тока составляет 10–20%, при наполнении УНВ — 1–3%, при наполнении МСУНТ — 0.6–1.0%. Концентрации наполнителей рассчитаны по массе полимера. При введении одностенных нанотрубок больше 0.5% наблюдается значительное снижение сопротивления волокна (на восемь порядков). Значения концентраций наночастиц на пороге перколяции, определенные по линейной аппроксимации участков зависимости проводимости от концентрации наполнителя до порога перколяции и после порога перколяции, а также значения проводимости перколяцион-

Таблица 1. Параметры использованных углеродных наполнителей

Характеристика	Технический углерод П-805Э	Углеродные нановолокна VGCF	Многостенные углеродные нанотрубки C <sub>Tube</sub> -100	Одностенные углеродные нанотрубки ОСУНТ-60
Состав продукта и морфология основной фракции наночастиц	Кластеры из частиц сажи — 100%	Нановолокна ~ 100%	Нанотрубки — более 95%	Тяжи нанотрубок — более 60%
Поперечный размер наночастиц, nm	80	100–150	10–40	10–20
Длина наночастиц, $\mu\text{m}$	—	~ 5	1–25	1–10
Осевое соотношение	~ 1	~ 30	$\leq 1000$	200–400
Начальный модуль упругости, GPa	~ 15	500	800–900	1000–1500
Удельное электрическое сопротивление (для нанотрубок — вдоль оси), $\Omega \cdot \text{cm}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$ *	$10^{-4}$ [5]	$5 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-1}$ [6]	$10^{-4} - 10^{-5}$ [7]

\* Измерено в рамках настоящей работы.

Таблица 2. Проводимость волокон полипропилена и концентрация наночастиц в них на пороге перколяции

Параметр сравнения	Технический углерод П-805Э	Углеродные нановолокна VGCF	Многостенные углеродные нанотрубки C <sub>Tube</sub> -100	Одностенные углеродные нанотрубки ОСУНТ-60
Концентрации наночастиц на пороге перколяции, %	16	2	0.8	> 0.5
Проводимость перколяционного кластера, S/cm	$\sim 3 \cdot 10^{-7}$	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$	$\sim 8 \cdot 10^{-7}$	$\sim 8 \cdot 10^{-10}$

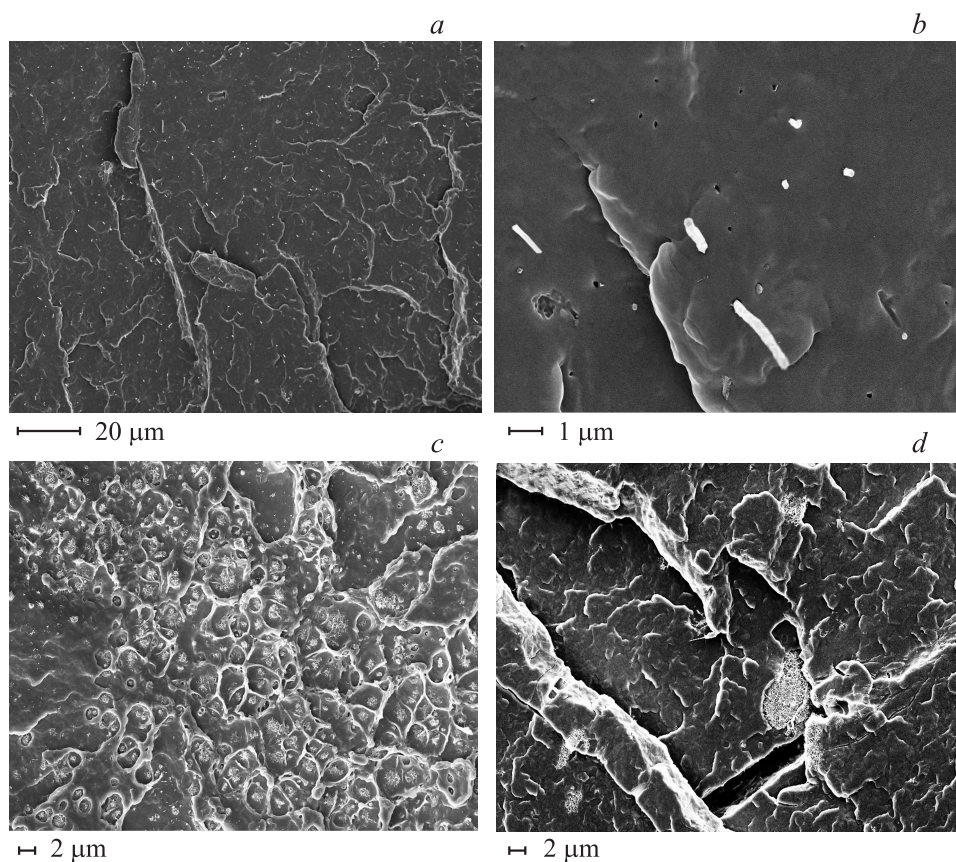


Рис. 5. Микрофотографии сколов полипропиленовых волокон, наполненных углеродными нановолокнами (a, b), многостенными (c) и одностенными (d) нанотрубками.



ных кластеров сведены в табл. 2. Данные, приведенные на рис. 2–4 и в табл. 2, позволяют сделать следующие выводы.

1. Сравнение проводимости для ТУ (рис. 2) и УНВ (рис. 3) показывает, что увеличение осевого отношения наночастиц при приблизительно одинаковом поперечном их размере заметно снижает пороговую концентрацию наполнителя (от 16% для ТУ, до 2% для УНВ) и на порядок повышает проводимость перколяционного кластера (от  $\sim 3 \cdot 10^{-7}$  S/cm для ТУ до  $\sim 3 \cdot 10^{-6}$  S/cm для УНВ).

2. Для жестких наноструктур типа ТУ и УНВ после образования перколяционного кластера дальнейшего увеличения проводимости с ростом концентрации практически не наблюдается. Это означает, что вклад в проводимость дополнительных каналов в кластере наночастиц, которые образуются при увеличении концентрации наночастиц выше перколяционного порога, существенно меньше суммарной проводимости каналов, образовавшихся при формировании перколяционного кластера на пороге перколяции.

3. Сравнение данных для УНВ и МСУНТ показывает, что уменьшение поперечного размера проводящих нановолокон снижает порог перколяции. Однако наблюдаемое снижение концентрации на пороге перколяции для МСУНТ в несколько раз меньше ожидаемого. Кроме того, проводимость перколяционного кластера уменьшилась в  $\sim 10$  раз. Поскольку электрические сопротивления МСУНТ и УНВ практически совпадают (табл. 1), а средняя длина МСУНТ даже больше, чем УНВ, это означает, что многостенные углеродные нанотрубки, распределенные в полимерной матрице, не сохраняют форму, близкую к прямолинейной, что обеспечило бы эффективное увеличение электропроводности полимера. Таким образом, выбранная технология введения наночастиц в полимер приемлема только для приготовления волокон композита с жесткими наночастицами типа сажи или УНВ и не оправдала себя при использовании эластичных наночастиц типа МСУНТ. Вероятнее всего, при введении нанотрубок принятым способом значительная их часть сворачивается в глобулы, спирали или образует крупные плотные кластеры, тем самым существенно изменяя размеры проводящих элементов в полимере и их осевое отношение.

4. В случае ОСУНТ данных для определения порога перколяции недостаточно. Однако проведенные измерения указывают на то, что отклонение формы нанотрубок и их тяжелей от элементов, близких к прямолинейным отрезкам, становится еще более явным, чем в случае МСУНТ.

Таким образом, полученные данные по электропроводности волокон полипропилена показывают, что, основываясь только на осевых отношениях проводящих частиц, нельзя делать выводы об их влиянии на проводимость полимерной матрицы. Необходимо убедиться, что после введения в полимерную матрицу наночастицы в распределенном состоянии сохранили форму, близкую к прямолинейной. При обычных способах введения

только жесткие наночастицы типа УНВ способны сохранить в распределенном состоянии форму, близкую к прямолинейной (рис. 5, *a, b*). Напротив, эластичные нановолокна типа МСУНТ или ОСУНТ только при специально подобранных технологиях введения сохраняют в распределенном состоянии необходимую форму. В большинстве же технологий при введении в полимер форма углеродных нанотрубок в готовом материале будет существенно отличаться от прямолинейной, в результате чего их вклад в проводимость и прочность полимера оказывается значительно ниже ожидаемого (рис. 5, *c, d*).

В настоящей работе также была исследована температурная зависимость проводимости композиционного материала на основе полипропиленовой матрицы. На рис. 6, *a* показаны ВАХ волокнистой структуры, заполненной на 20% нановолокнами, измеренные в интервале температур 80–290 К. Значения проводимости образца при каждой фиксированной температуре в интервале от 80 до 290 К рассчитывались с помощью линейных участков ВАХ, полученная температурная зависимость проводимости показана на рис. 6, *b*. Как видно из рис. 6, *b*, с понижением температуры проводимость

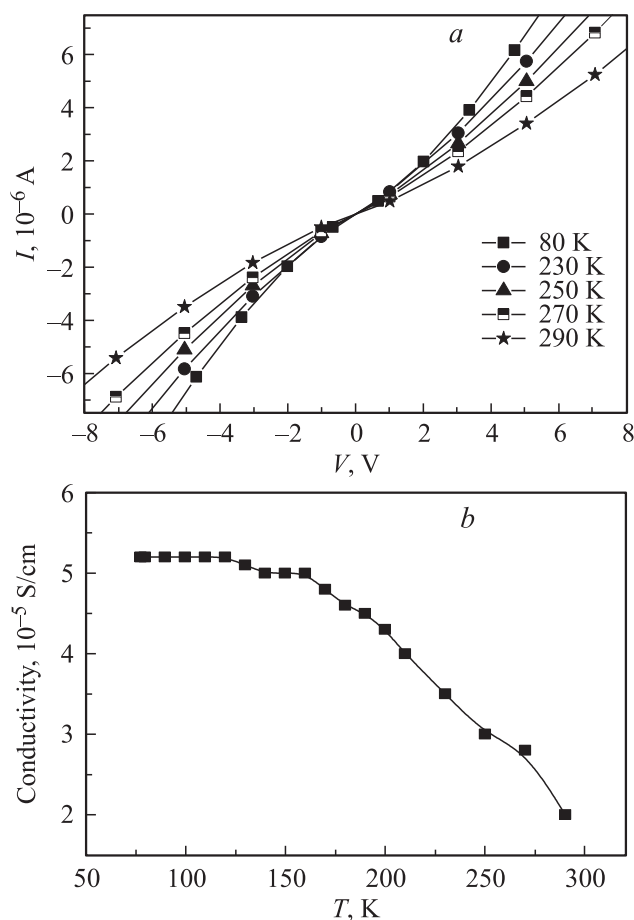


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики в диапазоне температур 80–290 К (а) и температурная зависимость проводимости композиционного материала полипропилен–углеродные нановолокна (б).

композиционного материала, наполненного углеродными наночастицами, повышается. Такое поведение напоминает зависимость для нормальных металлов [9] и может быть связано с квазиметаллическим характером температурной зависимости проводимости углеродных нановолокон, которые при заполнении композиционного материала на 20%, образуют непрерывный проводящий кластер с металлической проводимостью, определяющий электрофизические свойства всей системы.

#### 4. Заключение

Измерена электропроводность композиционных волоконистых структур с различными концентрациями углеродных наполнителей: технического углерода, графитизированных углеродных нановолокон, одностенных и многостенных нанотрубок. Показано, что изменение электропроводности в зависимости от концентрации углеродного наполнителя носит пороговый характер. Порог протекания электрического тока для нановолокон составляет 1–3%, для нанотрубок 0.6–1.0%, а для технического углерода — 10–20%. Таким образом, введение анизотропных частиц (нановолокна и нанотрубки) позволяет сдвинуть порог протекания электрического тока в сторону меньших концентраций наполнителя и на порядок повысить проводимость перколяционного кластера. Для достижения максимально возможных значений проводимости композиционного волокна необходимо учитывать не только значения осевых отношений проводящих частиц, но и характер их диспергирования в полимерной матрице. Наночастицы в распределенном состоянии должны сохранять форму, близкую к прямолинейной. Исследован характер изменения проводимости композиционного материала на основе полимерной матрицы в зависимости от температуры. Установлено, что с понижением температуры электропроводность образцов, наполненных нановолокнами, возрастает.

#### Список литературы

- [1] Conductive thermoplastic compositions, method of manufacture and articles derived from such compositions. US. Pat. 7309727. Filing date 29.09.03. Issue date 08.12.08.
- [2] А.А. Лысенко. Хим. волокна 2, 4 (2007).
- [3] В.Г. Шевченко. Основы физики полимерных композиционных материалов. МГУ, М. (2010).
- [4] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред. Наука, М. (1975). 437 с.
- [5] <http://sdkc.com/documents/VGCF-H.pdf>
- [6] А.А. Лысенко. Углеродные нанотрубки — свойства и применение. СПбГУТД, СПб. (2005). 25 с.
- [7] <http://www.nanocyl.com/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes>
- [8] Полипропилен / Под ред. В. Пилипского, И. Ярцева. Химия, М. (1967). 316 с.
- [9] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1987). 520 с.