

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н. П. Огарева»

На правах рукописи

Карпеев Андрей Александрович

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Зюзин Александр Михайлович

Саранск – 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Электропроводящие полимерные композиционные материалы	11
1.2 Теория перколяции	12
1.3 Механизмы проводимости.....	15
1.4 Прыжковый механизм проводимости.....	17
1.5 Модель Фаулера-Нордгейма.....	20
1.6 Модель Мерфи-Гуда.....	28
1.7 Влияние типа наполнителя и полимерной матрицы на электропроводность полимерных композитов	30
1.8 Влияние концентрации наполнителя на электропроводность полимерных композитов	42
1.9 Влияние температуры на электропроводность полимерных композитов..	45
Глава 2. Методика исследований	50
2. 1 Получение полимерных композитов	50
2.2 Метод электронного парамагнитного резонанса	53
2.3 Регистрация температурных зависимостей параметров ЭПР	56
2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия	56
2.5 Рентгеноструктурный анализ.....	57
2.6 Измерение удельного объемного сопротивления и регистрация его температурных зависимостей.....	59
2.7 Регистрация вольт-амперных характеристик.....	63

Глава 3. Влияние содержания технического углерода на параметры спектров ЭПР полимерных композитов	65
3.1 Влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий ЭПР в полупроводящих веществах	65
3.2 Влияние содержания технического углерода на параметры ЭПР	79
3.3 Температурные зависимости параметров спектров ЭПР углеродсодержащих полимерных композитов	83
Глава 4. Влияние содержания технического углерода на электрофизические характеристики полимерных композитов	88
4.1 Влияние содержания технического углерода и насыщения пероксидом на фазовый состав и электропроводность полимерного композита	88
4.2 Влияние содержания технического углерода на вольт-амперные характеристики полимерных композитов	94
4.3 Влияние содержания технического углерода и насыщения пероксидом на температурные зависимости электропроводности полимерного композита...	98
Заключение.....	113
Список литературы.....	115

Введение

Электропроводящие полимерные композиты представляют несомненный научный интерес и имеют обширную область практических применений. Такие материалы широко используются при изготовлении экранных оболочек силовых кабелей высокого напряжения, саморегулирующихся нагревательных элементов, устойчивых к воздействию агрессивных сред проводников заземления, оболочек электромагнитного экранирования, антистатических элементов, резисторов и ряде других [1-3]. Большой интерес представляет изучение влияния материалов, используемых в качестве электропроводящих наполнителей, в частности, технического углерода (ТУ), а также других компонентов, их содержания и условий внесения на электрические и физико-механические свойства. В этой связи исследование механизмов электропроводности и специфики её температурных зависимостей в углеродосодержащих полимерных композитах представляется весьма актуальной задачей.

Новые знания по механизмам влияния электронного состояния наполнителей, компонентного состава, а также сшивки полимерной матрицы на электрофизические характеристики композитов имеют важное значение для более глубокого понимания физических механизмов электропроводности и других характеристик полимерных композитов, наполненных техническим углеродом. Большой интерес представляет также изучение динамики термостимулированных преобразований надмолекулярной структуры, происходящих в таких материалах и существенным образом влияющих на их электропроводность.

Важной представляется и задача изучения высокочастотных характеристик таких материалов, в частности, параметров резонансного поглощения энергии электромагнитного поля.

Особенностью термоэлектрических свойств полимерных композитов с техническим углеродом, которые используются в саморегулирующихся нагревательных элементах, является резкое повышение электрического сопротивле-

ния при приближении к температурам плавления полимерной матрицы – эффект повышенного положительного температурного коэффициента электрического сопротивления (ПТКС). Однако при температурах выше точки плавления полимерной матрицы, у таких композитов наблюдается резкое снижение электрического сопротивления – эффект отрицательного температурного коэффициента электрического сопротивления (ОТКС), что может вызвать перегрев и повреждение нагревательного элемента. В связи с этим, является важным изучить поведение электропроводности углеродсодержащих полимерных композитов от температуры. Исследованиям физических свойств таких материалов посвящено большое количество работ как у нас в стране, так и за рубежом [4-8].

Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованиям полимерных композиционных материалов, многие вопросы остаются недостаточно изученными. Мало изучены влияние температуры и пероксидной сшивки на электрофизические характеристики полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата. Недостаточно изучено влияние скин-эффекта на интенсивность линии спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в электропроводящих полимерных композитах, особенно с учетом специфики механизмов проводимости таких материалов. В связи с вышеизложенным, тема данной диссертационной работы представляется актуальной.

Принимая во внимание актуальность тематики и известные из литературы результаты, были сформулированы следующие цели и задачи диссертационной работы.

Целью данной работы являлось исследование влияния содержания технического углерода на электрофизические характеристики и основные параметры резонансного поглощения энергии электромагнитного поля в полимерных композитах на основе матрицы из этиленвинилацетата.

Решаемые в работе задачи:

1. Исследовать влияние содержания технического углерода в полимерных композитах на особенности резонансного поглощения энергии СВЧ-поля. Провести экспериментальную проверку корректности предложенной модели, позволяющей учитывать влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий резонансного поглощения.
2. Исследовать влияние содержания технического углерода и пероксидной сшивки на фазовый состав полимерных композитов.
3. Изучить зависимость вольт-амперных характеристик и механизмов проводимости от содержания технического углерода.
4. Исследовать влияние содержания технического углерода на электропроводность и характер ее температурной зависимости в композитах на основе матрицы из этиленвинилацетата.

Объект и предмет исследования.

Объектом исследования являлись полимерные композиты на основе матрицы из этиленвинилацетата (марки «СЭВИЛЕН») наполненные техническим углеродом марки «С40» производства «OMCARB». Предмет исследования – особенности влияния содержания технического углерода в составе композита на параметры резонансного поглощения энергии электромагнитного поля, электрофизические характеристики и их температурные зависимости.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Предложен подход учитывающий влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линии резонансного поглощения СВЧ-поля. Показано, что в веществах с заметной проводимостью удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта.
2. Обнаружено существование дополнительной, более высокотемпературной полимерной кристаллической фазы в композите на основе матрицы из этиленвинилацетата. Относительная доля указанной фазы прямо связана с содержанием технического углерода. Такой характер зависимости, а также дан-

ные рентгеноструктурного анализа свидетельствует о том, что частицы технического углерода инициируют зародышеобразование дополнительной полимерной кристаллической фазы.

3. Обнаружена ярко выраженная трансформация вольт-амперных характеристик композитов, происходящая при изменении концентрации ТУ. Показано, что при концентрациях технического углерода, соответствующих области перколяции, определяющим является вклад в проводимость обусловленный полевой эмиссией.

4. Установлено, что изменение содержания технического углерода существенным образом влияет на температурную зависимость проводимости композита, обладающую гистерезисом. Сшивка макромолекул матрицы приводит к N-образному характеру температурной зависимости удельного сопротивления, существенно уменьшает величину гистерезиса и обеспечивает более высокую термостабильность.

Практическая значимость работы:

1. Предложенный подход, учитывает влияние скин-эффекта и активных потерь в образце и позволяет достоверно определять концентрацию парамагнитных центров в полупроводящих веществах по спектру электронного парамагнитного резонанса.

2. Выявленные корреляции между температурными зависимостями удельного сопротивления и кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии могут быть использованы для анализа фазовых превращений в электропроводящих углеродсодержащих композитах по температурным зависимостям удельного сопротивления.

3. Обнаруженная специфика температурных зависимостей электропроводности полимерных композитов представляет интерес для разработки саморегулирующихся нагревательных элементов.

4. Разработанный высоковольтный электронный ключ, на который получен патент на изобретение, позволяет существенно расширить диапазон значе-

ний напряженностей электрического поля при изучении электрофизических характеристик материалов.

Основные положения, выносимые автором на защиту:

1. С увеличением содержания технического углерода в полимерном композите, происходит усиление зависимости удельной интенсивности линии резонансного поглощения СВЧ поля от объема исследуемого образца. Удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта и активных потерь.

2. Относительная доля дополнительной, более высокотемпературной кристаллической фазы в полимерном композите прямо связана с содержанием технического углерода, частицы которого инициируют зародышеобразование данной фазы.

3. Нелинейные вольт-амперные характеристики композитов с концентрациями ТУ, соответствующими области перколяции, связаны с вкладом в проводимость, обусловленным полевой эмиссией и с хорошей точностью описываются выражением Фаулера-Нордгейма. При больших концентрациях проводимость приобретает омический характер, связанный с образованием проводящей сетки из частиц ТУ и их агломератов.

4. Содержание технического углерода существенным образом влияет на температурную зависимость удельного сопротивления полимерного композита. Процесс кристаллизации полимерной матрицы композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц технического углерода, по сравнению с процессами, сопровождающими плавление.

Личный вклад автора.

Цель и задачи работы, а также основные теоретические положения разработаны совместно с научным руководителем доктором физ.-мат. наук, профессором А. М. Зюзиным. Экспериментальные и расчетные результаты получены

автором самостоятельно. Анализ полученных результатов проведен вместе с научным руководителем.

Достоверность.

Результаты исследований, проведенных в работе, являются достоверными, поскольку получены с использованием корректных и проверенных методик на современном экспериментальном оборудовании, расчеты проведены с помощью апробированных методов и согласуются с экспериментальными результатами.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях: «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения.» (Нальчик, 2019), «International Conference Magnetic Resonance: current state and future perspectives (EPR-75).» (Kazan, 2019), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения.» (Нальчик, 2020), «International Conference Modern Development of Magnetic Resonance» (Kazan, 2020), «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение.» (Саранск, 2020), «XLVIII Огарёвские чтения.» (Саранск, 2020), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения.» (Нальчик, 2021), «Всероссийская с международным участием научная конференция Л огарёвские чтения.» (Саранск, 2021), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения.» (Нальчик, 2022), «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения.» (Нальчик, 2023).

Публикации.

Основные результаты по теме диссертации изложены в 19 работах: 5 статьях в периодических изданиях из перечня ВАК РФ (Физика твердого тела, Письма в Журнал технической физики, Журнал технической физики) и 14 работах в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем работы.

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение и список цитируемой литературы. Полный объем работы насчитывает 133 страницы, включая 46 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 170 наименований.

В **главе 1** проведен анализ литературных данных. Рассмотрены механизмы и модели электропроводности полимерных композитов, влияние различных факторов на ее значения, а также проведен анализ результатов современных работ, посвященных исследованию электропроводящих полимерных композитов.

В **главе 2**, являющейся методической, описываются способы получения полимерных композитов, методы и методики их исследования.

В **главе 3** приведены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода в полимерных композитах на параметры электронного парамагнитного резонанса полимерных композитов.

В **главе 4** приведены результаты исследований по влиянию содержания технического углерода на фазовый состав, электропроводность и ее температурные зависимости.

В **заключении** приведены выводы по результатам исследований, проведенных в работе.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Электропроводящие полимерные композиционные материалы

Полимеры по своим электрическим свойствам делятся на три группы; электроизоляторы, полупроводники и проводники. Большинство полимеров являются изоляторами из-за недостатка делокализованных электронов или дырок в их основной цепи макромолекулы. Однако с технологической революцией потребность в электропроводящих полимерах приобрела значительную важность благодаря их различным применениям в электротехнической и электронной промышленности [9-13]. Электропроводящие полимеры бывают трех типов; полимеры с собственной проводимостью, дисперсно-наполненные проводящие полимеры, и ионопроводящие полимеры.

Органические проводящие полимеры с собственной проводимостью обладают аналогичными электрическими, электронными и магнитными свойствами, что и металлы, и обычно известны как синтетические металлы [14]. Разработка таких электропроводящих полимеров стала многообещающей областью исследований с момента открытия полиацетилена в 1977 году Аланом Хиггером [15]. Известными проводящими полимерами с собственной проводимостью являются полиацетилен, полианилин, полипиррол, политиофен, полифенилен, полифениленвинилен и т.д. Эти проводящие полимеры имеют делокализованные π -электроны в своей основной цепи. Существенными характеристиками этих полимеров являются:

- относительно небольшая π -электронная запрещенная зона ($\sim 1\div 3.5$ эВ) с соответствующей низкой энергией возбуждения;
- возможность окисления или восстановления с использованием различных видов легирующих веществ;
- достаточно высокая подвижность заряженных частиц в их проводящем состоянии;

- наличие квазичастиц, способных относительно свободно перемещаются через материал [16, 17].

Основным недостатком проводящих полимеров с собственной проводимостью является их технологичность [18-21]. Эти полимеры нерастворимы в большинстве растворителей, тугоплавки и механически очень жесткие. Таким образом, эти полимеры не могут быть применены в тех случаях, когда требуется некоторая степень гибкости.

Дисперсно-наполненные проводящие полимерные композиты получают посредством введения различных проводящих наполнителей в изолирующую полимерную матрицу. В качестве проводящего наполнителя в изолирующей полимерной матрице используются: технический углерод [22, 23], углеродное волокно [24-27], углеродные нанотрубки [28-32], графит [33], кокс [34], металлизированные оксиды [35], неокисляющие порошки или волокна металлов таких как серебро [36], алюминий [37], сталь [38], железо [39, 40], медь [41], никель и никелированные стеклянные волокна [42, 43], частицы проводящих полимеров [44, 45] и т.д.

1.2 Теория перколяции

Как отмечено выше, большинство полимеров в основном изолирующие по своей природе. Электропроводность таких полимеров обеспечивается добавлением проводящего наполнителя. Проводимость композита такого типа резко возрастает при определенной концентрации наполнителя, известной как порог перколяции. Ниже этого порога проводящая система считается изолятором, где проводящие частицы отделены друг от друга в полимерной матрице. При концентрации в области порога перколяции частицы наполнителя контактируют друг с другом, и образуются непрерывные проводящие сети. Поведение удельного электрического сопротивления в зависимости от концентрации

наполнителя показано на рисунке 1. Для понимания поведения проводимости в области порога перколяции было предложено много моделей.

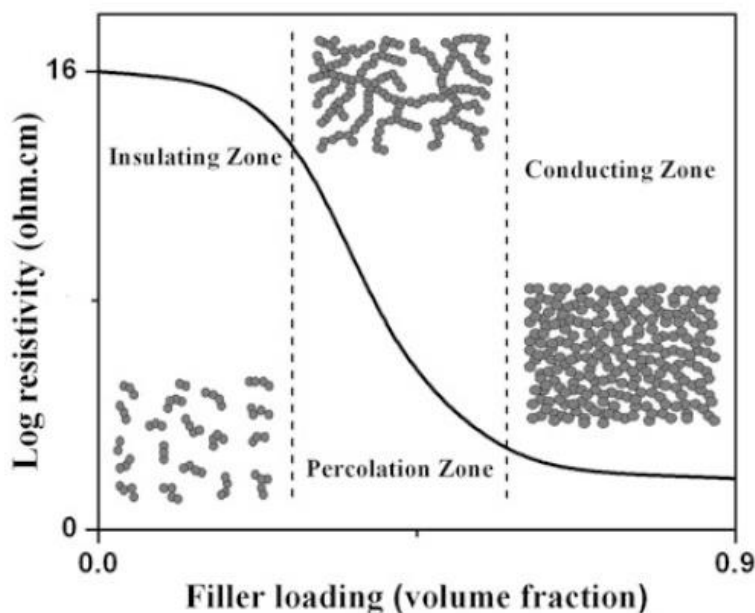


Рис. 1.1. Поведение удельного электрического сопротивления в зависимости от концентрации наполнителя.

Порог перколяции электрической проводимости описывается уравнением степенного закона [46, 47], которое может быть записано как:

$$\sigma_{dc} = k(v_f - v_{fc})^t, \text{ при } v_f > v_{fc}, \quad (1.1)$$

где k – постоянная величина, известная как предэкспоненциальный коэффициент, σ_{dc} – постоянная электропроводность композита; v_f – объемная доля наполнителя, v_{fc} – объемная доля наполнителя при пороге критической концентрации, а t – критический показатель степени. График $\log(\sigma)$ от $\log(v_f - v_{fc})$ в соответствие уравнению степенного закона должен быть прямой линией. Значение критического показателя t получается из наклона прямой линии, а значение предэкспоненциального коэффициента k получается из точки пересечения.

Значение k зависит от проводимости наполнителей, их контактного сопротивления и топологии сети [48], в то время как значение t зависит от связности системы. Универсальное значение t для двух- и трехмерных (2D и 3D) композитных систем составляет 1,33 и 2 соответственно [49, 50]. Однако, во многих работах [46, 47], наблюдалось значительное отклонение экспериментального значения критического показателя t от расчетного. Порог электрической перколяции полимерных углеродсодержащих композитов зависит от многих факторов.

Так порог перколяции [51] для полипропиленовых (ПП) композитов был 2,4 весовых процента (phr), в то время как для нейлонового композита он был более 13 phr. Такое большое различие в пороге перколяции объясняется различием в энергии поверхности раздела между ПП с ТУ и нейлон с ТУ композитами. Нейлон имеет лучшее взаимодействие с ТУ по сравнению с ПП. Это приводит к лучшему диспергированию частиц ТУ внутри нейлоновой матрицы, что препятствует образованию агрегированной структуры. Таким образом, для достижения порога перколяции требуется большее количество ТУ. Существует множество работ по проводящим композитам, полученным методом смешивания в расплаве, в которых диапазон порога перколяции составляет от 2 до 27 об.% [52-56]. Столь большая разница объясняется кристалличностью полимеров и фактором различий поверхностной энергии, которые в значительной степени влияют на формирование проводящей сети.

Перколяционное поведение ТУ в эпоксидной смоле было исследовано в [57, 58, 59]. Авторы наблюдали, что кулоновская сила между частицами ТУ действует как потенциальный барьер, который препятствует образованию агломерационной структуры в жидком полимере. Чтобы преодолеть действие данного фактора прикладывалось внешнее усилие сдвига перед отверждением и добавлялось немного соли, чтобы увеличить ионную силу, которая ускоряет образование агломератов, приводящих к более низкому значению порога перколяции. Отмечается, что порог перколяции был снижен до 0,06 об.% ТУ путем

добавления раствора хлор-метанола и достижения максимальной проводимости около 0.001 См/см.

Влияние кристалличности на порог перколяции для наполненного ТУ полипропилена и сополимера этилена с октаном исследовано в [60]. Кристалличность полипропилена и сополимера этилена с октаном составляла 80% и 10-15% соответственно. Так как ТУ не может находиться в кристаллической области, было обнаружено, что порог перколяции для ПП составляет 2 об.%; тогда как для сополимера этилена с октаном он составляет 7 об.%. Влияние кристалличности на порог перколяции было также исследовано в работах [51, 52, 61].

Молекулярная масса полимерной матрицы также влияет на порог перколяции. Перколяционное поведение наполненного ТУ композита с различными молекулярными массами полимера было описано в [54]. Авторы пришли к выводу, что увеличение молекулярной массы вещества матрицы, приводит к более высокому порогу перколяции. Влияние индекса текучести расплава было исследовано Хуаном и Ву [62]. Они сообщили, что более высокий индекс текучести расплава и более высокая кристалличность снижает порог перколяции.

1.3 Механизмы проводимости

Механизм электропроводности может осуществляться двумя способами: переносом электронов или с помощью ионного транспорта. В случае металлов и полупроводников, электроны служат носителями заряда, в то время как в ионных соединениях, проводимость достигается за счет ионов. Электронный транспорт зависит от прочности атомных связей и структуры кристаллической решетки, в то время как передвижение ионов определяется скоростями их диффузии [63]. Металлы обладают большой концентрацией свободных электронов, что делает металлы хорошими проводниками. Их электропроводность зависит от типа металла и температуры, при повышении которой проводимость уменьшается [64]. Полупроводники, в свою очередь, имеют запрещенную зону в их

плотности состояний и могут быть изоляторами или проводниками в зависимости от ширины этой зоны, концентрации примесей и температуры. В отличие от металлов, электропроводность полупроводников увеличивается с повышением температуры. Ионная проводимость возникает за счет передвижения ионов внутри кристаллической решетки и зависит от концентрации и наличия дефектов [65].

В отношении полимерных композиционных материалов, проводимость может быть объяснена прыжковым, туннельным и зонным механизмами проводимости.

Зонный механизм подразумевает образование общей зоны проводимости внутри полимера, посредством электронных межмолекулярных взаимодействий. Концентрация носителей в этой зоне зависит от энергии отрыва электрона от сопряженной системы и его перехода в проводящее состояние. Размер этой зоны увеличивается при повышении температуры.

По отношению к рассматриваемым сопряженным системам, зонный механизм проявляет себя следующим образом. Взаимодействие между электронами порождает общую зону проводимости, где концентрация носителей заряда экспоненциально возрастает с увеличением температуры. Следует отметить, что низкая подвижность электронов связана с узкой зоной проводимости. Слишком низкая подвижность, при которой понятие «зона» теряет смысл, не согласуется с идеей зонной модели как основой для объяснения электропроводности в полимерах. В частности, температурные изменения термо-ЭДС противоречат зонной интерпретации.

Туннельный механизм проводимости связан с вероятностью туннельного перехода электронов между молекулами через потенциальный барьер. Эффективность этого процесса растет с увеличением температуры и концентрации электронов на возбужденных уровнях.

Иногда наличие туннельного механизма подтверждается совпадением экспериментальных данных с расчетами, учитывающими форму барьеров. Од-

нако этот механизм, кажется, не является основным для полимеров, поскольку теоретические расчеты указывают на его "маловероятность" в материалах с низкой подвижностью носителей.

Туннельный механизм предполагает, что истинная энергия активации проводимости связана с энергией перехода электрона на возбужденный уровень. Следовательно, для полимеров с системой сопряженных связей, энергия активации проводимости должна быть низкой и, по мере увеличения степени сопряжения в макромолекуле, стремиться к нулю. Эффективность туннельных переходов зависит от концентрации электронов на возбужденных уровнях, которая растет с увеличением температуры. Эксперименты по измерению электропроводности на переменном токе указывают на очень низкие энергии активации для образования носителей внутри области сопряжения (~ 0.1 эВ) [66, 67].

1.4 Прыжковый механизм проводимости

Очень важным для описания процессов переноса заряда в полимерах является прыжковый механизм проводимости. При ненулевой температуре локализованные электроны могут вносить вклад в перенос электронов из-за прыжков носителей заряда между одним локализованным состоянием в другое. Обычно прыжковая проводимость в кристаллических полупроводниках преобладает при низких температурах, когда вымораживаются свободные носители с высокой подвижностью. Во многих аморфных и диэлектрических материалах, где концентрация свободных носителей ничтожно мала, а плотность дефектов, примесей и других центров захвата электронов очень велика, прыжковый механизм является основным механизмом проводимости вплоть до комнатных температур и даже выше.

Частота перескока электронов зависит от силы взаимодействия между электронами и полимерной матрицей и расстояния между проводящими части-

цами наполнителя. Этот механизм проводимости играет важную роль в полимерных композитах, содержащих большое количество мельчайших проводящих частиц наполнителя.

Первая модель прыжковой проводимости была предложена Миллером и Абрахамсом основываясь на следующем подходе [68]. Оценить вероятность перехода электрона между отдельными донорами i и j с испусканием или поглощением фонона, используя волновые функции электрона, локализованные на этих донорах. Затем определить количество таких переходов i - j в единицу времени.

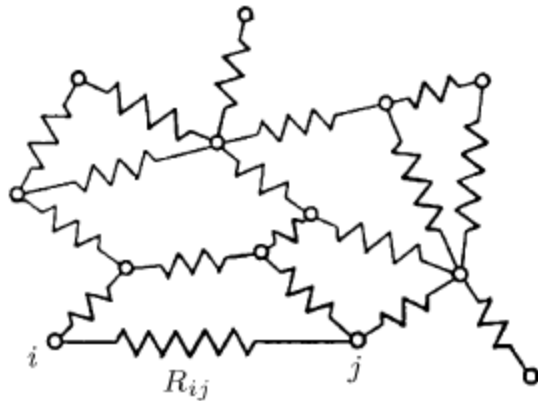


Рис. 1.2. Сеть случайных сопротивлений Миллера и Абрахамса.

В отсутствие электрического поля обратному переходу подвергается равное число электронов, т. е. имеет место детальное равновесие. В слабом электрическом поле прямой и обратный переходы не уравниваются, что приводит к возникновению тока, пропорционального полю. Оценка этого тока дает сопротивление R_{ij} данного перехода, и в результате всю задачу можно свести к вычислению электропроводности эквивалентной сети случайных резисторов.

В этой модели прыжковое сопротивление можно записать как:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{r_{ij}}{a} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где r_{ij} – расстояние между локализованными центрами, ε_{ij} – разность энергий электронов на узлах i и j сетки, a – радиус локализации электрона, ρ_0 – постоянная.

Другая модель с переменной длиной прыжка впервые была высказана Н. Ф. Моттом [69]. Мотт обратил внимание на то, что при достаточно низких температурах прыжковая проводимость определяется состояниями с энергиями в узкой полосе вблизи уровня Ферми. Он показал, что если плотность состояний на уровне Ферми отлична от нуля, то температурная зависимость удельного сопротивления имеет универсальный вид:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/(d+1)}, \quad (1.3)$$

где множитель $\rho_0 = AT^m$, и m – постоянная и показатель степени температурной зависимости предэкспоненциального множителя, соответственно, T_M – характеристическая температура.

Уравнение для удельного сопротивления в случае 3-х мерного прыжкового механизма с переменной длиной прыжка:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4}, \quad (1.4)$$

где $T_M = 21.2[g(\mu)a^2]^{-1}$, $g(\mu)$ – плотность состояний вблизи уровня Ферми.

Для двухмерного случая получим:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/3}, \quad (1.5)$$

где $T_M = 13.8[g(\mu)a^2]^{-1}$

Модель проводимости, известная как «прыжки с переменной длиной Эфроса – Шкловского», учитывает кулоновскую щель, которая возникает из-за взаимодействий между локализованными электронами [70].

В этой модели температурная зависимость удельного сопротивления записывается как:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/2}, \quad (1.6)$$

Считают, что прыжковый механизм наиболее вероятен в веществах с малой подвижностью носителей тока [71].

Таким образом, для большинства типичных полимерных композиционных материалов, вероятно, наиболее верным следует признать прыжковый механизм.

1.5 Модель Фаулера-Нордгейма

Модель Фаулера-Нордгейма является элементарной теорией полевой электронной эмиссии. Основываясь на упрощенной модели полевой электронной эмиссии и ряде предположений, Фаулер и Нордгейм дали аналитическую формулу зависимости плотности тока эмиссии J от напряженности внешнего электрического поля F . Эта формула успешно описывает основное поведение автоэлектронной эмиссии металлов и может являться основным уравнением автоэлектронной эмиссии. Основные понятия и методы теории Фаулера-Нордгейма являются основой и отправной точкой теории автоэлектронной эмиссии для более сложных систем автоэлектронной эмиссии, таких как полупроводники, нанопроволоки, композиционные материалы с проводящими частицами.

Предположения теории Фаулера-Нордгейма

Теория Фаулера-Нордгейма делает ряд допущений для упрощения модели автоэлектронной эмиссии [72]:

1) Эффектом подложки пренебрегают, поскольку основной физический процесс автоэмиссии происходит на границе эмиттера.

2) Эмиттер моделируется моделью Зоммерфельда (свободный электронный газ), которая определяется основными свойствами металлов в автоэмиссии.

3) Эмиттер имеет гладкую поверхность с микроскопической точки зрения, а именно не учитывается влияние примесей, дефектов и геометрической формы эмиттера. Это приближение позволяет уловить влияние объемных свойств в автоэлектронной эмиссии, хотя влияние примесей, дефектов и геометрической формы эмиттера могут играть определенную роль в автоэмиссии.

4) Работа выхода не зависит от внешнего электрического поля. Это связано с тем, что результирующее электрическое поле в металле равно нулю. Однако для полупроводников и наноматериалов, таких как частицы технического углерода, углеродные нанотрубки, электрическое поле может быть отличным от нуля.

5) Вакуумный потенциальный барьер рассматривается как треугольный потенциал. Это можно рассматривать как приближение нулевого порядка для некоторых основных характеристик полевой эмиссии. Для более корректной модели автоэмиссии учитывается влияние потенциала, обусловленного изображением.

6) Электронная эмиссия находится в равновесном состоянии, т.е. ансамбль электронов подчиняется функции распределения Ферми-Дирака $f(E)$. Это справедливо для большинства процессов автоэлектронной эмиссии.

Основная цель автоэмиссионной теории состоит в том, чтобы корректно описать вольт-амперную характеристику (ВАХ). Основные факторы элементарной модели полевой эмиссии теории Фаулера-Нордгейма (Ф-Н) включают:

- 1) модель излучателя Зоммерфельда, которая исходит из того, что гамильтониан излучателя имеет параболическую дисперсию энергии;
- 2) треугольная форма вакуумного потенциального барьера;
- 3) приближение нулевой температуры.

Следует отметить, что приближение нулевой температуры является хорошим приближением для описания полевой эмиссии при комнатной температуре. Когда мы учитываем эффект конечной температуры, он фактически находится в диапазоне температур $300 \ll T < 1500 \text{ K}$, что намного выше, чем комнатная температура. Модель за пределами Ф-Н, включающая потенциал изображения, структуру энергетических зон и конечные температурные эффекты, называется обобщенной теорией Фаулера-Нордгейма.

На рисунке 1.3 схематически показана модель автоэмиссии Ф-Н.

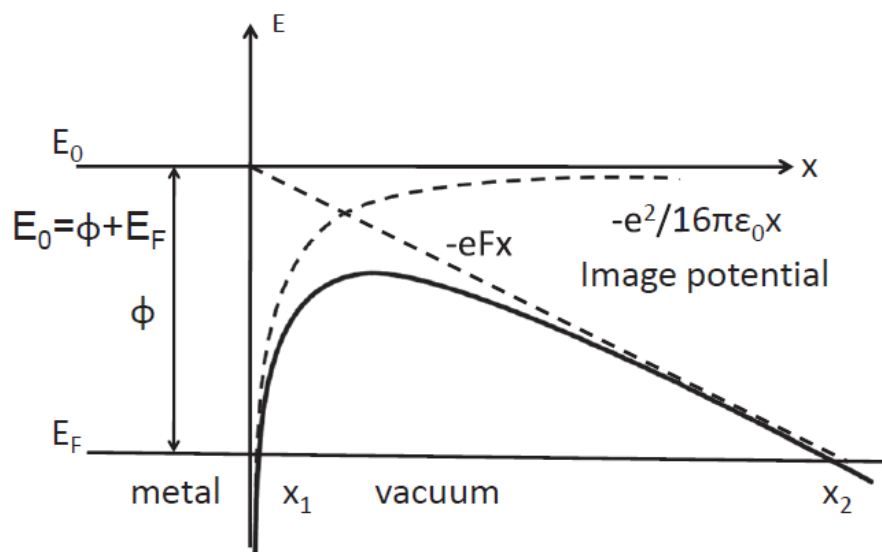


Рис. 1.3. Автоэмиссионная модель Фаулера-Нордгейма.

Из этого рисунка видно, что автоэлектронную эмиссию можно рассматривать как процесс квантового туннелирования электронов в зоне проводимости для треугольного вакуумного потенциального барьера, который зависит от внешнего электрического поля.

Основная идея метода Фаулера-Нордгейма состоит в том, что выражения плотности тока эмиссии задается через произведение функции распределения электронов по полной энергии и коэффициента пропускания.

Предположим, что эмиссионный ток протекает в направлении x , а поверхность эмиттера находится в плоскости y - z , плотность эмиссионного тока можно записать как [73, 74]:

$$J_{FN} = \int_0^{\infty} N(E_x)D(E_x) dE_x, \quad (1.7)$$

где $N(E_x)$ – число электронов, которые пересекают единицу площади, параллельную плоскости y - z слева направо, в единицу времени с нормальной энергией в направлении x вдоль тока между энергиями E_x и E_x+dE_x . $N(E_x)$ называется функцией распределения электронов по полной энергии, а именно плотностью тока с нормальной энергией между E_x и E_x+dE_x . $D(E_x)$ – вероятность прохождения барьера, а именно, коэффициент пропускания вакуумного потенциального барьера. Чтобы получить функцию распределения, определим ее плотность $n(E, E_x)$ (функция распределения на единицу общей энергии), что означает количество электронов, пересекающих единицу площади слева направо в единицу времени на единицу энергии с полной энергией между E и $E+dE$ и нормальной энергией между E_x и E_x+dE_x , $n(E, E_x) \equiv dN(E_x)/dE$. Таким образом, функция распределения может быть записана как:

$$N(E_x)dE_x = dE_x \int_{E_x}^{\infty} n(E, E_x)dE, \quad (1.8)$$

Нахождение электронов в равновесных состояниях означает, что электроны подчиняются функции распределения Ферми-Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/k_B T)}, \quad (1.9)$$

где E_F – энергия Ферми для излучателя.

Существует множество методов расчета коэффициента прохождения через вакуумный потенциальный барьер. Для автоэмиссионной теории Ф-Н основные идеи исходят из предположения (2), а именно излучатель моделируется моделью Зоммерфельда. Уравнение Шредингера для излучателя можно разделить на две составляющие: направление излучения x и перпендикулярное направление y - z . Задача о нахождении коэффициента пропускания может быть сведена к одномерному уравнению Шредингера.

Вакуумный потенциальный барьер автоэмиссионной модели Ф-Н считается треугольным, $V_b(x) = (E_0 - eF_x)\vartheta(x)$, где $E_0 = F_x + \varphi$ – энергия, связанная с основанием зоны проводимости, а E_F – энергия Ферми, φ – работа выхода электрона, $\vartheta(x)$ – ступенчатая функция. Таким образом, уравнение Шредингера для направления x имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 \psi_{inc}}{dx^2} = E_x \psi_{inc} \quad \text{для } x \leq 0, \quad (1.10)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 \psi_{tra}}{dx^2} + (E_0 - eFx) \psi_{tra} = E_x \psi_{tra} \quad \text{для } x > 0, \quad (1.11)$$

где ψ_{inc} и ψ_{tra} – падающая и прошедшая волновые функции соответственно.

Решая уравнение Шредингера и используя метод согласования волновых функций или метод ВКБ, мы можем получить коэффициент прохождения этого барьера:

$$D(E_x) = D_F \exp\left[\frac{E_x - E_F}{d_F}\right], \quad (1.12)$$

Где

$$D_F = \exp\left[\frac{-b_{FN} \varphi^{3/2}}{d_F}\right], \quad b_{FN} = \frac{2}{3e} g_e, \quad \frac{1}{d_F} = g_e \frac{\varphi^{1/2}}{eF}$$

$$g_e = 2 \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} = 10.24634 \text{ эВ}^{-1/2} \text{ нм}^{-1}.$$

где φ измеряется в эВ, а F в В/нм. Таким образом коэффициент пропускания зависит от работы выхода φ и электрического поля F .

Типичная температура автоэмиссии равна примерно комнатной температуре $T=300\text{ K}$, а электроны вблизи энергии Ферми доминируют в процессе туннелирования.

Таким образом, плотность тока автоэмиссии может быть определена как:

$$J_{FN} = A \frac{F^2}{\varphi} \exp \left[-\frac{B\varphi^{3/2}}{F} \right], \quad (1.13)$$

Где

$$A = \frac{em_e}{2\pi^2\hbar^3} \left(\frac{e}{g_e} \right)^2 = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar} \approx 1.5414 \cdot 10^{-6} \text{ мкА эВ В}^{-2},$$

$$B = \frac{2}{3e} g_e = \frac{4(2m_e)^{1/2}}{3e\hbar} \approx 6.83089 \cdot 10^9 \text{ эВ}^{-\frac{3}{2}} \text{ В нм}^{-1}.$$

Уравнение (1.13) является основным уравнением автоэлектронной эмиссии, которое впервые было получено Фаулером и Нордгеймом [73], поэтому его еще называют уравнением Фаулера-Нордгейма. Константы A и B называются автоэмиссионными параметрами Фаулера-Нордгейма I и II соответственно.

Следует отметить, что F в уравнении (1.13) – локальное электрическое поле эмиттера вместо приложенного электрического поля между анодом и катодом. При заданном приложенном электрическом напряжении U локальное электрическое поле на эмиттере зависит не только от приложенного электрического напряжения, но и от формы соответствующего электрода, а точнее от кривизны поверхности. На практике эмиттер изготавливается с острым концом для усиления локального электрического поля.

Существуют и другие выводы этого уравнения, однако, фактически разные методы дают одно и то же уравнение автоэлектронной эмиссии (1.13) в одном и том же приближении [72-76].

Уравнение автоэлектронной эмиссии раскрывает основные свойства автоэмиссии. Однако, как плотность тока эмиссии J , так и локальное электрическое поле F на кончике эмиттера не могут быть измерены непосредственно в эксперименте, потому что мы не можем точно измерить площадь эмиссии на

эмиттере. Чтобы найти эффективный способ отличить характеристику автоэмиссии и сравнить ее непосредственно с экспериментальными результатами, делается переменное преобразование $(J, E) \rightarrow (y(J, E), x(J, E))$ такое, что y и x имеют линейную зависимость, $y = Sx + C$, которую можно назвать преобразованием линеаризации. Таким образом, линейное уравнение может быть использовано в качестве стандарта для определения вольт-амперной характеристики $J(F)$ полевой эмиссии. Когда экспериментальные данные соответствуют линейному уравнению, это означает, что физический механизм, предсказанный уравнением $J(F)$, согласуется с экспериментальным поведением. Если экспериментальные данные отклоняются от линейного уравнения, это означает, что основной физический механизм, описываемый уравнением $J(F)$, неверен. Кроме того, наклон S и пересечение линии C обычно связаны с физическими переменными, такими как работа выхода и коэффициент усиления поля. Таким образом, значения S и C по уравнению $J(F)$ дают нам способ оценить эти физические переменные. Это уравнение линеаризации обычно называют графиком Ф-Н.

Чтобы найти график Ф-Н, уравнение автоэмиссии Ф-Н (1.13) можно переписать как:

$$\ln\left(\frac{J_{FN}}{F^2}\right) = \ln\left(\frac{A}{\varphi}\right) - \frac{B\varphi^{3/2}}{F}, \quad (1.14)$$

Отсюда следует, что преобразование линеаризации имеет следующий вид $y = \ln\frac{J}{F^2}$ и $x = \frac{1}{F}$. Сравнивая уравнение графика Ф-Н как $y = S_{FN}x + C_{FN}$, наклон графика определяется выражением:

$$S_{FN,J} = -B\varphi^{3/2}, \quad (1.15)$$

а пересечение:

$$C_{FN,J} = \ln\left(\frac{A}{\varphi}\right), \quad (1.16)$$

И $S_{FN, J}$, и $C_{FN, J}$ связаны с работой выхода.

На практике наблюдаемой величиной является полный ток эмиссии и напряжение на аноде. Полный эмиссионный ток можно записать как:

$$I = \int_S J dS_A, \quad (1.17)$$

где S_A – площадь эмиссии.

В общем случае плотность эмиссионного тока зависит от положения эмиттера. Однако в качестве оценки мы можем предположить, что плотность тока эмиссии на эмиттере постоянна, поскольку модель полевой эмиссии типа Ф-Н не учитывает влияние геометрии и размера эмиттера. Локальное электрическое поле связано с напряжением между катодом и анодом как $F = \beta V$, где β – параметр, называемый коэффициентом усиления поля. Таким образом, уравнение графика Ф-Н может быть записано как:

$$\ln \left(\frac{I_{FN}}{V^2} \right) = \ln \left(\frac{a_{FN} S_A \beta^2}{\varphi} \right) - \frac{b_{FN} \varphi^{3/2}}{\beta V}, \quad (1.18)$$

Это означает, что наклон графика равен

$$S_{FN, I} = - \frac{b_{FN} \varphi^{3/2}}{\beta}, \quad (1.19)$$

а пересечение:

$$C_{FN, I} = \ln \left(\frac{a_{FN} S_A \beta^2}{\varphi} \right), \quad (1.20)$$

Наклон и пересечение графика Ф-Н позволяют измерить или оценить работу выхода φ или коэффициент усиления поля β . На самом деле есть три переменных: работа выхода φ , площадь излучения S_A и коэффициент усиления поля β . Как только мы узнаем один из них, мы можем получить остальные из наклона и пересечения графика Ф-Н.

Линейный или нелинейный график Ф-Н говорит нам об основном поведении полевой эмиссии, соответствует ли оно уравнению Ф-Н, которое может предоставить некоторую физическую информацию об излучателе. Когда экспериментальные данные отклоняются от графика Ф-Н, мы можем оценить, какой физический механизм приводит к отклонению от теории Ф-Н.

Даже с учётом известных коэффициентов интерполяции A и B , определение реальных параметров катода, таких как, например, площадь эмитирующей поверхности, формфактор и работа выхода оказывается сложной задачей [72], поскольку теория Фаулера-Нордегйма не учитывает изменение формы и высоты потенциального барьера под воздействием электрического поля. Более точные результаты для автоэмиссионного тока дает теория Мерфи-Гуда.

1.6 Модель Мерфи-Гуда

Электроны, покидающие поверхность металла, в основном обусловлены действием двух механизмов: полевой эмиссии и термоэлектронной эмиссии. На самом деле трудно точно отличить автоэмиссию от термоэлектронной эмиссии, потому что в большинстве полевых диапазонов автоэмиссию и термоэлектронную эмиссию обычно смешивают. Только при высокой температуре без приложенного электрического поля могла бы иметь место чистая термоэлектронная эмиссия. При наличии приложенного электрического поля экспериментально нет эффективного способа различить полевую или термоэлектронную эмиссию. Однако, теоретически, полевая эмиссия определяется эмитированными электронами, туннелирующими вакуумный потенциальный барьер с энергиями,

близкими к энергии Ферми, в сильном приложенном электрическом поле при низкой (комнатной) температуре. Термоэлектронная эмиссия определяется испускаемыми электронами, с энергиями вблизи вершины потенциального барьера вакуума в слабом приложенном электрическом поле или без него при высокой температуре. На основе этих основных физических соображений и приближений получены основные уравнения автоэмиссии и термоэлектронной эмиссии.

Мерфи и Гуд разработали систему уравнений для режима термоэлектронной, полевой и промежуточной эмиссии [77]. Их расчеты базировались на общем выражении для излучаемого тока в зависимости от температуры, поля и работы выхода представленного в виде определенного интеграла. Это общее уравнение формируется с использованием распределения свободных электронов в металле, описываемого распределением Ферми-Дирака, и классического барьера, обусловленного зарядом изображения на поверхности.

Не вдаваясь во все подробные этапы, окончательное выражение для плотности тока для термоэлектронной эмиссии дается выражением:

$$J = \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{\pi} \right)^2 \left(\frac{\pi d}{\sin \pi d} \right) \exp \left[-\frac{\varphi - F}{kT} \right], \text{ А/м}^2 \quad (1.21)$$

Используя определенные приближения, плотность тока в режиме автоэмиссии можно описать выражением:

$$J = \frac{E^2}{16\pi^2 \varphi t^2(y)} \left(\frac{\pi c k T}{\sin \pi c k T} \right) \exp \left[-\frac{4\sqrt{2} \varphi^{3/2} \nu(y)}{3E} \right], \quad (1.22)$$

В промежуточном режиме эмиссии, который не может быть смоделирован ни чистой полевой эмиссией, ни чистой термоэлектронной эмиссией выражение для плотности эмиссионного тока имеет вид:

$$J = \frac{E}{2\pi} \left(\frac{kTt_\eta}{2\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\varphi}{kT} + \frac{E^2 \Theta}{24(kT)^3} \right], \quad (1.23)$$

где

$$t_\eta = t \left(-\frac{E^2}{\eta} \right), \quad \Theta = \frac{3}{t_\eta^2} - \frac{2v(y)}{t_\eta^3}.$$

Таким образом, система уравнений 1.21, 1.22 и 1.23 вместе описывает комбинированную тепловую эмиссию электронов и часто называется уравнениями Мерфи-Гуда.

1.7 Влияние типа наполнителя и полимерной матрицы на электропроводность полимерных композитов

Чаще всего, в качестве наполнителей, обеспечивающих электропроводность, используются различные типы натуральных и синтетических углеродных материалов, такие как алмаз, молекулы фуллерена, графит, технический углерод, углеродные волокна, нанотрубки, графен и т.д. В дисперсно-наполненных композитах, где эти проводящие добавки включены в подходящие полимерные матрицы, типы этих проводящих наполнителей существенным образом влияют на электропроводность таких композитов.

Технический углерод

Технический углерод является наиболее широко используемой добавкой, которую можно легко обрабатывать. ТУ имеет размер глобулярных нанометрических частиц, которые в основном формируются в агломерированном виде. Агрегат технического углерода состоит из первичных частиц, которые имеют форму, близкую к сферической, нанометровых размеров. Эти первичные частицы химически связаны друг с другом случайным образом. Как правило, технический углерод характеризуется двумя важными свойствами: его площадь поверхности и структура. Площадь поверхности – это мера площади, доступной для физического взаимодействия с полимерными материалами. Площадь по-

верхности обратно пропорциональна размеру первичных частиц технического углерода. Чем меньше размер первичных частиц технического углерода, тем выше площадь поверхности. Однако структура технического углерода напрямую зависит от размера агрегатов и типа функциональных групп, присутствующих на поверхности первичных частиц. Углеродные сажи, имеющие агрегаты с большим количеством первичных частиц, подразумевают более высокую структуру, что обусловлено более сложной формой и физическими пустотами. Присутствие небольшого количества функциональных групп, таких как сера (S), водород (H), кислород (O), карбонил (C=O) и т. д., на поверхности первичных частиц сопровождается увеличением поверхностной активности.

Технический углерод определяет электрические и другие физические свойства композита [78-80]. Требуемый уровень проводимости, может быть достигнут простым контролем количества технического углерода. Различные сорта технического углерода, такие как канальная сажа, термическая сажа, печная сажа, ацетиленовая сажа и т.д., доступны на рынке в зависимости от производственного процесса и источника сырья. Основными факторами, которые влияют на электропроводность композитов с техническим углеродом, являются размер частиц технического углерода, структура (тенденция к агрегации) и степень графитизации [81-84]. Высокая структура и более высокая степень графитизации способствуют повышению электрической проводимости, тогда как поверхностно-адсорбированные группы, содержащие кислород и водород, несколько снижают электрические свойства, препятствуя движению заряженных частиц.

Электропроводность технического углерода зависит от его сорта и источников. Так, например, электропроводность внутренне изолированной одночастичной сажи была равна $1 \cdot 10^6$ См/см [85]. Так же было обнаружено, что проводимость увеличивалась с увеличением компактности [86].

Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой структуры, созданные из листов графена, которые свернуты в трубчатую (цилиндрическую) форму. Графеновый лист состоит из плоскостных параллельных слоев атомов углерода, организованных в гексагональные ароматические кольца, связанные ковалентными связями sp^2 гибридизации [87]. УНТ могут существовать в виде одностенных нанотрубок (ОУНТ) или многостенных нанотрубок (МУНТ) в зависимости от количества свернутых графеновых листов (рисунок 1.4). Диаметр нанотрубок может варьироваться от 0.7 до 2 нм для ОУНТ и 10÷300 нм для МУНТ, а их длина может достигать макромасштаба [88]. УНТ обладают многими впечатляющими свойствами, такими как электропроводность, механическая прочность, оптическая прозрачность и термическая стабильность, что делает их перспективными для современных и будущих применений в нанотехнологиях [89]. Одна из причин, по которой УНТ обладают такими хорошими свойствами, заключается в том, что они имеют симметричную структуру [90].

Электропроводность многостенных УНТ изменяется в весьма широком диапазоне от 23 См/м [91] до $2 \cdot 10^4$ См/м [92]; тогда как электропроводность одностенных УНТ составляла $5,1 \cdot 10^4$ См/м [93], $4 \cdot 10^3$ См/м [94], $3 \cdot 10^4$ См/м [95].

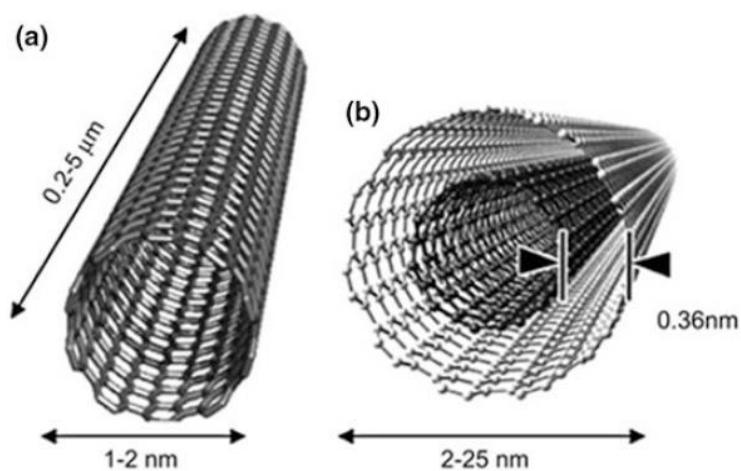


Рис. 1.4. Схематическая диаграмма а) одностенной углеродной нанотрубки и б) многостенной углеродной нанотрубки.

Углеродное волокно и нановолокно

Физические и электрические свойства углеродного волокна зависят от прекурсора и технологии приготовления. Обычно эти волокна получают пиролизом органического соединения при очень высоких температурах в инертной атмосфере. Обычные углеродные волокна (ОУВ) получают из прекурсора, такого как полиакрилонитрил (ПАН), смолы, вязкого джута и т.д. Углеродное волокно может рассматриваться как макромолекула. Углеродные нановолокна (УНВ) получают каталитическим термохимическим ростом осаждения из паровой фазы и электроформования с последующей термообработкой из различных прекурсоров [96]. ОУВ имеет диаметр в диапазоне микрометров, тогда как УНВ имеет диаметр в диапазоне нанометров.

Длина УНВ сравнима с УНТ, но меньше, чем у ОУВ. УНВ представляют собой нановолокна с полый сердцевинкой, состоящие из одного или двух слоев графитовых плоскостей, уложенных параллельно друг другу или под определенным углом от оси волокна. Структура, размеры, механические и электрические свойства углеродных волокон зависят от способа изготовления и метода последующей обработки. Электропроводность углеродного волокна и нановолокна составляет $\sim 6 \cdot 10^2$ См/см и $1 \cdot 10^4$ См/см соответственно [97]. В другой обзорной статье электропроводность УНВ была равна $5 \cdot 10^2$ См/см при высокой температуре и $2 \cdot 10^4$ См/см при комнатной температуре [98].

Алмаз

В алмазе каждый атом углерода связан с другими четырьмя атомами углерода сильной sp^3 ковалентной связью, как показано на рисунке 1.5. Так как в основной цепи алмаза нет сопряженной двойной связи, его электропроводность очень низкая, поскольку все электроны в алмазе локализованы и нет электронов для проводимости электрического тока. Однако алмаз можно сделать электропроводящим с помощью легирующих примесей. Электропроводность нелегированного и легированного алмаза находится в диапазоне $10^{-16} \div 10^{-2}$ См/см с шириной запрещенной зоны $1 \div 4$ эВ [99].

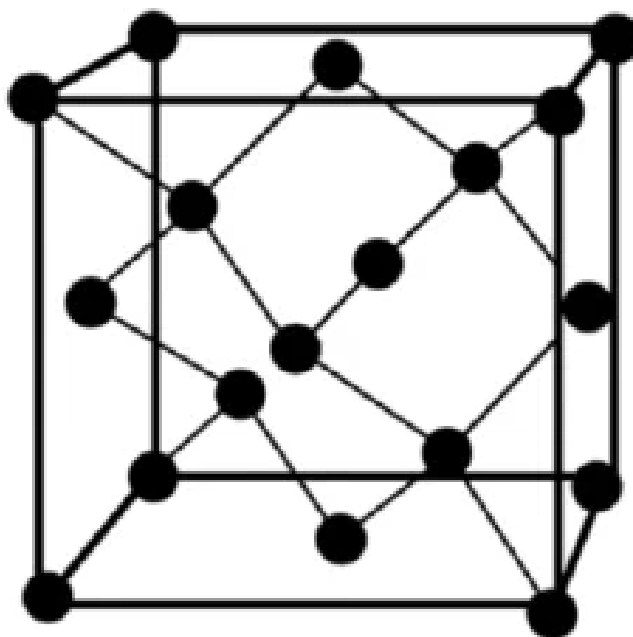


Рис. 1.5. Структура алмаза.

Графит

В графите атомы углерода в каждом слое гексагонально связаны друг с другом с помощью sp^2 -гибридизации, когда слои укладываются параллельно друг другу (рисунок 1.6). Каждый слой образует двумерные листы, имеющие толщину одного атома. Межатомное расстояние в плоскости слоя в гексагональной решетке составляет 1.42 \AA , а межслоевое расстояние между плоскостями – 3.354 \AA . Каждый атом углерода имеет одну внеплоскостную π -связь, которая отвечает за делокализацию электронов и объясняет тепловую и электрическую проводимость. Смежные слои удерживаются вместе слабой силой притяжения Ван-дер-Ваальса, которая объясняет мягкость и смазывающую природу графита. Основываясь на литературных данных, электропроводность графита составляет $2 \cdot 10^4 \text{ См/см}$ [100], $17\text{--}28 \text{ См/см}$ [101], модифицированного графита от $1,8 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^5 \text{ См/см}$ [102].

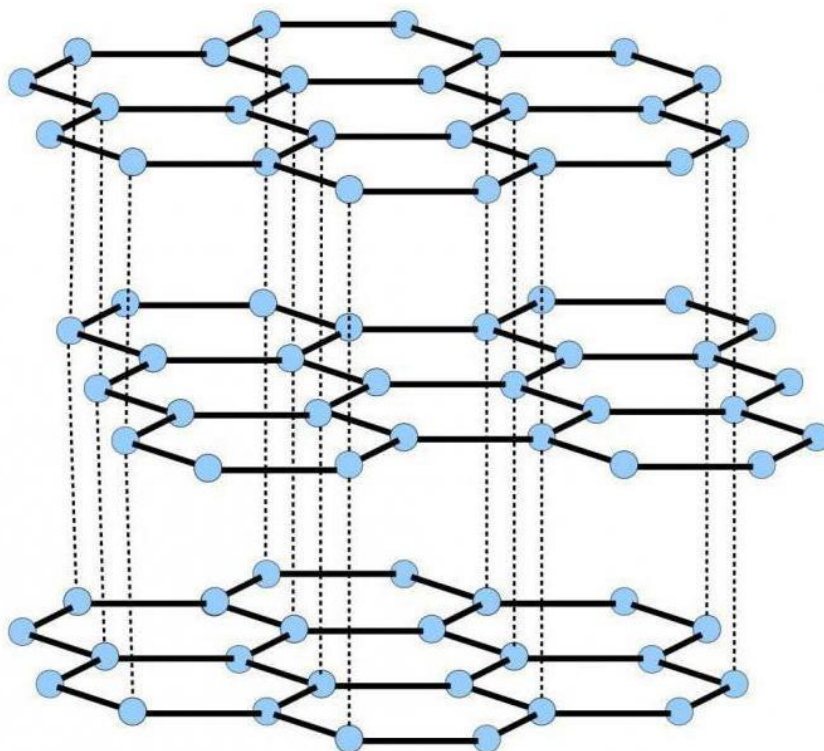


Рис. 1.6. Структура кристаллических частиц графита, где слои плоскостей имеют шестиугольную форму и параллельны друг другу.

Графен

Графен представляет собой толщиной в один атом, монослойную, sp^2 -гибридизированную, гексагональную плоскую углеродную пластинку (рисунок 1.7), которая считается самым тонким и прочным материалом с исключительными физическими и химическими свойствами. Длина углерод-углеродной связи в графене примерно 0.142 нм [103], а толщина слоя составляет от 0.35 до 1.0 нм [104]. Подвижность электронов в графене при комнатной температуре составляет $200 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [105]. Электропроводность графена зависит от его прекурсоров, метода синтеза и размера, количества укладочных слоев, уровня оксида и т.д. Например, оксид графена, химически восстановленный гидразином, имеет электропроводность $5 \div 200 \text{ См/м}$. [106]; тогда как термически восстановленный оксид графена имел намного более высокую проводимость (от $8 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^5 \text{ См/м}$) [107]. Собственная одночастичная проводимость графена была упомянута как 10^7 - 10^8 См/м [85].

Собственная удельная проводимость присущая отдельной частице этих углеродных материалов зависит от их чистоты, источника материалов, формы, размера, кристалличности и т.д. Однако их объемная электропроводность определяется их степенью компактности, выравнивания и т.д. Известно, что объемная проводимость всегда ниже, чем их собственная проводимость из-за контактного сопротивления [85]. Компактность увеличивает объемную проводимость для всех углеродов [85]. Среди углеродов наименьшая собственная проводимость наблюдалась для алмаза. Самая высокая удельная электропроводность – для графена [85, 108].

Электропроводность углеродных полимерных композитов, наполненных графитом [100, 109], техническим углеродом [110-112], углеродными волокнами [96-98], углеродными нанотрубками [113-115] и графеном [116, 117] были широко освещены в некоторых обзорных и исследовательских статьях. Из этих статей видно, что электропроводность композитов зависит не только от собственной проводимости отдельного углеродного наполнителя, но также от их типов, функциональности, геометрии, дисперсии в полимерной матрице, природы полимера, кристалличности в полимере, смешивания полимеров, метода обработки композитов и т.д.

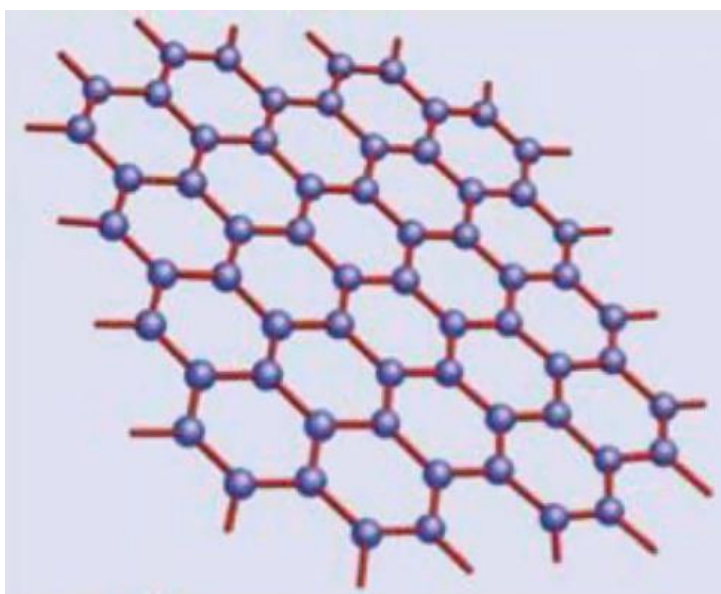


Рис. 1.7. Гексагональный плоский моноатомный графеновый лист.

Электрические свойства проводящих композиционных систем зависят от типа полимерной матрицы. Были проведены исследования электропроводности различных резиновых вулканизатов, наполненных углеродным наполнителем [118, 119]. Было установлено [52, 53], что требуется различная объемная доля углеродного наполнителя для получения одинакового уровня электропроводности для всех композитных систем. Сделано предположение, что поверхностное натяжение полимера играет важную роль в дисперсии частиц наполнителей в полимерной матрице и, следовательно, отвечает за получение различных значений электрических свойств. Требуется большая объемная доля наполнителя для получения желаемого уровня проводимости, если поверхностное натяжение полимерной матрицы увеличивается. Присутствие полярной группы в основной цепи полимерной матрицы также влияет на дисперсию частиц наполнителя. Вязкость полимера так же влияет на электропроводность проводящей композитной системы [120]. Высокая вязкость полимера оказывает большее усилие сдвига на частицы наполнителя во время смешивания, что приводит к большему разрушению проводящего наполнителя. Это снижает электропроводность системы.

Смешивание двух или более полимеров имеет большое значение для достижения необходимых свойств [118-120, 121]. Было доказано, что смешивание пластик-пластик или пластик-каучук или каучук-каучук, имеющее различные полярности составляющих, важно для достижения высокой степени проводимости при относительно более низкой концентрации наполнителя по сравнению с индивидуальной полимерной матрицей [51, 122]. Этот тип смешивания обеспечивает вполне определенную границу раздела, где частицы наполнителя накапливаются и легче способствуют формированию проводящих сетей. Проводимость углеродсодержащих смешанных систем зависит от концентрации ТУ в смеси, морфологии смеси и распределения частиц ТУ в смеси [123, 124]. Полимерные смеси подразделяются на разные категории; а именно смешивающи-

еся, несмешивающиеся (совместимые и несовместимые). Предполагается, что полярно-полярные или неполярно-неполярные полимерные смеси смешиваются или совместимы; тогда как полярно-неполярные смеси не смешиваются или несовместимы. Для улучшения механических свойств желательны полярно-полярные или неполярно-неполярные (смешивающиеся) полимерные смеси, где происходит образование однородной границы раздела. С другой стороны, для улучшения электрических свойств, требуется создание гетерогенной границы раздела, и, следовательно, несмешивающаяся полимерная смесь может быть предпочтительной [125]. Обычно в полимерной смеси частицы наполнителя имеют тенденцию концентрироваться в одной фазе или между границей раздела двух полимеров. В конечном итоге это приводит к увеличению электропроводности [126].

Различные параметры изготовления полимерных композиционных материалов, такие как время смешивания, температура смешивания, скорость ротора, давление формования, процесс формования и вулканизация, влияют на механические и электрические свойства проводящих композитов. Следовательно, необходимо оптимизировать эти параметры обработки для получения воспроизводимых результатов.

Время смешивания

Время перемешивания влияет на электрические свойства полимерных композитов. Как правило, удельное электрическое сопротивление увеличивается с увеличением времени смешивания [127]. Агрегаты наполнителя и короткое углеродное волокно претерпевают разрушения из-за силы сдвига, действующей на них со стороны полимерной матрицы во время смешивания. Следовательно, увеличение времени перемешивания вызывает большее разрушение агрегатов наполнителя, что неблагоприятно влияет на электрические свойства. В работе [128] сообщалось, что увеличение времени перемешивания увеличивает удельное электрическое сопротивление для обоих акрилонитрилбутадиеновых каучуков (НБК) композитов наполненных техническим углеродом и углеродным

волокном. Аналогичное наблюдение также было сделано для этиленвинилацетата (ЭВА), этилен-пропилендиенового мономерного каучука (ЭПДМ) и их смеси композитов, загруженных 50 phr ТУ и 20 phr углеродного волокна, как показано на рисунке 1.8 [129]. Композиты были приготовлены методом смешивания в расплаве. Влияние времени обработки ультразвуком на электропроводность полимерных углеродных композитов также исследовалось различными авторами [115, 130, 131]. Они сообщили, что увеличение времени обработки ультразвуком снижает электропроводность полимерных углеродных композитов при любой конкретной загрузке наполнителя.

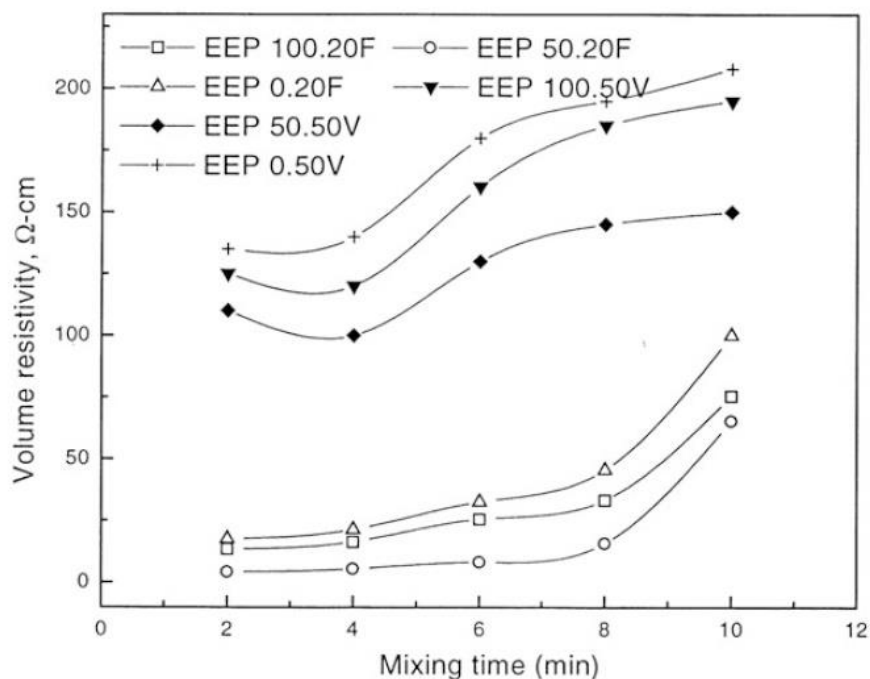


Рис. 1.8. Влияние времени смешивания на объемное сопротивление наполненных коротким углеродным волокном и техническим углеродом ЭВА, ЭПДМ и их смесевых композитов 50/50 (температура смешивания 70 °С, скорость вращения ротора 60 об/мин) [129].

Скорость ротора

Авторы [128] обнаружили, что удельное сопротивление увеличивалось с увеличением скорости смешивания. Фактически, увеличение скорости ротора

увеличивает напряжение сдвига на агрегате наполнителя, что приводит к заметному разрушению и более равномерной дисперсии наполнителя в матрице полимера, и как следствие, к увеличению удельного электрического сопротивления [132]. Влияние скорости вращения ротора от 20 до 100 об/мин на удельное электрическое сопротивление ЭВА, ЭПДМ и их смеси композитов, наполненных техническим углеродом и углеродным волокном, при времени смешивания 5 мин и температуре смешивания 70 °С представлено на рисунке 1.9 [129].

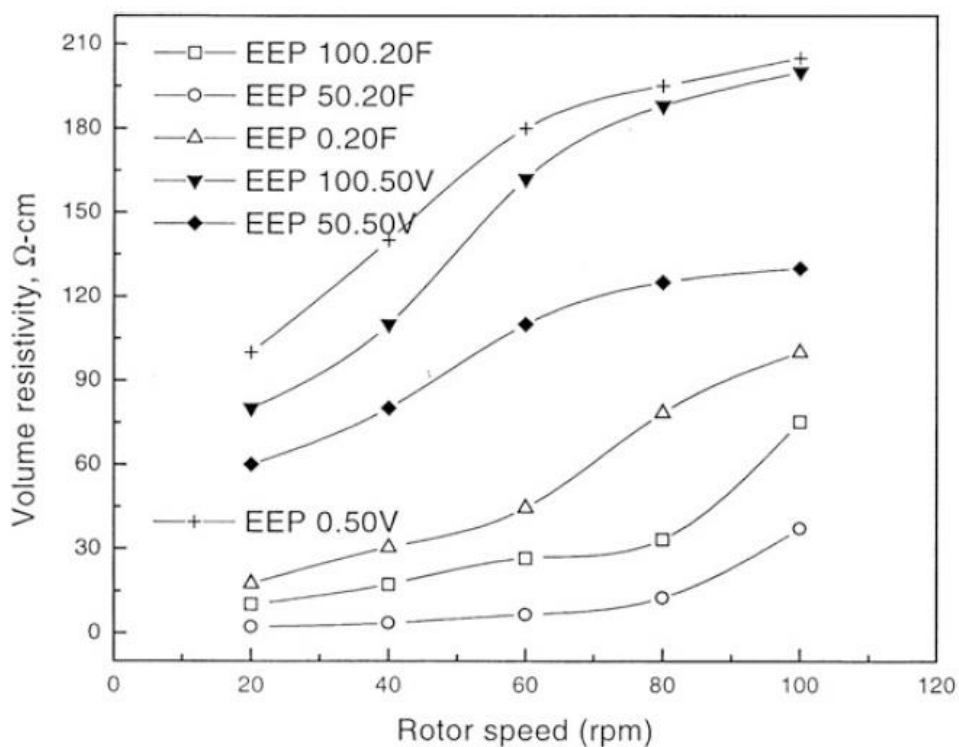


Рис. 1.9. Влияние скорости вращения ротора на удельное сопротивление наполненных коротким углеродным волокном и техническим углеродом ЭВА, ЭПДМ и их смесевых композитов в соотношении 50/50 (температура смешивания 70 °С, время смешивания 5 мин) [129].

Видно, что удельное сопротивление увеличивается с увеличением скорости вращения ротора. Увеличение удельного электросопротивления для композитов, наполненных техническим углеродом, при более низкой скорости вращения ротора является довольно заметным. Однако при высокой скорости вра-

щения ротора увеличение удельного сопротивления незначительно. Композиты наполненные углеродным волокном проявляют противоположное поведение. Увеличение удельного сопротивления при низкой скорости вращения ротора меньше, а при высокой скорости вращения ротора выше. Волокно имеет низкую прочность на изгиб. В результате он подвергается большему разрушению при высокой скорости вращения ротора и приводит к значительному увеличению удельного электрического сопротивления.

Температура смешивания

Увеличение температуры смешивания снижает вязкость матрицы, что, в свою очередь, уменьшает напряжение сдвига во время перемешивания, что приводит к уменьшению разрушения структуры частиц, следовательно, удельное сопротивление резко уменьшается при увеличении температуры смешивания [128]. Дас и соавторы [129] также изучили влияние температуры смешивания на удельное электрическое сопротивление композитов ЭВА, ЭПДМ и их смеси, наполненных техническим углеродом и углеродным волокном, что показано на рисунке 1.10. Удельное сопротивление смешанных в расплаве композитов, как и ожидалось, уменьшается с увеличением температуры смешивания.

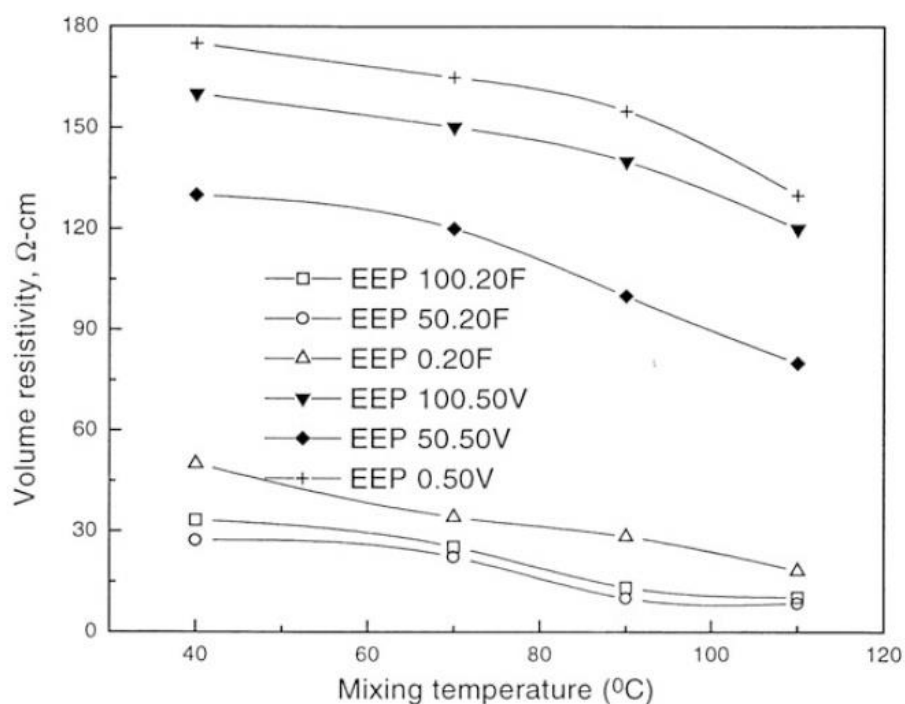


Рис. 1.10. Влияние температуры смешения на объемное сопротивление наполненных коротким углеродным волокном и техническим углеродом ЭВА, ЭПДМ и их смесевых композитов 50/50 (время перемешивания 5 мин, скорость вращения ротора 60 об/мин) [129].

Температура при обработке ультразвуком в процессе перемешивания раствора также влияет на электропроводность композитов. Низкая температура смешивания во время обработки ультразвуком приводит к лучшему диспергированию проводящих частиц. Электропроводность может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от преимущественного формирования проводящих сетей внутри полимерной матрицы. Детально этот вопрос еще не изучен.

1.8 Влияние концентрации наполнителя на электропроводность полимерных композитов

Электропроводность полимерных композитов зависит от концентрации проводящей добавки в матрице полимера. Обычно для всех композиционных систем удельное сопротивление уменьшается с увеличением загрузки проводящей добавки. Характер изменения удельного сопротивления от концентрации наполнителя зависит от типов используемого наполнителя и природы полимерных матриц. В большинстве литературных источников было показано, что вначале уменьшение удельного сопротивления при добавлении углеродных наполнителей в изолирующие полимерные матрицы является незначительным. Дальнейшее добавление проводящей добавки приводит к заметному уменьшению удельного сопротивления, и затем снова уменьшение удельного сопротивления становится незначительным. Однако в некоторых других литературных источниках сообщалось, что вначале наблюдается резкое снижение удельного сопротивления, за которым следует незначительное снижение вплоть до максимальной загрузки проводящих добавок. Первый случай наблюдается для углерод-

ных наполнителей с низкой структурностью или низким аспектным отношением, тогда как последний наблюдается для углеродных наполнителей с высокой структурностью и высоким аспектным отношением. Рахаман и другие сообщали об изменении удельного сопротивления постоянному току от концентрации технического углерода, где ЭВА и НБК используются в качестве полимерных матриц, а технический углерод в качестве проводящих добавок, рисунки 1.11 и 1.12 соответственно [133].

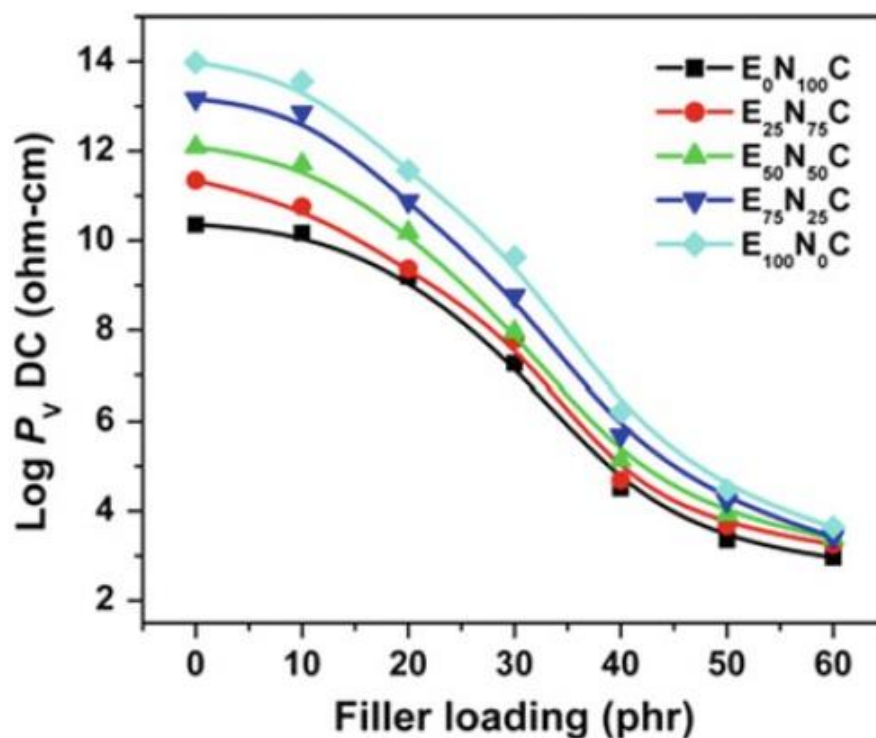


Рис. 1.11. Удельное сопротивление постоянному току в зависимости от содержания наполнителя в композитах из смеси ЭВА/НБК, наполненных техническим углеродом Conductex [133].

Композиты, наполненные техническим углеродом Conductex, вначале демонстрируют незначительное снижение удельного сопротивления до загрузки 20 phr, а затем снижение удельного сопротивления становится резким до загрузки 40 phr, после чего, снова следует незначительное снижение удельного сопротивления до его самой высокой концентрации. Однако, для композитов наполненных техническим углеродом Printex первоначально происходит резкое

снижение удельного сопротивления, и после 20 phr загрузки снижение удельного сопротивления становится незначительным. Это объясняется следующим, первоначально добавление проводящей добавки приводит к образованию дискретных агрегатов в изолирующей полимерной матрице. При дальнейшем добавлении эти дискретные агрегаты увеличиваются в размерах и приводят к образованию проводящих непрерывных сетей с определенной концентрацией, известной как порог перколяции (протекания) электропроводности.

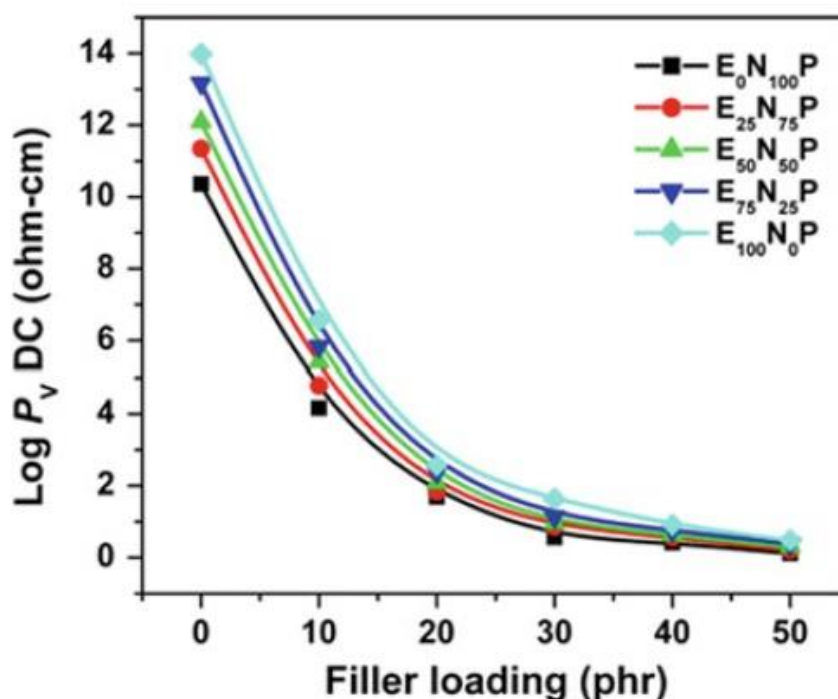


Рис. 1.12. Удельное сопротивление постоянному току в зависимости от содержания наполнителя в композитах из смеси EVA/NBR, наполненных техническим углеродом Printex XE2 [133].

Дальнейшее добавление проводящей добавки выше этой концентрации только увеличивает количество таких проводящих непрерывных сетей. Таким образом, увеличение электропроводности становится незначительным.

Порог перколяции и удельное электрическое сопротивление полимерных углеродных композитов зависят от структуры проводящих добавок, особенно для технического углерода. Частицы технического углерода образуют прочные

агрегаты (первичная структура), и эти агрегаты свободно группируются в более крупные агрегаты (вторичная структура). Агрегат с более сложной формой, размером и внутренними пустотами обладает более высокой структурностью, и наоборот. Структурность может быть косвенно измерена по количеству дибутилфталата (ДБФ), поглощенного агрегированным техническим углеродом. Технический углерод с более высокой структурностью может легче образовывать непрерывную проводящую сеть в изолирующей матрице [111, 134, 135].

1.9 Влияние температуры на электропроводность полимерных композитов

Обычно, проводящие композиты на основе полимеров могут демонстрировать два типа изменения удельного сопротивления когда подвергаются изменению температуры, известного как положительный температурный коэффициент удельного сопротивления (ПТКС) и отрицательный температурный коэффициент удельного сопротивления (ОТКС) [136]. В эффекте ОТКС удельное сопротивление уменьшается с ростом температуры из-за повышенного эффекта тепловой эмиссии электронов между соседними частицами наполнителя, обычно наблюдаемого в случае полупроводниковых материалов [123, 137]. При эффекте ПТКС удельное сопротивление увеличивается с увеличением температуры из-за неравномерного теплового расширения полимерной матрицы и частиц наполнителя. Неравномерное тепловое расширение приводит к увеличению среднего зазора между частицами наполнителя и его агрегатами, что делает туннелирование или прыжок электронов более затруднённым [124]. Таким образом, температурная зависимость композитов зависит от различных факторов, таких как тип полимера и частиц наполнителя, концентрация наполнителя, температура плавления (T_g) полимера, кристалличность полимера и т.д. [138-141]. Иногда в некоторых композитах также наблюдался чрезвычайно высокий положительный температурный коэффициент при определенных условиях [142]. Кристаллические и некристаллические полимеры, заполненные одним и

те же типом технического углерода, ведут себя по-разному, когда подвергаются повышению температуры. Некристаллические полимерные композиты проявляют или ПТКС или ОТКС эффект в зависимости от природы полимера и наполнителя; тогда как кристаллический полимер может проявлять ПТКС и ОТКС эффекты из-за плавления кристаллической фазы. Следует упомянуть, что механизм электропроводности при низкой температуре в основном обусловлен туннелированием или прыжками электронов. Полимерные композиты наполненные углеродным волокном обычно демонстрируют ПТКС эффект из-за большой разницы между коэффициентами теплового расширения полимера и волокна [143]. Металлонаполненные полимерные композиты могут проявлять ПТКС эффект (металлический тип проводимости) или ОТКС эффект (полупроводниковый тип) в зависимости от концентрации частиц наполнителя и уровня оксидного покрытия на металлических частицах [144].

Хи и соавторы наблюдали ПТКС эффект удельного сопротивления для 5.4 мас.% МУНТ в матрице из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) композитов и 16 мас.% технического углерода в матрице ПЭВП композитов, как показано на рисунке 1.13, соответственно [145]. Было показано, что удельное электросопротивление обоих композитов увеличивается до температуры плавления композитов с увеличением температуры.

Такое ПТКС поведение связывают с тепловым расширением ПЭВП из-за плавления его кристаллической фазы. Выше температуры плавления, существует ОТКС-эффект для обоих композитов. Однако этот эффект более выражен для ПЭВП с ТУ композитов по сравнению с композитами ПЭВП с МУНТ. Этот ОТКС-эффект удельного сопротивления обусловлен агломерацией проводящих частиц из-за расплава полимера, при котором имеет место сегментальное движение цепи полимера. Так как геометрический размер УНТ больше, чем у технического углерода, следует, что требуется больше энергии для агломерации УНТ по сравнению с техническим углеродом. Вот почему ПЭВП с МУНТ

композит проявляет слабый ОТКС эффект по сравнению с ПЭВП с ТУ композитом.

ОТКС-эффект удельного сопротивления может быть устранен или минимизирован путем сшивания полимерных композитов. Авторы облучали ПЭВП с МУНТ композиты гамма-излучением при комнатной температуре, используя дозу 80 кГр, полученные графики показаны на рисунке 1.14 [145]. Наблюдалось, что ОТКС-эффект удельного сопротивления выше температуры плавления устранялся после сшивки композита посредством облучения. Сшивание полимера делает ограничение в движении его цепей, и, следовательно, дальнейшая агломерация проводящих частиц становится более трудной; в результате ОТКС-эффект удельного сопротивления снижается.

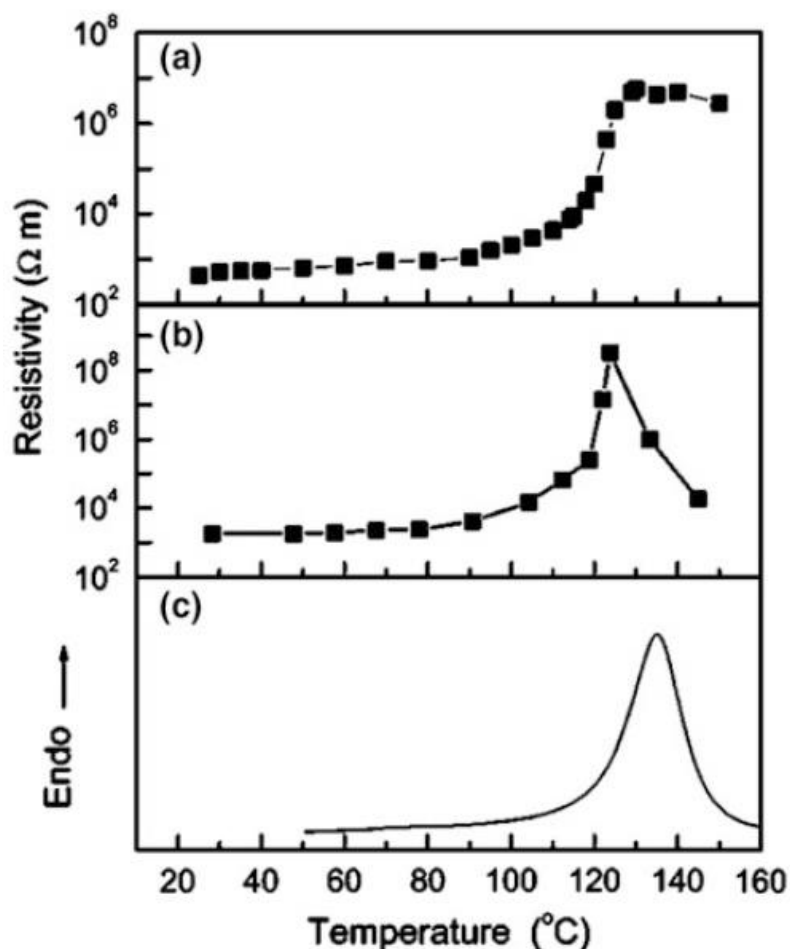


Рис. 1.13. Сравнение зависимости удельного сопротивления от температуры для а) композита ПЭВП с 5.4 мас.% МУНТ и б) композита ПЭВП с 16 мас.% ТУ; с) Кривая ДСК для композита ПЭВП с 5.4 мас.% МУНТ [145].

Поведение ПТКС и ОТКС удельного сопротивления сополимера этилен-винилацетата, акрилонитрилбутадиенового каучука и их смесевых композитов, наполненных проводящим техническим углеродом и короткими углеродными волокнами, исследовано Рахаманом и другими [146]. Было показано, что поведение ПТКС и ОТКС удельного сопротивления зависит от кристалличности полимера, характеристик полимера, его температуры плавления, типов и природы используемых углеродов, дифференциального коэффициента теплового расширения полимера и наполнителей, а также их характеристик отверждения.

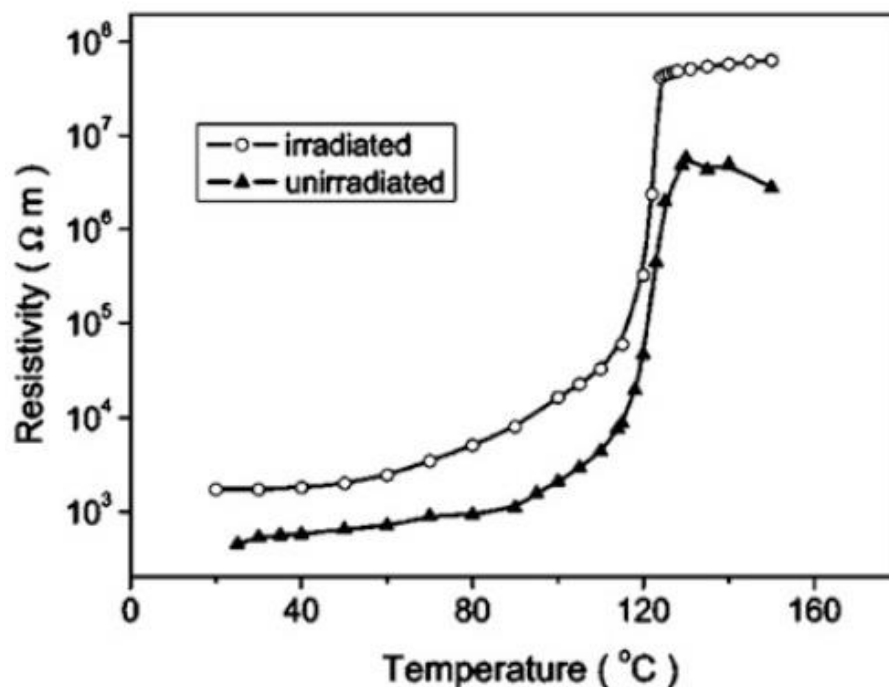


Рис. 1.14. Кривые удельного сопротивления от температуры композита ПЭВП с 5.4 мас.% МУНТ до и после облучения [145].

Сшивка полимера минимизирует характеристики ОТКС полимерных композитов выше их температуры плавления. Исследовано влияние нагрева и охлаждения, а также повторного нагрева и охлаждения на удельное сопротивление. Было показано, что траектория охлаждения удельного сопротивления не следует его траектория нагрева и всегда существует электрический гистерезис. Это различие в удельном электрическом сопротивлении на траектории нагрева

и охлаждения обусловлено образованием некоторых дополнительных проводящих сетей во время цикла нагрева с одновременным разрушением некоторых существующих проводящих сетей. Если при формировании сетей преобладает их разрушение, тогда удельное сопротивление на траектории охлаждения будет ниже по сравнению с траекторией нагрева, и наоборот. Поведение ПТКС и ОТКС удельного сопротивления было также исследовано для ПЭВП с ТУ композитов [147]. В работах [148, 149] авторы показали, что поведение двойного ПТКС удельного сопротивления может быть достигнуто путем смешивания двух разных полукристаллических полимеров.

Глава 2. Методика исследований

2. 1 Получение полимерных композитов

Электропроводящие полимерные композиционные материалы представляют собой класс материалов, сочетающих в себе свойства полимеров со свойствами токопроводящих наполнителей. Эти материалы имеют широкий спектр применения, включая экранные оболочки высоковольтных кабелей, экраны от электромагнитных полей, коррозионностойкие шины заземления, защиту от электростатического разряда и антистатические покрытия. Одним из распространенных способов получения этих материалов является смешивание высокодисперсного токопроводящего наполнителя в расплаве полимерной матрицы.

В процессе смешивания расплава гранулы полимера и токопроводящие наполнители нагреваются до точки плавления полимера и смешиваются в высокоскоростном смесителе. Полученную смесь затем охлаждают с образованием однородного твердого композиционного материала. Проводящие наполнители, используемые в этих композитах, могут включать металлы, такие как медь и серебро, а также материалы на основе углерода, такие как технический углерод, графит и углеродные нанотрубки.

Одним из преимуществ процесса смешивания в расплаве является то, что он относительно прост и эффективен. Кроме того, полученные композитные материалы обладают хорошими механическими свойствами, что делает их пригодными для широкого спектра применений.

Однако существуют некоторые ограничения процесса смешивания расплава. Одна из проблем заключается в том, что высокие температуры и силы сдвига, возникающие в процессе смешивания, могут вызвать разрушение полимерной матрицы и проводящих наполнителей. Кроме того, процесс трудно контролировать, что может привести к изменению свойств конечного композитного материала.

При внесении порошкообразных наполнителей в расплав полимера часто возникает ситуация, когда эти порошки содержат агрегаты частиц, связанные адсорбционными силами, зачастую достигающими значительной величины и обеспечивающими высокую прочность связи в агрегатах. Задача смешения состоит в том, чтобы разрушить эти агрегаты и равномерно распределить составляющие их частицы внутри полимера. Эффективность разрушения агрегатов растет с увеличением вязкости среды, поэтому можно уменьшать температуру расплава до определенного предела (что увеличивает вязкость), уменьшать зазор, где движется расплав, или увеличивать скорость вращения смесителя.

Использование поверхностно-активных веществ и других веществ, которые ослабляют связи в агрегатах, также помогает их разрушению. Например, небольшое увлажнение технического углерода улучшает его смешиваемость с расплавом этиленвинилацетата. В случае крепких связей в агрегатах можно создать концентраты, при получении которых обеспечивается высокая вязкость системы и облегчается процесс разрушения агрегатов с последующим разбавлением концентрата расплавом полимера. Регулярное изменение направления движения расплава также способствует разрушению агрегатов, особенно тех, которые ориентированы в направлении сдвига и могут разрушиться только при изменении направления сдвига [150].

Для улучшения физико-механических свойств полимерных композиционных материалов используется пероксидная сшивка. Сшивка – это процесс образования химических связей между макромолекулами полимера, что приводит к увеличению прочности и жесткости материала. Пероксидное сшивание представляет собой тип сшивания, в котором в качестве сшивающего агента используются пероксиды.

Пероксидная сшивка может использоваться с широким спектром полимерных композиционных материалов, включая терморезистивные и термопластичные полимеры. Сшивание пероксидом можно проводить различными способами, включая периодический процесс, непрерывный процесс и процесс на

месте. В периодическом процессе полимерный композиционный материал и пероксидный сшивающий агент смешивают вместе, а затем нагревают. В непрерывном процессе полимерный композиционный материал и пероксидный сшивающий агент подают в нагретый экструдер, где они смешиваются и сшиваются. В процессе на месте сшивающий агент добавляется в процессе полимеризации. Тепло активирует пероксид, который затем инициирует процесс сшивания.

Одним из преимуществ пероксидной сшивки является то, что ее можно проводить при относительно низких температурах, что делает ее пригодной для использования с чувствительными к температуре материалами. Кроме того, процесс можно легко контролировать, что позволяет точно настраивать свойства конечного композитного материала.

Пероксидная сшивка может использоваться для улучшения широкого спектра свойств полимерных композиционных материалов, включая механические свойства, такие как прочность и жесткость, термические свойства, такие как термостойкость и огнестойкость, а также электрофизические свойства.

Однако существуют также некоторые ограничения для сшивания пероксидом. Одна из проблем заключается в том, что пероксид может быть чувствителен к влаге, что может привести к преждевременной активации процесса сшивания.

Для проведения экспериментов были подготовлены образцы композиционного материала матрицей которого является этиленвинилацетат марки СЭВИЛЕН ($T_{пл} = 89-92$ °C). В качестве электропроводящего наполнителя использовался технический углерод С40 производства «OMCARB», содержание (С) которого варьировалось от 5 до 35 массовых долей (%) и обеспечивало прохождение через область перколяции. Получение композитного материала производили путем смешения в расплаве полимерной матрицы на лабораторном экструдере EX30. Затем часть композитов выдерживали в расплаве дикумил

пероксида, который используется для обеспечения сшивки полимерной матрицы. Образцы толщиной 2 мм изготавливались путем прессования.

2.2 Метод электронного парамагнитного резонанса

Парамагнитные вещества – это материалы, в которых частицы (молекулы, ионы, атомы) обладают собственным магнитным моментом. Когда нет внешнего магнитного поля, эти магнитные моменты ориентированы случайным образом, и всё вещество не обладает магнитным моментом. Однако, при воздействии внешнего магнитного поля, моменты частиц стремятся выстроиться в соответствии с направлением этого поля, и тем самым создается общий магнитный момент всей среды, направленный вдоль внешнего поля. При этом, тепловое движение частиц препятствует ориентации и итоговое равновесное состояние определяется балансом между ориентирующим воздействием внешнего магнитного поля и дезориентирующим воздействием теплового движения.

Для того чтобы вещество имело некомпенсированный магнитный момент, необходимо наличие неспаренных электронов в его структуре. Такими веществами являются все свободные радикалы и ион-радикалы, атомы многих элементов (H, C, Cl, Na, N и др.), а также ионы металлов переменной валентности (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и т.д.).

Электрон обладает спином $s = 1/2$ и, следовательно, имеет связанный с ним магнитный момент. В отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты электронов ориентированы хаотично, и их энергетические уровни практически одинаковы. При воздействии внешнего магнитного поля магнитные моменты части электронов ориентируются по полю, другая часть против поля. Это приводит к расщеплению энергетических уровней системы электронов на два состояния, как показано на рисунке 2.1.

Магнитные (спиновые) квантовые числа, относящиеся к этим двум ориентациям $m_s = -1/2$ (спин направлен по полю) и $m_s = +1/2$ (против поля). Энер-

гии спина в магнитном поле с напряженностью H на верхнем (E_B) и нижнем (E_H) уровнях выражаются как:

$$E_B = +\frac{1}{2}g\mu_B H, \quad (2.1)$$

$$E_H = -\frac{1}{2}g\mu_B H, \quad (2.2)$$

где μ_B – магнетон Бора, g – g -фактор близкий к 2.

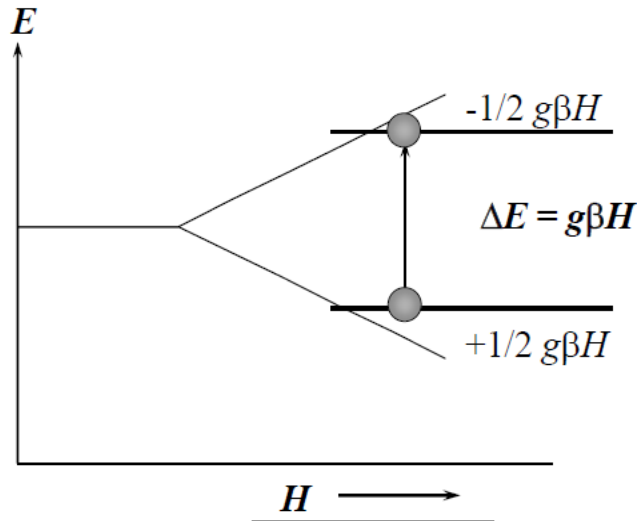


Рис. 2.1 Расщепление энергетических уровней одиночных электронов в магнитном поле (эффект Зеемана).

Разность энергий этих уровней ΔE выражается уравнением:

$$\Delta E = E_H - E_B = g\mu_B H, \quad (2.3)$$

При воздействии на парамагнетик, находящийся в магнитном поле напряженностью H_0 , электромагнитным излучением, квант энергии которого $h\nu_0$ равен расстоянию между двумя энергетическими уровнями:

$$\Delta E = E_H - E_B = g\mu_B H_0 = h\nu_0, \quad (2.4)$$

то может происходить переход между двумя энергетическими уровнями. Важно отметить, что в этом случае вероятность перехода с одного уровня на другой для каждого отдельного спина не зависит от того, на каком уровне он находится. Однако, в состоянии равновесия на нижнем энергетическом уровне находится больше частиц, это означает, что суммарное количество переходов снизу вверх будет преобладать. Что приводит к поглощению энергии электромагнитного излучения системой.

В настоящей работе исследование электронного парамагнитного резонанса проводилось на спектрометре ЭПР PS 100 X при комнатной температуре на частоте 9.4 ГГц. (рисунок 2.4). Действие спектрометра основывается на регистрации зависимости поглощаемой энергии электромагнитных колебаний микроволнового излучения, от напряженности постоянного магнитного поля.



Рис. 2.4 Спектрометр ЭПР PS 100.X.

2.3 Регистрация температурных зависимостей параметров ЭПР

Для проведения исследований температурных характеристик применялась специальная система терморегулирования. С ее помощью можно устанавливать температуру образца как в положительной, так и в отрицательной области, от -100 до 280 °С. Воздух или пары жидкого азота применяются для нагрева или охлаждения образца. Для обеспечения стабилизации температуры и исключения воздействия нагрева на резонатор, внутри него устанавливается кварцевая тонкостенная трубка Дьюара. Датчик температуры – платиновый термометр сопротивления, размещается перед образцом, но вне области резонатора. Напряжение на термометре с помощью мостовой схемы сравнивается с напряжением датчика, соответствующее определенному значению температуры. Сигнал рассогласования поступает на специальную схему, контролирующую ток нагревателя, обеспечивая поддержание заданной температуры с точностью ± 1 °С.

2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия – метод, который широко используется для изучения термических свойств полимерных композитов. Этот метод включает нагревание образца с контролируемой скоростью и измерение теплового потока в образец или из него в зависимости от температуры. ДСК широко используется для исследования полимерных материалов с целью определения их тепловых переходов. Важные тепловые переходы включают температуру стеклования (T_g), температуру кристаллизации (T_c) и температуру плавления (T_m).

Одним из основных преимуществ ДСК является его способность предоставлять информацию о термических свойствах отдельных компонентов компо-

зита, а также о взаимодействиях между компонентами. Это особенно полезно для изучения полимерных композитов, которые состоят из нескольких полимеров и наполнителей.

Калориметр представляет собой прибор для термического анализа, измеряющий изменение физических свойств образца, а также изменение температуры в зависимости от времени, простейшая схема которого представлена на рисунке 2.5. Другими словами, устройство представляет собой прибор для термического анализа, определяющий температуру и тепловой поток, связанный с переходами материала, в зависимости от времени и температуры. Во время изменения температуры ДСК измеряет количество тепла, которое чрезмерно излучается или поглощается образцом на основе разницы температур между образцом и эталонным материалом.

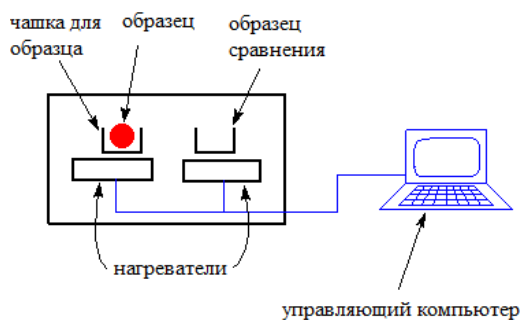


Рис. 2.5. Схема измерения методом ДСК.

Экспериментальные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии регистрировались на установке METTLER TOLEDO DSC823e в диапазоне температур 20–150 °С. Скорость изменения температуры составляла 5 °С/мин.

2.5 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллические структуры характеризуются систематическим и периодическим расположением атомов (или ионов) в трехмерном массиве. Поскольку

кристаллы состоят из регулярно расположенных атомов, каждый кристалл содержит плоскости атомов, разделенные постоянным расстоянием.

Рентгеновские лучи с длинами волн порядка $10^{-3} \div 10^1$ нм генерируются в вакуумной рентгеновской трубке при бомбардировке металлической мишени (анода) высокоскоростными электронами. Передача энергии от высокоскоростных электронов электронам атома-мишени поднимает последние на более высокие энергетические уровни, тем самым мгновенно создавая электронные орбитальные вакансии. Эти электронные вакансии в возбужденных атомах мишени заполняются за счет переноса электронов с более высоких энергетических уровней. Каждый переход электрона из более высокого в более низкое энергетическое состояние приводит к испусканию кванта энергии (рентгеновского фотона), эквивалентного разнице в энергии между двумя уровнями, участвующими в переходе. Поскольку перенос электрона связан с квантовыми изменениями, энергии и длины волн испускаемых рентгеновских фотонов конечны и характерны для конкретных атомов целевого металла. Фотоны, генерируемые переносом электрона на оболочку К из оболочки L, используются для большинства приложений рентгеновской дифракции.

Рентгеноструктурный анализ широко используется при изучении полимерных композитов. Это неразрушающий метод, который позволяет идентифицировать кристаллическую структуру материала, а также определить его кристалличность, степень кристалличности и размер кристаллов.

В дополнение к рентгеноструктурному анализу другие методы, такие как просвечивающая электронная микроскопия или сканирующая электронная микроскопия, могут использоваться для изучения микроструктуры и морфологии полимерного композита. Эти методы могут предоставить информацию о размере, форме и распределении полимерных фаз в композите, которую можно использовать для корреляции с данными рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Empyrean PANalitical в фильтрованном излучении хромового анода ($\lambda = 0.2291$ nm) с про-

порциональным детектором. Рентгенограммы обрабатывались с использованием программы High Score Plus с базой данных PDF-2.

2.6 Измерение удельного объемного сопротивления и регистрация его температурных зависимостей

В процессе измерения удельного сопротивления используются различные методики, которые включают в себя разные способы соединения образца материала с электродами или зондами, как представлено на рисунке 2.6. Самым простым методом измерений является схема с двумя электродами или двухзондовая схема, которая имеет две вариации. Первая вариация предусматривает образец имеющий прямоугольную или цилиндрическую форму с электродами на его концах (см. рисунок 2.6.а). Другая вариация аналогична схеме, используемой при измерениях диэлектрической проницаемости, где электроды наносятся с обеих сторон образца в форме тонкого диска. Последняя вариация, как правило, используется для измерения материалов обладающих высоким удельным сопротивлением.

Однако основная проблема при точных измерениях сопротивления заключается в контактном сопротивлении между электродами и измеряемым образцом. Эта проблема критична для низкоомных образцов, но также может вызывать трудности и при работе с образцами с большим сопротивлением, когда контактное сопротивление велико или контакт не является омическим. Для снижения контактного сопротивления можно использовать электропроводящую пасту, которую наносят непосредственно на поверхность образца, вместо использования металлических пластин или фольги в качестве прижимных электродов. Для исключения влияния контактного сопротивления наиболее эффективно использовать четырехзондовую схему измерения, изображенную на рисунке 2.6.б, которая включает в себя два токовых и два потенциальных электрода.

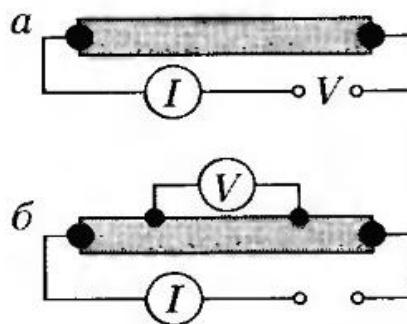


Рис. 2.6. Конфигурация электродов для измерения сопротивления:
2-зондовая (а), 4-зондовая в ряд (б),

В данном случае, контактное сопротивление не оказывает влияния, если оно значительно меньше входного сопротивления вольтметра. При измерении материалов с высоким удельным сопротивлением возникает следующая проблема – утечка тока между входными зажимами омметра, минуя объем образца. Часто такая утечка возникает по поверхности образца, где есть влага и другие загрязнения. Использование дополнительного охранного электрода эффективно решает эту проблему. Токи, текущие по поверхности, направляются на защитный электрод и не включаются в измеряемый ток.

Для измерения удельного объемного сопротивления образцов композита применялся четырехзондовый метод, схема которого представлена на рисунке 2.7. Образец помещался в измерительную ячейку, изображенную на рисунке 2.8, концы образца соединялись с токовыми электродами, а на образец накладывались электроды напряжения. Электроды измерительной ячейки соединялись с источником напряжения, амперметром и вольтметром согласно схеме, указанной на рисунке 2.7. На электроды 2, 9 подается постоянное напряжение (рисунок 2.8). Величина напряжения источника питания подбиралась таким образом, чтобы обеспечить устойчивые показания вольтметра с требуемой погрешностью. При этом величина плотности тока, проходящего через образец, не должна превышать во время испытания значений, при которых образец по-

глошал бы мощность более чем 0.1 Вт, или плотность тепловой мощности $w = jE \leq 0.1$ Вт [151]. Значения напряжения снимаются с электродов напряжения 4 и 6. Записывают показания вольтметра и амперметра.

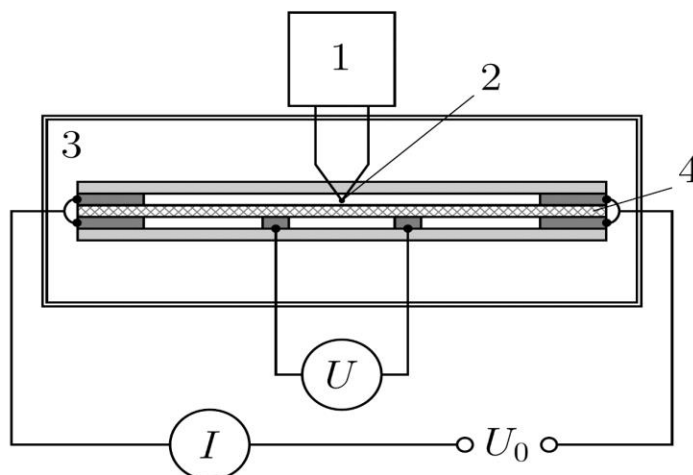


Рис. 2.7. Блок-схема установки: 1 – терморегулятор, 2 – термопара, 3 – термостат, 4 – ячейка с образцом.

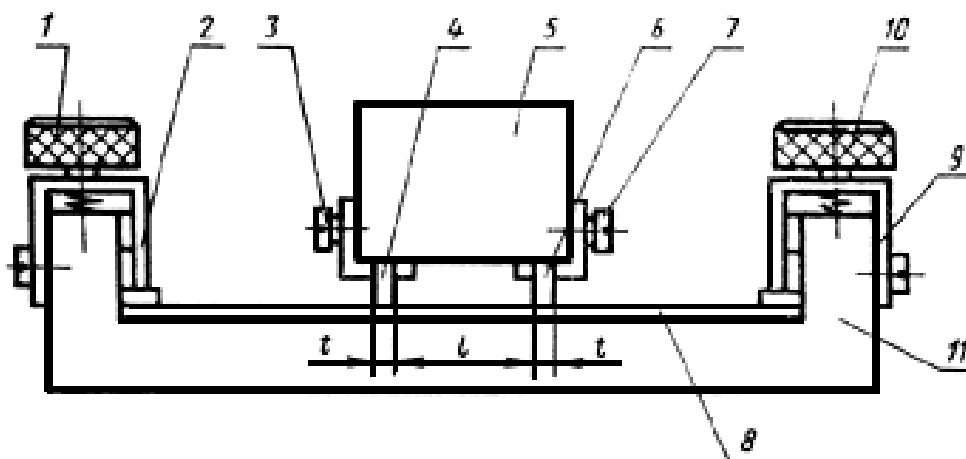


Рис 2.8. Измерительная ячейка: 1, 10 – винты токовых электродов; 2, 9 – токовые электроды; 3, 7 – винты электродов напряжения; 4, 6 – металлические жесткие электроды напряжения; 5 – корпус электродов напряжения; 8 – образец; 11 – основание измерительной ячейки.

Электрическое сопротивление участка образца R в Ом определяли по формуле:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (2.5)$$

где U – величина падения напряжения на участке образца между электродами напряжения, измеряемая вольтметром, в вольтах; I – ток, проходящий через образец, в амперах.

Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_V) в Ом·см вычисляли по формуле:

$$\rho_V = \frac{Rhb}{l}, \quad (2.6)$$

где R – электрическое сопротивление образца, в омах;

h – толщина образца, в сантиметрах;

b – ширина образца, в сантиметрах;

l – расстояние между электродами напряжения, в сантиметрах.

Для измерения УОС чистого технического углерода использовалась кварцевая трубка с внутренним диаметром 8 мм, длиной 120 мм и толщиной стенки 1.5 мм. Технический углерод засыпался в трубку малыми порциями и уплотнялся под давлением 50 Н/см², длина столбика ТУ в трубке составляла 80 мм. Электрический контакт обеспечивался с помощью двух подвижных упругих (подпружиненных) электродов.

Для проведения температурных исследований применялась печь SNOI 58/350 (Рисунок 2. 9). Образец помещали в печь и нагревали от 20 до 150 °С со скоростью 0.5-1 °С в минуту. Точность измерений поддерживалась в пределах ± 1 °С. При каждой температуре измерений образец выдерживали в течение 5 минут. Используются малые (~ 10 –30 В) значения напряжения при расстоянии

между токовыми электродами 90 мм и длине образца ~ 110 мм (расстояние между измерительными электродами 20 мм), ширине 10 мм и толщине $1 \div 2$ мм. Таким образом, проводились три цикла нагревания и охлаждения.

Наличие электронного терморегулятора позволяет поддерживать стабильность температуры, а так же, благодаря гибким настройкам времени выдержки, измерения температурных зависимостей проходили более точно. Для перемешивания воздуха и обеспечения тем самым равномерного распределения температуры по объему образца использовалась принудительная конвекция.



Рис. 2.9. Печь SNOL 58/350

2.7 Регистрация вольт-амперных характеристик

Для исключения нагрева образцов с $C = 25\%$ и больше, при регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) в широком диапазоне напряженностей электрического поля применялся импульсный режим регистрации ВАХ. Для этого был разработан специальный высоковольтный электронный ключ [152], схема которого приведена на рис. 2.10.

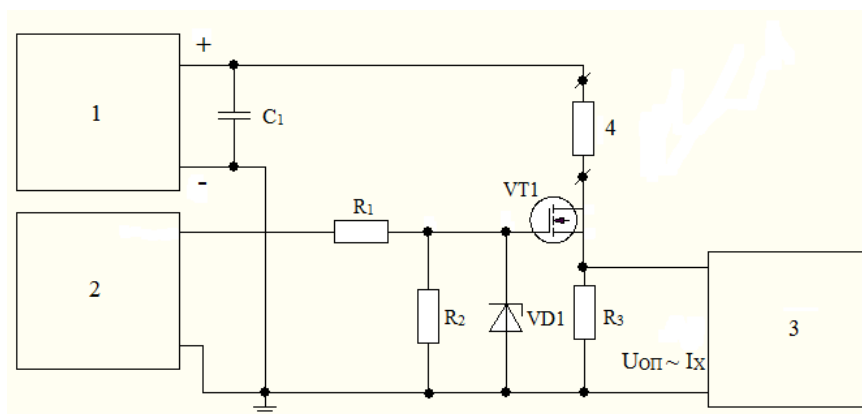


Рис. 2.10. Схема измерения ВАХ

Регулируемое напряжение, прикладываемое к образцу 4, подается от источника питания 1, к выходу которого дополнительно включен конденсатор C_1 для обеспечения стабильности значений и исключения искажений импульсов тока. Прямоугольные управляющие импульсы, длительность которых составляла 10-100 μs , скважность – 1000-10000, подаются от генератора 2 (Г5-51) через R_1 на затвор транзистора VD1, в сток которого включен исследуемый образец 4. Сила тока, протекающего через образец 4, определяется по падению напряжения на опорном сопротивлении R_3 измеряемому с помощью осциллографа 3 (С1-81) и рассчитывается как $I_x = U_{\text{оп}}/R_3$. Напряжение приложенное к образцу определяется как, $U_x = U_0 - U_{\text{тр}} - U_{\text{оп}}$, где U_0 – напряжение, задаваемое блоком питания, $U_{\text{тр}}$ – падение напряжения открытого транзистора, $U_{\text{оп}}$ – напряжение на опорном сопротивлении. Изменяя напряжение U_0 по значениям U_x и I_x , строится вольт-амперная характеристика. Затем зависимости $I(U)$ перестраивались в зависимости плотности тока j от напряженности поля E .

В образцах с высоким удельным объемным сопротивлением регистрацию ВАХ проводили с помощью прибора Megger МП1025.

Глава 3. Влияние содержания технического углерода на параметры спектров ЭПР полимерных композитов

3.1 Влияние скин-эффекта и активных потерь на интенсивность линий ЭПР в полупроводящих веществах

Важное место в ряду веществ, исследуемых методом ЭПР, занимают материалы, обладающие заметной электрической проводимостью. К числу последних относятся, и углеродосодержащие полимерные композиты. Присутствие технического углерода в составе полимерного композита обуславливает не только электропроводность, но и достаточно интенсивный сигнал ЭПР, что свидетельствует о наличии неспаренных электронов в структуре частиц технического углерода [153-156]. Это может быть использовано для исследования электронного состояния, механизмов проводимости и, например, определения концентраций технического углерода в составе композита. Как известно, для определения концентрации N парамагнитных центров используется методика, основанная на сопоставлении площади под кривой поглощения (интегральной интенсивности) исследуемого и эталонного образцов. В качестве последнего обычно выбирают диэлектрическое парамагнитное вещество.

Пусть N_1 и N_2 – число атомов в единице объема вещества, находящихся на нижнем и верхнем уровнях соответственно. Тогда можно написать

$$N_1 = A \exp\left(\frac{\mu_s H}{kT}\right), \quad N_2 = A \exp\left(-\frac{\mu_s H}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где A – некоторая постоянная, а $\mu_s = g_s m_s \mu_B$ – спиновый магнитный момент атома. Поскольку общее число атомов в единице объема

$$N = N_1 + N_2, \quad (3.2)$$

то их разность, как несложно показать, будет равна:

$$N_1 - N_2 = Nth\left(\frac{\mu_s H}{kT}\right), \quad (3.3)$$

При не очень низких температурах и обычно применяемых магнитных полях значение $\mu_s H/kT$ достаточно мало. Например, если $T = 300$ °C и $H = 10^4$ Э, то $\mu_s H/kT \sim 10^{-2}$. Поэтому с достаточной точностью можно ограничиться первым членом разложения в ряд

$$th\left(\frac{\mu_s H}{kT}\right) = \frac{\mu_s H}{kT} - \frac{1}{3}\left(\frac{\mu_s H}{kT}\right)^3, \quad (3.4)$$

Тогда для разности заселенностей получаем

$$\Delta N = N_1 - N_2 = N\left(\frac{\mu_s H}{kT}\right), \quad (3.5)$$

Величина энергии, поглощаемой при электронном парамагнитном резонансе,

$$P \sim \Delta N \mu_s H = N\left(\frac{\mu_s^2 H^2}{kT}\right), \quad (3.6)$$

Интенсивность линии поглощения пропорциональна мощности высокочастотного поля, поглощаемой при резонансе

$$I \sim P = \omega \chi'' h^2 V, \quad (3.7)$$

где ω – круговая частота СВЧ-поля, h – амплитуда СВЧ-поля, V – объем образца, χ'' – мнимая часть высокочастотной магнитной восприимчивости.

$$\chi'' = \frac{M}{2} \frac{\Delta H}{(H_0 - H) + \Delta H^2}, \quad (3.8)$$

где M – намагниченность, а ΔH – ширина линии поглощения

Можно показать, что при резонансе $H = H_0$, тогда

$$\chi_r'' = \frac{M}{2\Delta H}, \quad (3.9)$$

или

$$M = 2\chi_r''\Delta H, \quad (3.10)$$

С другой стороны, намагниченность парамагнетика пропорциональна концентрации парамагнитных центров N :

$$M = N \left[\frac{g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3kT} \right] \mu_0 H, \quad (3.11)$$

Из уравнений (3.10) и (3.11) получаем

$$N = 2\chi_r''\Delta H \left[\frac{3kT}{g^2 S(S+1) \mu_B^2 \mu_0 H} \right], \quad (3.12)$$

Таким образом, если линии поглощения ЭПР аппроксимируются одной формой, например лоренцевой или гауссовой, и спектры регистрируются при одинаковых условиях, то концентрацию парамагнитных центров можно определить с помощью соотношения [157]:

$$N = N_0 \frac{V I' \Delta H_{pp}^2}{V_0 I'_0 \Delta H_{pp0}^2}, \quad (3.13)$$

где N_0 – концентрация парамагнитных центров для эталонного образца, V – объем образца, I' – амплитуда производной линии поглощения, ΔH_{pp} – ширина линии (расстояние по шкале полей между пиками этой производной).

На интенсивность линии поглощения в полупроводящих веществах, кроме резонансного значения мнимой части высокочастотной восприимчивости и объема образца, большое влияние оказывают следующие факторы: скин-эффект, активные и диэлектрические потери, которые приводят к дополнительному вкладу в добротность системы резонатор-образец, а также потери, связанные с резонансным поглощением. Для обеспечения необходимой точности измерений, а также корректной интерпретации зависимостей концентрации парамагнитных центров в веществах, в которых имеет место достаточно сильная зависимость удельного сопротивления, например от температуры или иных параметров, весьма важным является учет влияния вышеперечисленных факторов на интенсивность линии поглощения. Влияние скин-эффекта в металлических образцах на спектры ЭПР изучено достаточно подробно [158, 159], однако в полупроводящих веществах со специфическими механизмами проводимости, к которым относятся и углеродсодержащие композиты, влияние скин-эффекта на характеристики ЭПР остается малоизученным.

Влияние скин-эффекта начинает существенно проявляться, когда вещество обладает достаточно заметной электропроводностью (удельное сопротивление $\rho \leq 10^4$ Ом·см). В этом случае микроволновое поле h не будет однородным по всему объему образца, а будет уменьшаться внутрь от его поверхности. Это эквивалентно тому, что объем образца эффективно взаимодействующий с полем h уменьшается. Такое уменьшение можно рассматривать как уменьшение коэффициента заполнения образцом объема резонатора спектрометра η , значению которого пропорциональна амплитуда сигнала ЭПР [160, 161].

$$I \sim \eta \chi_r'' Q_u, \quad (3.14)$$

где Q_u – добротность системы резонатор-образец.

Таким образом, влияние скин-эффекта ведет к уменьшению интенсивности линии поглощения ЭПР I , амплитуды ее производной I' и интегральной интенсивности (площади под кривой поглощения), которые прямо связаны между собой. По этой причине величина интенсивности, соответствующая единице объема образца (удельная интенсивность) $J = I/V$, будет зависеть от объема этого образца и глубины скин-слоя Δ :

$$\Delta = \sqrt{2\rho/\omega\mu\mu_0}, \quad (3.15)$$

где ρ – удельное сопротивление, ω – круговая частота, μ – магнитная проницаемость, μ_0 – магнитная постоянная. С увеличением $V \sim l^3$ (l – линейные размеры образца) влияние скин-эффекта на удельную интенсивность линии поглощения ЭПР будет сказываться во всё большей степени.

Проявление скин-эффекта при воздействии стоячей электромагнитной волны на образец, находящийся в резонаторе радиоспектрометра, и его влияние на величину сигнала ЭПР будет обладать определенной спецификой по сравнению, например, с классическим случаем возрастания сопротивления проводника с переменным током, когда плотность тока уменьшается с расстоянием x от его поверхности как $j = j_0 \exp(-x/\Delta)$. Таким же образом изменяется и напряженность E электрического поля внутри образца, поскольку $\vec{j} = \vec{E}/\rho$.

Будем рассматривать стоячую электромагнитную волну в резонаторе как суперпозицию падающей и отраженной волн. Пусть поле $h(x)$ волны, распространяющейся внутрь образца, из-за действия скин-эффекта затухает с расстоянием x от поверхности как $h(x) = h_0 \exp(-x/\Delta)$. Поле сигнала, отраженного от элемента объема dV , находящегося на глубине x , а следовательно и величина его изменения, обусловленного резонансным поглощением, в результате обратного прохождения к поверхности образца будет также затухать как $\exp(-x/\Delta)$.

Таким образом, результирующее ослабление величины изменения поля h_0 , обусловленное резонансным поглощением системой парамагнитных центров в объеме образца dV на глубине x от его поверхности будет определяться множителем $\exp(-2x/\Delta)$. Это эквивалентно тому, что путь, на котором происходит затухание – удваивается.

Плотность мощности микроволнового поля, поглощаемой в образце при резонансе можно выразить как [157]:

$$w = \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h^2, \quad (3.16)$$

где ω – круговая частота микроволнового поля.

В результате интенсивность сигнала ЭПР можно представить, как:

$$I \sim \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot \int_{surf}^0 e^{-\frac{4x}{\Delta}} dV = \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot V \cdot \beta(V), \quad (3.17)$$

где $\beta(V) = \frac{1}{V} \int_{surf}^0 e^{-\frac{4x}{\Delta}} dV$ – коэффициент учитывающий влияние скин-эффекта на удельную интенсивность линии поглощения ЭПР и зависящий от объема образца, точка O соответствует геометрическому центру образца.

Был проведен расчет коэффициента $\beta(V)$ для часто используемых форм образцов – шарообразной и кубической. Подобный расчет легко может быть сделан и для образцов (в том числе и жидких) имеющих, например, форму параллелепипеда (пластинка или жидкость в кювете), цилиндра (капилляр), или других.

Для образцов шарообразной формы расчет коэффициента $\beta(V)$, производили с помощью выражения:

$$\beta(V) = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R e^{-\frac{4(R-r)}{\Delta}} 4\pi r^2 dr, \quad (3.18)$$

где R -радиус шара.

Для образцов кубической формы:

$$\beta(V) = \frac{24}{a^3} \int_0^{a/2} e^{-\frac{4(a/2-x)}{\Delta}} x^2 dx, \quad (3.19)$$

где a – длина ребра куба. Понятно, что при одинаковом объеме V , значения β будут несколько большими для образцов кубической формы по сравнению с шарообразными.

Поскольку в экспериментах и при расчете N или намагниченности иногда более удобно оперировать не объемом, а массой образца, то выражения (3.18) и (3.19) могут быть легко преобразованы в зависимости $\beta(m)$.

Другой важный фактор, влияющий на интенсивность линии ЭПР, связан с зависимостью от объема образца величины вклада в добротность Q_u системы резонатор-образец, обусловленного диэлектрическими и активными потерями в образце, а также резонансным поглощением. Это следует из выражения (3.14), в соответствии с которым интенсивность сигнала поглощения пропорциональна добротности Q_u . Последняя связана с добротностью ненагруженного резонатора с держателем образца Q_0 , и вкладом в величину добротности, обусловленным диэлектрическими и активными потерями в образце Q_s как:

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_s}, \quad (3.20)$$

Как следует из результатов эксперимента, диэлектрические потери матрицы исследуемого композита (этиленвинилацетата) на частоте 9.4 ГГц являются весьма малыми и, поэтому, в расчетах ими пренебрегали. Также, ввиду малости, не учитывался вклад в добротность, обусловленный резонансным поглощением. Отметим, что влияние этого вклада обратно пропорционально ши-

рине линии поглощения, которая составляла 36-44 Э в зависимости от содержания технического углерода.

Вклад в величину добротности, обусловленный активными потерями в образце, в первом приближении можно представить, как:

$$Q_s = \frac{K}{V}, \quad (3.21)$$

где K – некоторый параметр, зависящий в основном от проводимости образца, V – объем образца. Понятно, что величина активных потерь будет зависеть и от скин-эффекта. Из выражений (3.20) и (3.21) следует, что коэффициент, учитывающий влияние изменения добротности Q_u из-за действия активных потерь в образце на амплитуду сигнала поглощения будет равен:

$$\lambda(V) = \frac{Q_u}{Q_0} = \frac{K}{K+Q_0V}, \quad (3.22)$$

Таким образом, из вышеизложенного следует, что регистрируемая интенсивность линии поглощения ЭПР полупроводящего вещества будет пропорциональна следующему выражению:

$$I \sim \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot V \cdot \beta(V) \cdot \lambda(V), \quad (3.23)$$

а удельная, соответственно

$$J \sim \frac{\omega}{2} \chi_r'' \cdot h_0^2 \cdot \beta(V) \cdot \lambda(V), \quad (3.24)$$

Эксперимент проводился на образцах полупроводящего композита, матрицей которого являлся этиленвинилацетат, а наполнителем обеспечивающим электропроводность технический углерод. Объемная плотность образцов зависела от содержания технического углерода и была близка к значению 1 г/см³.

Различные значения удельного сопротивления ρ достигали путем изменением содержания технического углерода в составе композита. Варьирование ρ производилось до и в области перколяции. Образцы имели форму, близкую к кубической. Их масса измерялась с помощью электронных весов, с точностью 3%. По значениям массы и плотности определяли объем образцов. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре PS 100.X при комнатной температуре на частоте 9.4 ГГц. В расчетах значение Q_0 принималось равным 3000.

Значения удельного объемного сопротивления ρ образцов и глубина скин-слоя Δ , рассчитанная по формуле (3.15), а также содержание технического углерода в массовых долях (%), представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Удельное сопротивление и глубина скин-слоя композитов.

Исходные образцы			Насыщенные образцы	
C, %	ρ , Ом·см	Δ , м	ρ , Ом·см	Δ , м
5%	$1.28 \cdot 10^{11}$	73.431	$1.78 \cdot 10^{11}$	219.067
10%	$4.1 \cdot 10^8$	10.385	$1.03 \cdot 10^{11}$	166.642
15%	$2.5 \cdot 10^3$	0.026	$5.61 \cdot 10^{10}$	122.984
25%	68	$4.282 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^5$	0.213
30%	6	$1.272 \cdot 10^{-3}$	134	$6.011 \cdot 10^{-3}$
35%	3	$0.9 \cdot 10^{-3}$	4.8	$1.138 \cdot 10^{-3}$

Так как влияние скин-эффекта главным образом зависит от проводимости образца, для проведения эксперимента из таблицы была выбрана линейка образцов с различным удельным сопротивлением.

Необходимо отметить, что значение g-фактора для всех образцов было примерно равным 2.02. С увеличением содержания технического углерода в составе композита интенсивность линии поглощения возрастала. Изменение спектра ЭПР при увеличении V для образца с $\rho = 6$ Ом·см представлено на рисунке 3.1. Видно, что интенсивность линии поглощения ЭПР с увеличением объема образца возрастает не пропорционально его значению.

Для определения влияния активных потерь в исследуемом образце на значение λ использовался контрольный образец, спектр ЭПР которого был обу-

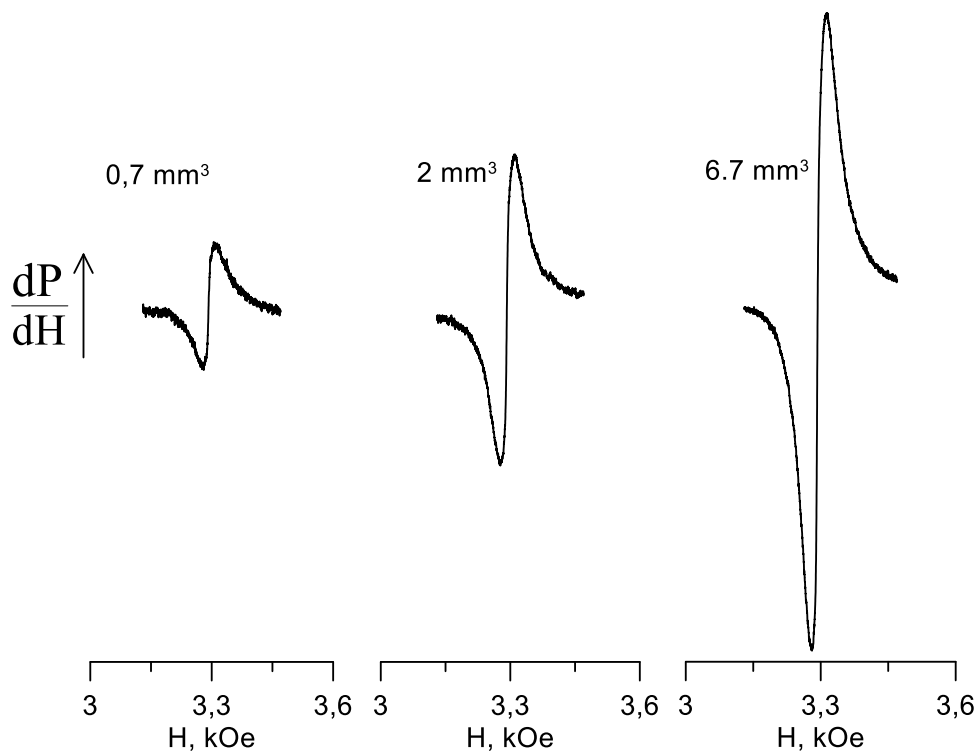


Рис. 3.1. Изменение спектра ЭПР при увеличении объема исходного образца с содержанием 30% ТУ.

словлен ионами Mn^{2+} и имел сверхтонкую структуру. Вместе с контрольным, который был диэлектрическим и имел весьма малый объем, в резонатор поочередно помещались исследуемые образцы с разными значениями объема. Ряд линий сверхтонкой структуры спектра слева и справа от линии поглощения исследуемого образца хорошо разрешались (рисунок 3.2). Это позволяло получить зависимости интенсивности линии поглощения ЭПР контрольного образца I_c от объема исследуемых образцов с различным удельным сопротивлением. Значение $\lambda(V)$ принималось равным отношению I_c , когда в резонаторе вместе с контрольным находился исследуемый образец объемом V , к интенсивности I_{c0} , в отсутствие последнего $\lambda(V) = I_c/I_{c0} = I_c/I_{c0}$. Из рисунка 3.2. видно, что увеличение объема исследуемого образца приводит к уменьшению амплитуды

сигнала контрольного. Это обусловлено возрастанием влияния активных потерь в исследуемом образце на добротность Q_s , а следовательно и на Q_u .

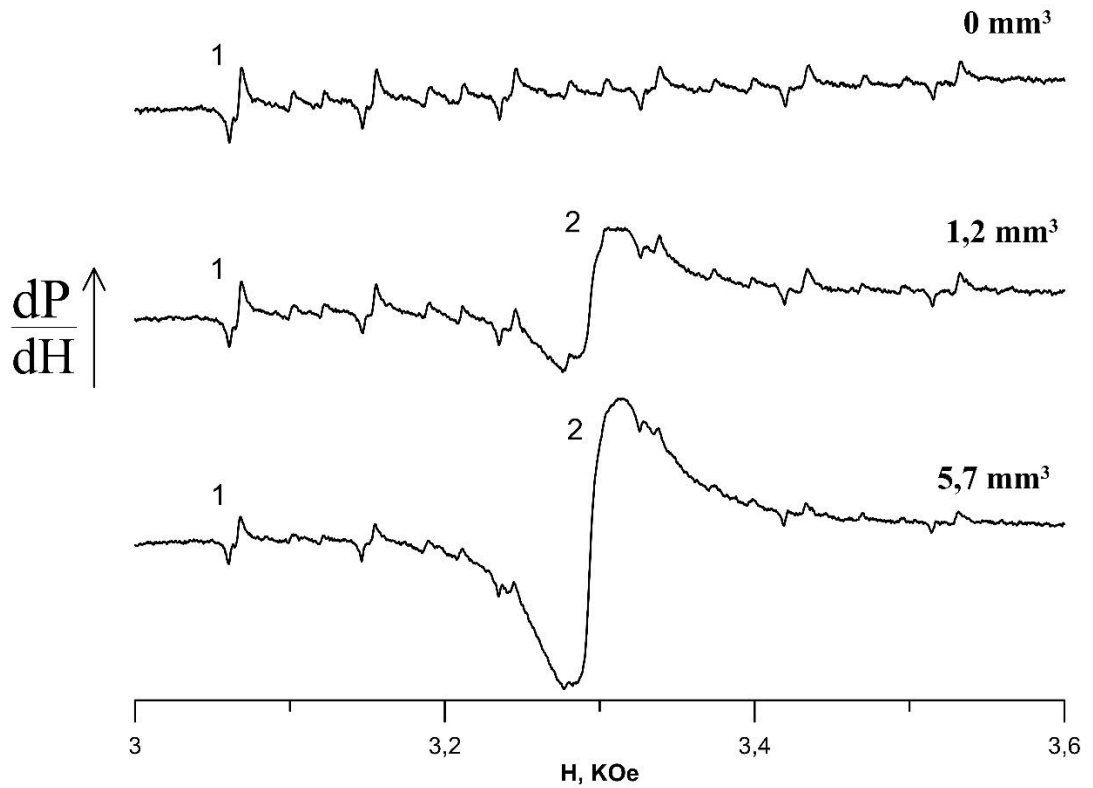


Рис. 3.2. Спектр линий поглощения контрольного (1) и исследуемого исходного с $C = 30\%$ (2) образцов при различных объемах последнего.

На рисунке 3.3 представлены экспериментальные зависимости коэффициента λ от объема исследуемых образцов с разным значением удельного сопротивления. Штриховые линии являются аппроксимацией экспериментальных зависимостей $\lambda(V)$ зависимостью (3.22) при значении параметра K , обеспечивающем наилучшее согласование. По этим значениям строились и расчетные зависимости $J/J_0 = \beta(V)\lambda(V)$.

Из рисунка 3.3 видно, что для исходного образца с концентрацией (C) равной 10%, имеющего большое значение ρ , величина λ практически не зависит от V и остается близкой к единице. С уменьшением ρ влияние активных потерь на добротность системы резонатор-образец Q_u , а следовательно, и на интенсивность линии поглощения становится все более существенным. Заметим, что для

образца с $\rho = 3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, при объеме V , большем чем 4 мм^3 происходил срыв автоматической подстройки на резонансную частоту резонатора с образцом, вследствие чего спектр ЭПР зарегистрировать не удавалось.

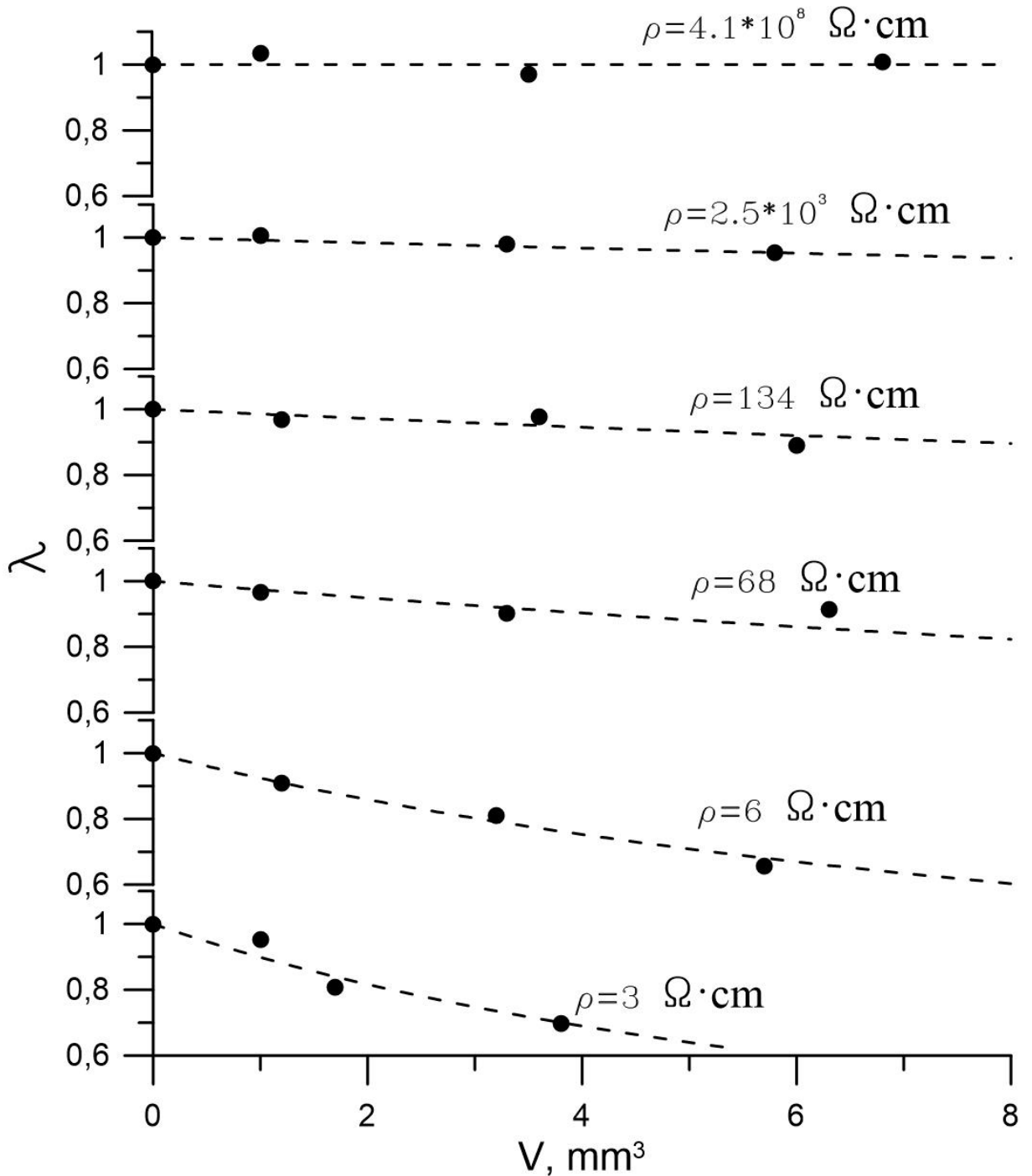


Рис. 3.3. Зависимости относительной интенсивности $I/I_0 = \lambda$ контрольного образца от объема исследуемого. Точки – эксперимент.

На рисунке 3.4.а для образца с $\rho = 6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ приведены экспериментальные зависимости удельной интенсивности от объема и расчетные J/J_0 учитывающие влияние лишь скин-эффекта (кривые 1) и расчетные, учитывающие также и влияние активных потерь (кривые 2). Видно, что учет одновременного влияния скин-эффекта и вклада в изменение добротности Q_u , обусловленного активными потерями в образце приводит к согласованию экспериментальных и расчетных результатов. На рисунке 3.4.б приведена экспериментальная зависимость от объема исследуемого образца, коэффициента λ , учитывающего влияние активных потерь.

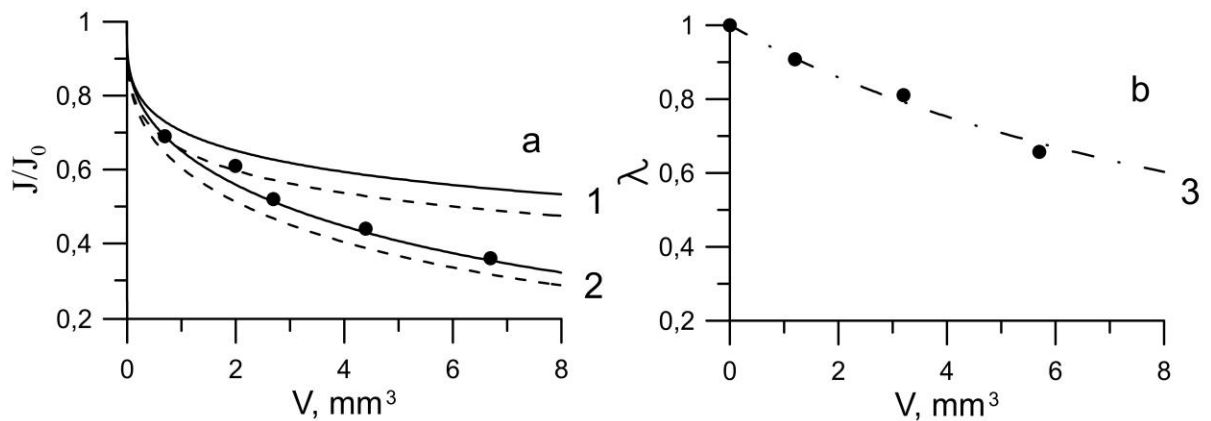


Рис. 3.4. а – зависимость удельной интенсивности линии поглощения от объема исходного образца с $C = 30\%$: точки — эксперимент, кривые (1) и (2) — расчет без учета и с учетом активных потерь соответственно. Сплошная кривая — образец кубической формы, штриховая — шарообразной. б – экспериментальная зависимость $I/I_0 = \lambda$ контрольного образца от V исследуемого.

На рисунке 3.5 приведены экспериментальные и расчетные $J/J_0 = \beta(V)\lambda(V)$ зависимости удельной интенсивности от объема образца для различных значений удельного объемного сопротивления. Расчетные зависимости получали, используя соответствующие значения $\lambda(V)$ (рис. 3.3) и $\beta(V)$, рассчитанные с помощью (3.18) или (3.19). Построение экспериментальных зависимостей производилось следующим образом. Величина удельной интенсивности

для наименьшего измеренного объема образца ставилась в соответствие расчетному значению J/J_0 для такого же объема и, затем, в пересчете на данную величину наносились экспериментальные результаты для других значений V .

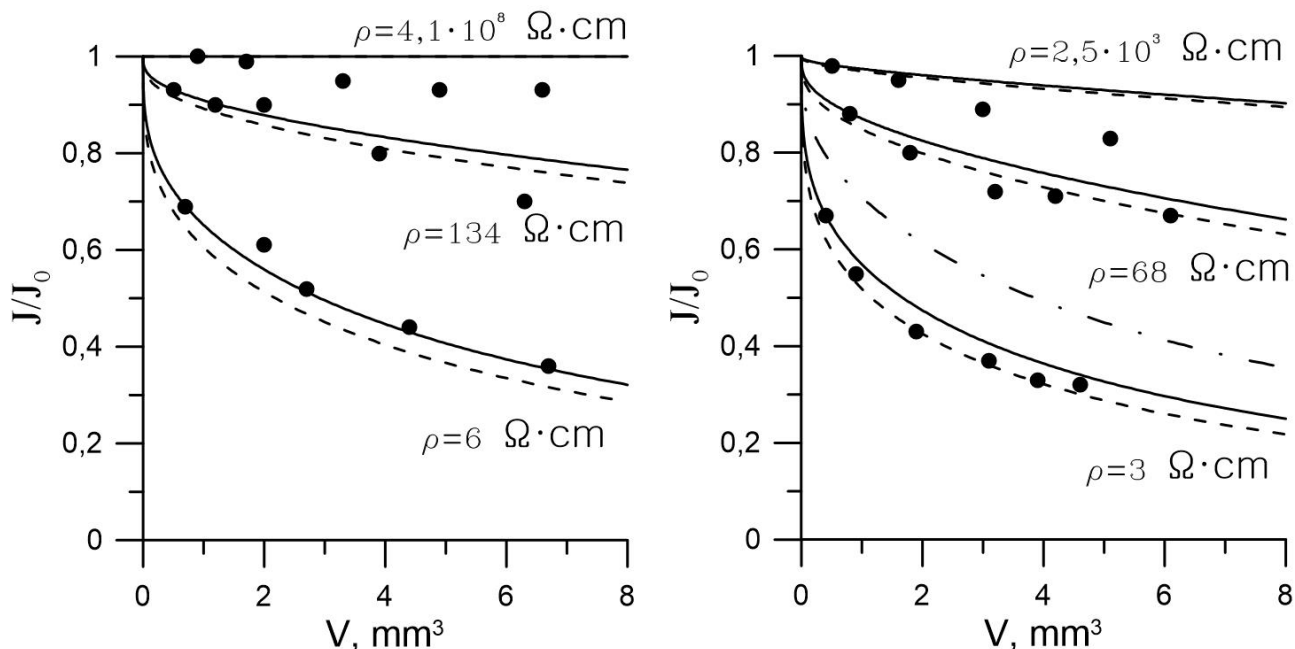


Рис. 3.5. Экспериментальные (точки) и расчетные зависимости удельной интенсивности от объема образца для различных значений ρ . Сплошная кривая – образец кубической формы, штриховая – шарообразной, штрих-пунктирная – расчет для исходного образца с $C = 35\%$ без учета затухания сигнала при обратном прохождении.

Из рисунка 3.5 следует, что если при больших значениях ρ значения удельной интенсивности слабо зависят от объема образца, то с уменьшением ρ , влияние скин-эффекта и изменения добротности системы Q_u , из-за активных потерь становится весьма существенным. Видно, что экспериментальные и расчетные результаты достаточно хорошо согласуются между собой.

Также был проведен расчет $\beta(V)$, не учитывающий затухание сигнала поглощения при обратном прохождении от элемента объема dV на глубине x к поверхности образца. Зависимость удельной интенсивности $J/J_0 = \beta(V)\lambda(V)$ для

образца с $\rho = 3$ Ом·см кубической формы, когда значения $\beta(V)$ рассчитывались как:

$$\beta(V) = \frac{24}{a^3} \int_0^{a/2} e^{-\frac{2(a/2-x)}{\Delta}} x^2 dx, \quad (3.25)$$

представлена на рисунке 3.5 (штрих-пунктирная кривая). Видно, что расчет $\beta(V)$ согласно выражению (3.19), то есть с учетом затухания сигнала поглощения при обратном прохождении, гораздо лучше согласуется с экспериментом.

Некоторое несоответствие расчетных и экспериментальных результатов, наиболее заметно проявляющееся в образцах с малым значением ρ может быть обусловлено дополнительным влиянием на поглощение и отражение микроволнового поля агломератов технического углерода в структуре композита. Такие агломераты обладают заметной электропроводностью в их внутренней области, но не участвуют в образовании цепочек проводимости, а следовательно не влияют на значение ρ . Они начинают оказывать влияние на удельную интенсивность уже при концентрациях 5–10% технического углерода, то есть достаточно далеких от области перколяции при которых удельное сопротивление велико.

3.2 Влияние содержания технического углерода на параметры ЭПР

Известно, что метод ЭПР является весьма чувствительным к электронному состоянию парамагнитных ионов, атомов и молекул. Необходимо отметить, что кроме технического углерода в спектрах ЭПР других ингредиентов (этилвинилацетата и пероксида), используемых при получении исследуемого композита каких-либо линий поглощения не наблюдалось. Поэтому природа парамагнитных центров, обуславливающих линию поглощения в спектре ЭПР исследуемого композитного материала, связана с наличием неспаренных электронов в атомно-молекулярных образованиях частиц технического углерода.

Характер спектра ЭПР зависит от марки технического углерода, в частности от способа его получения, электронного состояния входящих в структуру частиц молекул, их концентрации и температуры.

На рисунке 3.6 представлены спектры ЭПР в образцах с разным содержанием технического углерода ненасыщенных пероксидом.

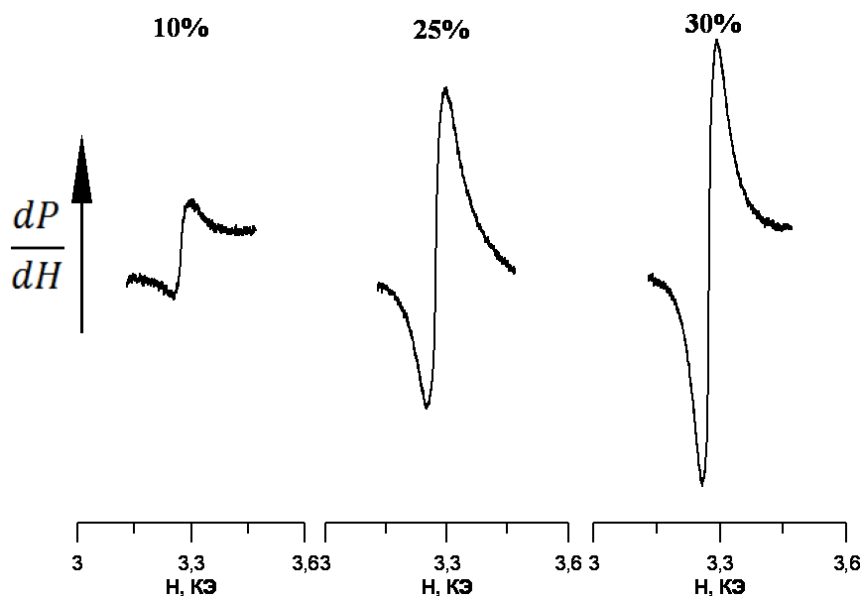


Рис. 3.6. Спектры ЭПР композита с различным содержанием технического углерода.

Содержание ТУ указано в массовых долях (процентах). Видно, что спектр ЭПР состоит из одиночной линии с шириной (расстояние по шкале полей между пиками производной линии поглощения) и формой, близкой к лоренцевой. Как следует из рисунка, с увеличением содержания технического углерода, характер спектра поглощения не претерпевает существенных изменений. В частности, значения резонансного поля, а следовательно и g -фактора ($\sim 2,02$) остаются неизменными. Практически не изменяется и ширина линии ЭПР. В тоже время с увеличением концентрации углерода происходит возрастание интенсивности I линии поглощения и, как следствие, площади под кривой первообразной, которая пропорциональна концентрации парамагнитных центров (неспаренных электронов) N .

На рисунке 3.7 представлены спектры ЭПР композита до и после насыщения дикумилпероксидом.

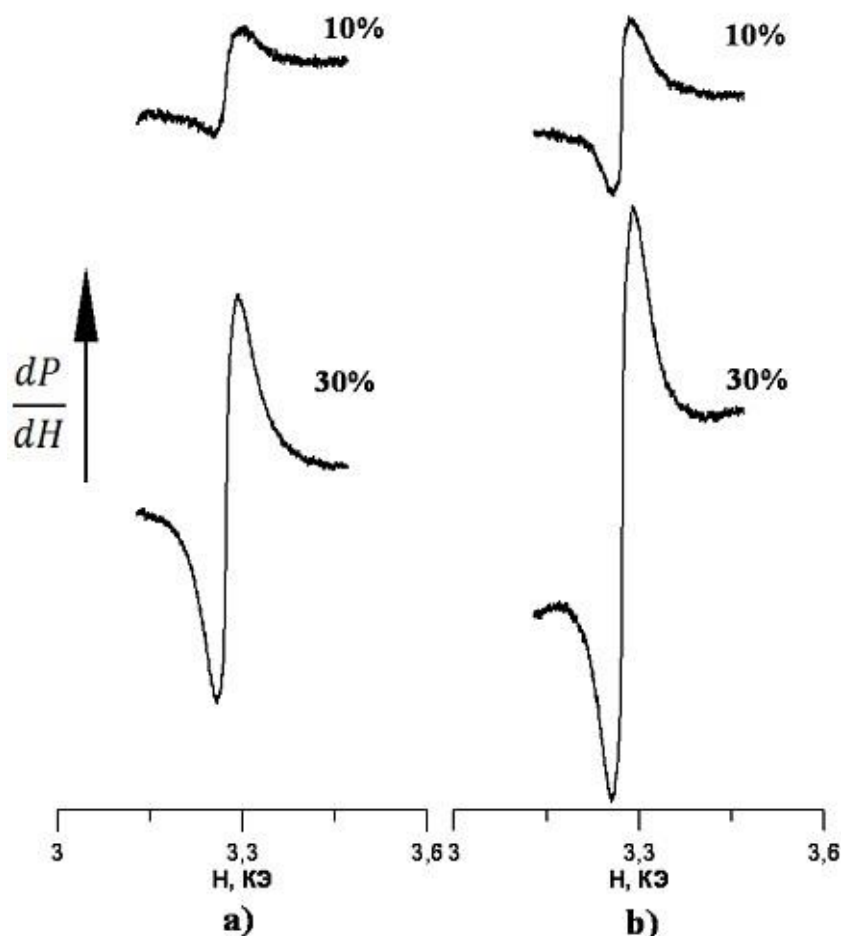


Рис. 3.7. Спектры ЭПР композита с различным содержанием технического углерода: а) и б) - до и после насыщения пероксидом, соответственно.

Из рисунка 3.7 следует, что насыщение пероксидом приводит к существенному (\sim в 1,7 раза) увеличению интенсивности линии поглощения. Данный эффект свидетельствует о возрастании концентрации неспаренных электронов в композите.

Один из механизмов, объясняющих такое возрастание, может состоять в следующем. Внедрение молекул пероксида приводит к изолирующему эффекту, служит дополнительной помехой для прыжкового механизма обмена электронами между частицами ТУ, которые обеспечивают вклад в электропровод-

ность и, по-видимому, одновременно приводит к антипараллельному упорядочению спиновых магнитных моментов пар электронов на близко расположенных частицах технического углерода. Такие пары в отсутствие молекул пероксида не дают вклада в сигнал ЭПР. Присутствие же пероксида приводит к разрушению спиновой корреляции, появлению дополнительных неспаренных электронов и, как следствие, возрастанию сигнала ЭПР. Обнаруженное возрастание амплитуды сигнала ЭПР в результате насыщения углеродосодержащего композита пероксидом коррелирует с происходящим при этом достаточно сильным возрастанием (примерно в 2-5раз, в зависимости от концентрации ТУ) удельного объемного сопротивления. Возрастание ρ приводит к увеличению глубины скин-слоя и, как следствие, к меньшему влиянию скин-эффекта на интенсивность линии спектров ЭПР.

На рисунке 3.8 приведена зависимость удельной интенсивности линии поглощения I от содержания технического углерода. Значения I рассчитывались по амплитуде производной линии поглощения I' и расстоянию по шкале полей между пиками производной ΔH_{pp} .

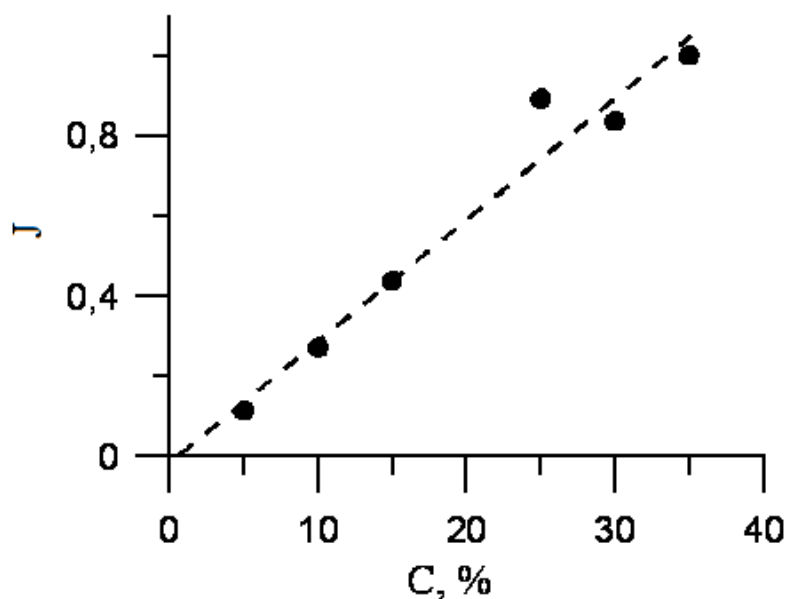


Рис. 3.8. Зависимость интенсивности линии ЭПР от содержания ТУ.

Такой характер зависимости $I(C)$ показывает, что количество парамагнитных центров (неспаренных электронов) линейно возрастает с содержанием технического углерода в составе композита в интервале концентраций от 0 до 25%, но при 30- 35% наблюдается отклонение от линейной зависимости в сторону меньших значений.

Такое поведение зависимости $I(C)$ можно объяснить тем, что начиная с некоторой концентрации, дополнительные частицы ТУ приводят к доминированию процесса образования пар электронов с противоположными спинами, которые одновременно являются мостиками проводимости. Это проявляется, с одной стороны, в уменьшении сигнала ЭПР, с другой, в возрастании электропроводности. Отметим, что при определении интенсивности линии ЭПР учитывалось влияние скин-эффекта, которое для образцов с большой концентрацией ТУ было достаточно существенным.

3.3 Температурные зависимости параметров спектров ЭПР углеродсодержащих полимерных композитов

Одна из задач настоящей работы состояла в проведении исследований по влиянию температуры на параметры электронного парамагнитного резонанса поскольку, как известно, углеродосодержащие полимерные композиты обладают весьма специфическими температурными зависимостями электропроводности и других физических параметров, представляло интерес исследовать влияния температуры на основные параметры ЭПР. В данной работе были исследованы температурные зависимости g -фактора, ширины резонансной линии ΔH_{pp} и интегральной интенсивности (площади под кривой поглощения A). Кроме композитов с разным содержанием ТУ, для сопоставления исследованы также температурные зависимости параметров ЭПР чистого технического углерода С40.

Поскольку образцы с концентрацией ТУ более 15%, то есть вблизи и выше точки перколяции обладали уже достаточно высокой электропроводностью, с целью корректного определения интенсивности линии поглощения производился учет влияния скин-эффекта на величину сигнала ЭПР. При определении интенсивности линии ЭПР учитывали вес образцов, который составлял $1 \div 4$ мг.

Прежде всего, необходимо отметить, что в исследованном интервале температур значение g -фактора во всех образцах, как насыщенных, так и не насыщенных пероксидом, не изменялось. На рисунке 3.9 представлены температурные зависимости нормированных значений ширины линии ΔH_{pp} и площади под кривой поглощения A для образцов ненасыщенных пероксидом с разным содержанием технического углерода, а также для технического углерода С40.

Как следует из рисунка 3.9.а ширина линии поглощения ЭПР композитов на основе этиленвинилацетата, как и чистого ТУ претерпевают небольшие вариации с возрастанием температуры.

Существенно большие изменения наблюдаются на зависимостях амплитуды первообразной и интенсивности A (площади под первообразной) линии поглощения ЭПР. Как следует из рисунка 3.9.б происходит существенная трансформация температурных зависимостей с возрастанием концентрации ТУ в составе композита. Видно, что интенсивность линии ЭПР чистого ТУ уменьшается с ростом температуры. Наблюдаемое уменьшение можно объяснить действием температурного фактора на разность заселенностей нижнего и верхнего энергетических уровней спиновой системы неспаренных электронов во внешнем магнитном поле на величину сигнала ЭПР. Отношение заселенностей уровней определяется множителем Больцмана:

$$e^{\frac{g\mu_B H}{kT}}, \quad (3.26)$$

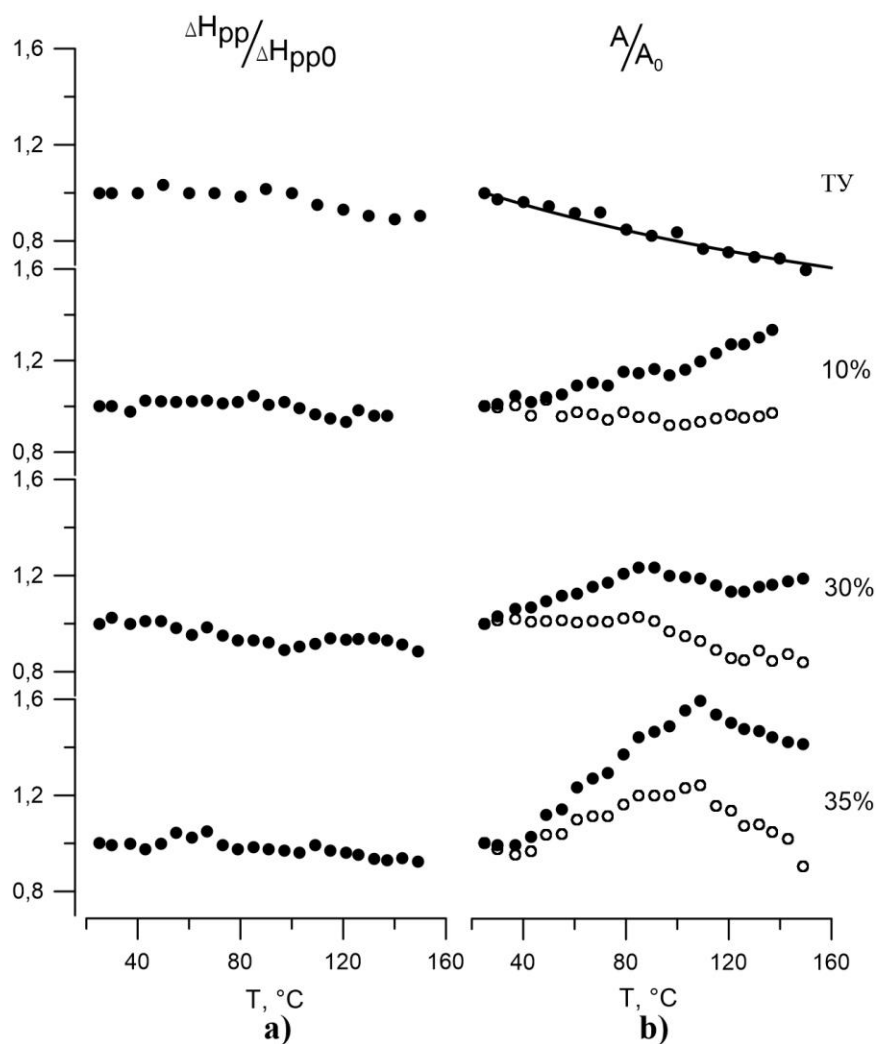


Рис. 3.9. Температурные зависимости нормированных значений ширины линии ΔH_{pp} и площади под кривой поглощения A , выколотые кружки экспериментальные значения, сплошные — экспериментальные значения с учетом действия температурного фактора.

Интегральную интенсивность A линии поглощения ЭПР, которая пропорциональна разность заселенностей ΔN в общем случае можно записать как:

$$A \sim \Delta N = \frac{N}{2} \left(e^{\frac{g\mu_B H}{2kT}} - e^{-\frac{g\mu_B H}{2kT}} \right) = N \sinh \frac{g\mu_B H}{2kT} \simeq N \frac{g\mu_B H}{2kT}, \quad (3.27)$$

где N — концентрация неспаренных электронов, g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора, H — напряженность магнитного поля, K — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

Расчетная зависимость относительных значений $\Delta N(T)/\Delta N(T_0)$, где $T_0=295^\circ\text{K}$, для чистого ТУ в предположении, что $N = \text{const}$ приведена на рисунке 3.9.b в виде сплошной линии. Видно, что имеет место хорошее соответствие между экспериментальной зависимостью $A(T)$ и расчетной $\Delta N(T)$. Из этого можно сделать вывод, что концентрация неспаренных электронов в чистом ТУ в данном интервале температур не изменяется. На этом же рисунке 9. b приведены зависимости $I(T)$ для композитов с содержанием в их составе 10, 30 и 35% ТУ. Зависимости $A(T)$ построены с учетом корректировки на действие температурного фактора – экспериментальное значение $A(T)/A_0$ делилось на величину записанную в виде:

$$\sinh \frac{g\mu_B H}{2KT} / \sinh \frac{g\mu_B H}{2KT_0} \simeq \frac{T_0}{T}, \quad (3.28)$$

Такая процедура позволяет исключить влияние изменения разности заселенностей энергетических уровней, обусловленного температурным фактором на A и получить зависимости концентрации неспаренных электронов от температуры $N(T) \sim A(T)$. Как видно из рисунка 3.9.b, с увеличением содержания ТУ зависимости $A(T)$ существенным образом изменяются. Возрастание интенсивности линии поглощения с увеличением температуры свидетельствует о возрастании N . При содержании в составе композита 10% ТУ возрастание N происходило во всем исследованном интервале температур от 20 до 150 °С. На зависимостях $I(T)$ для композита с содержанием 30% ТУ, видно наличие экстремума при температуре ~ 80 °С. Для композита с 35% при этой же температуре наблюдалась точка перегиба, а экстремум смещался в область ~ 100 °С, после чего происходил заметный спад интенсивности. Видно, что вблизи температуры ~ 80 °С наблюдаются характерные особенности на всех трех зависимостях. Стоит отметить, что при температурах вблизи 80 °С и 100 °С характерные особенности наблюдались и на температурных зависимостях удельного объемного сопротивления (рисунок 3.10).

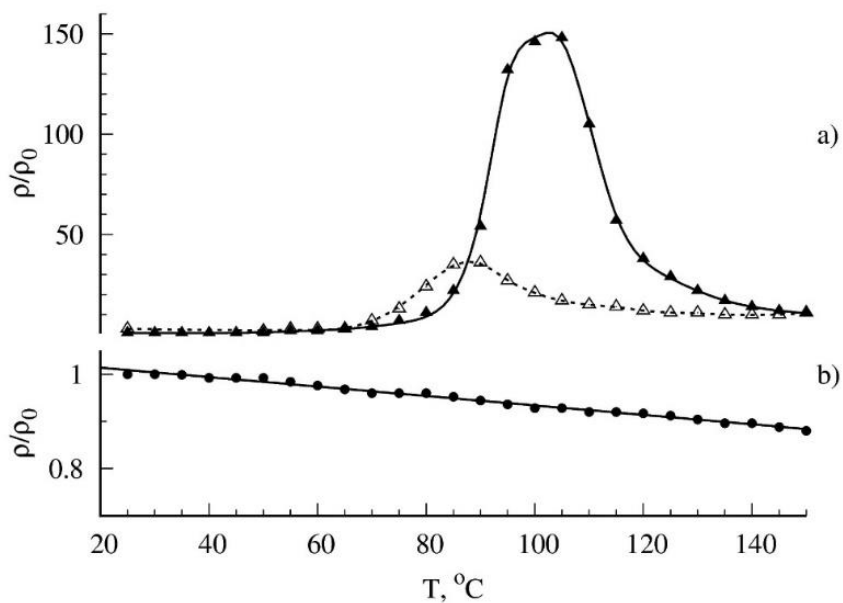


Рис. 3.10. Температурные зависимости относительного удельного сопротивления: а — углеродсодержащего полимерного композита, ненасыщенного пероксидом (\blacktriangle — нагрев, \triangle — охлаждение); б — чистого технического углерода.

Видно, что по сравнению с ТУ, характер температурной зависимости изменяется. На начальных участках во всех образцах происходит возрастание интегральной интенсивности A с увеличением T , что свидетельствует о возрастании N . Это можно объяснить увеличением концентрации неспаренных электронов в результате разрушения корреляции пар электронов с противоположными спинами на близко расположенных частицах ТУ. Разрушение обусловлено возрастанием расстояния между частицами из-за различия коэффициентов температурного расширения ТУ и полимерной матрицы.

Глава 4. Влияние содержания технического углерода на электрофизические характеристики полимерных композитов

4.1 Влияние содержания технического углерода и насыщения пероксидом на фазовый состав и электропроводность полимерного композита

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованиям композитов, особенности фазового состава и его температурной трансформации в композитах с ТУ на основе этиленвинилацетата остаются недостаточно изученными. Важным представляется и исследование влияния насыщения пероксидом, используемым для сшивки матрицы, на фазовый состав и другие характеристики композитов.

На рисунке 4.1 представлены кривые ДСК для исходных образцов с разным содержанием ТУ, а также образцов, насыщенных пероксидом. Отметим, что поскольку при изменении температуры эндо- или экзотермические процессы в исследуемых образцах композита в определяющей степени связаны с изменениями состояния матрицы, кривые на рисунках приведены в пересчете на единицу массы и скорректированы (умножены) по ординате на соответствующий коэффициент $k = 1/(1 - C)$, где C – содержание ТУ. Как следует из полученных результатов, процессы изменения состояния матрицы в исследуемом температурном интервале $20 \div 150$ °С являются обратимыми. Обратимость подтверждается характером обратных (при снижении температуры) кривых ДСК и результатами при повторной регистрации кривых ДСК для тех же образцов рисунок 4.2 и рисунок 4.9. Кроме процессов стеклования имеют место процессы плавления при возрастании температуры и, соответственно, кристаллизации при ее уменьшении. Два ярко выраженных пика на кривых для композита, ненасыщенного пероксидом, свидетельствуют о полиморфизме кристаллической структуры полимерной матрицы – наличии двух кристаллических фаз: – «1» и более высокотемпературной – «2». Видно, что доля фазы «2», ко-

торая пропорциональна площади соответствующего пика, практически линейно возрастает с содержанием ТУ.

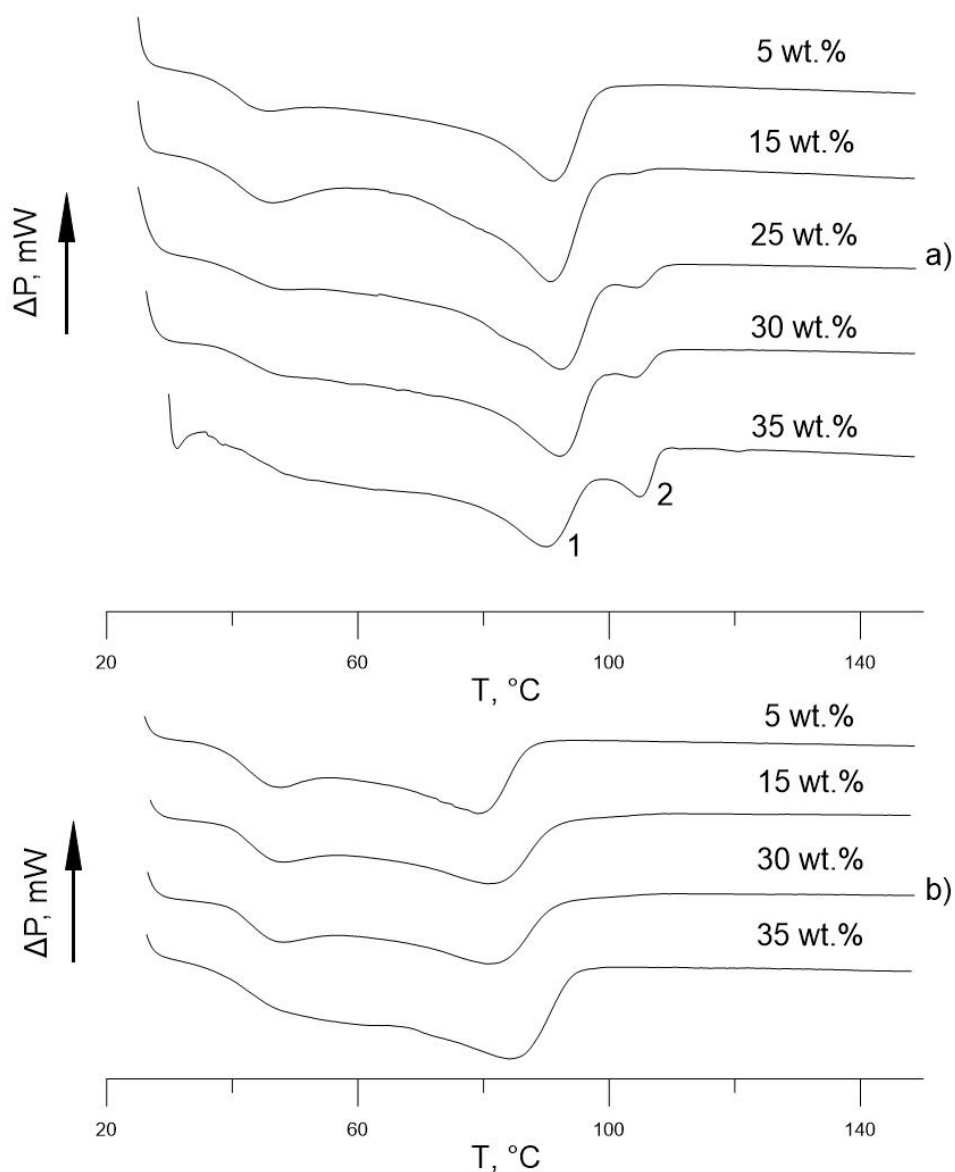


Рис. 4.1. Кривые ДСК для образцов с различным содержанием ТУ: а – исходных, б – насыщенных пероксидом.

Если в образце с 5% содержанием ТУ пик, соответствующей фазе «2» практически не наблюдается, то при дальнейшем увеличении содержания ТУ он становится все более заметным. Видно также, что температура плавления этой фазы возрастает с увеличением C . Такая ярко выраженная зависимость доли полимерной кристаллической фазы «2» от содержания ТУ позволяет сделать

вывод о том, что ее формирование инициировано частицами технического углерода или агломератами таких частиц. То есть, последние являются центрами образования кристаллических фрагментов, образуемых макромолекулами матрицы, подобно тому, как на углеродных нанотрубках образуется определенная упорядоченная структура (в виде полимерных «нанобусинок»), которая обнаружена в работе [162]. Специфика межфазного взаимодействия макромолекул матрицы с частицами ТУ приводит к формированию дополнительной кристаллической фазы с некоторыми особенностями структуры, что предопределяет и более высокое значение температуры ее плавления.

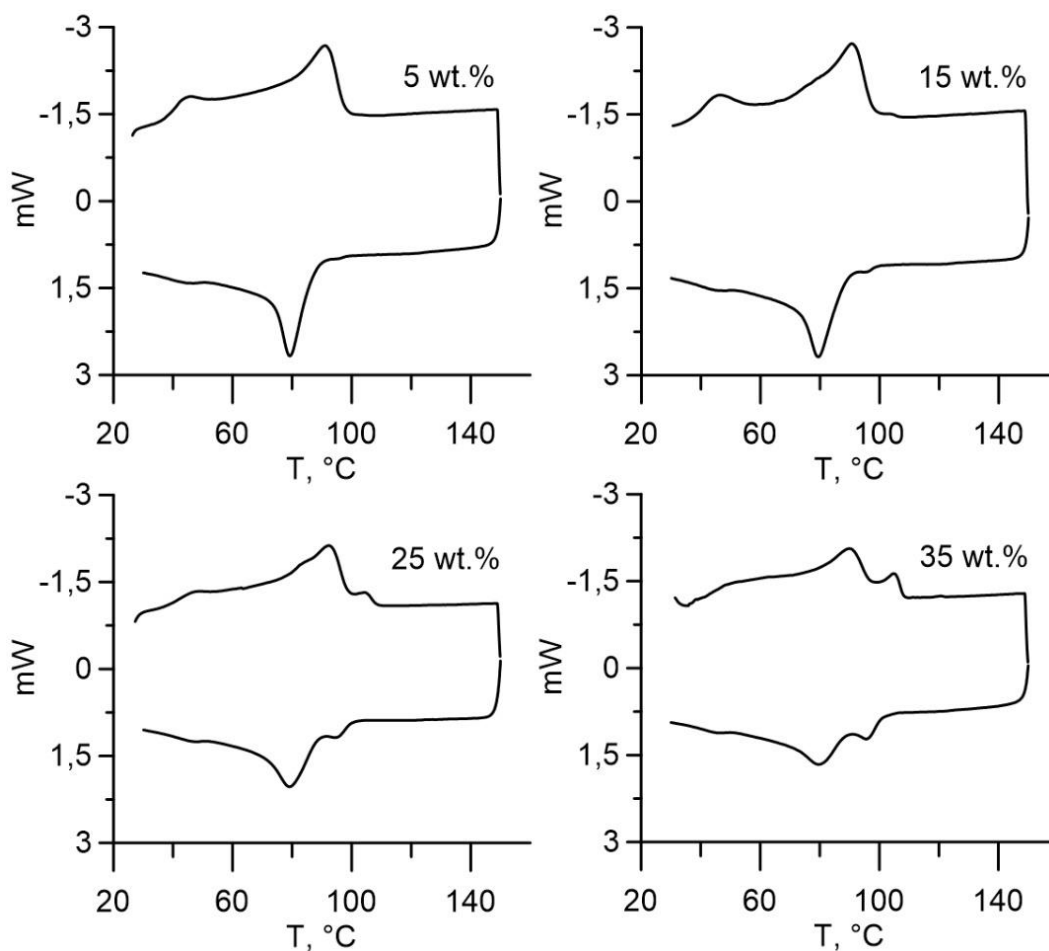


Рис. 4.2. Прямые и обратные кривые ДСК для исходных образцов.

Кривые ДСК для образцов композита, насыщенного пероксидом, имеют существенно отличный характер, имея один пик и свидетельствуя тем самым о

наличии в таких образцах лишь одной кристаллической фазы, причем с температурой плавления, несколько меньшей (примерно на 8 °С) по сравнению с соответствующей температурой для доминирующей фазы композита, насыщенного пероксидом. Отсутствие второй кристаллической фазы в композите, насыщенном пероксидом, можно объяснить тем, что присутствие пероксида блокирует межфазное взаимодействие макромолекул матрицы с частицами технического углерода, и кроме того, сшивка макромолекул, обусловленная пероксидом, подавляет кристаллизацию, инициируемую частицами технического углерода. В таком композите, в одной группе макромолекул присутствие пероксида приводит к сшивке, которая может происходить при температурах, начиная с комнатной, в другой части, по видимому, наоборот, пероксид ослабляет связь между макромолекулами, что приводит к вышеотмеченному снижению температуры плавления кристаллической фазы.

Вышеприведенные выводы подтверждаются, также и результатами рентгеноструктурного анализа. На рисунке 4.3 представлены рентгенограммы для исходного образца и образца, насыщенного пероксидом, в которых содержание ТУ составляло 30 wt. %.

Видно, что рентгенограмма композита без пероксида состоит из двух дифракционных максимумов и «галло», рентгенограмма композита, насыщенного пероксидом лишь из одного максимума, «галло», а также пика с очень малой интенсивностью. Из вида дифракционной картины следует, что структура образца состоит из совокупности молекул, часть которых находится в разупорядоченном, а часть в упорядоченном (кристаллическом) состоянии. Степень кристалличности (K), оцененная по отношению $S_{cryst} / (S_{am} + S_{cryst})$, где S_{am} и S_{cryst} площади «галло» и дифракционных максимумов от «кристаллической» части, соответственно, указывает на явную зависимость K от насыщения образца пероксидом. Значение этого параметра составляет 0,48 для исходного образца и 0,28 для образца, насыщенного пероксидом. Из рисунков 4.1 и 4.3 видно, что характер рентгенограмм коррелируют с соответствующими кривыми ДСК и

подтверждает вывод о том, что в композите без пероксида имеются две кристаллические фазы.

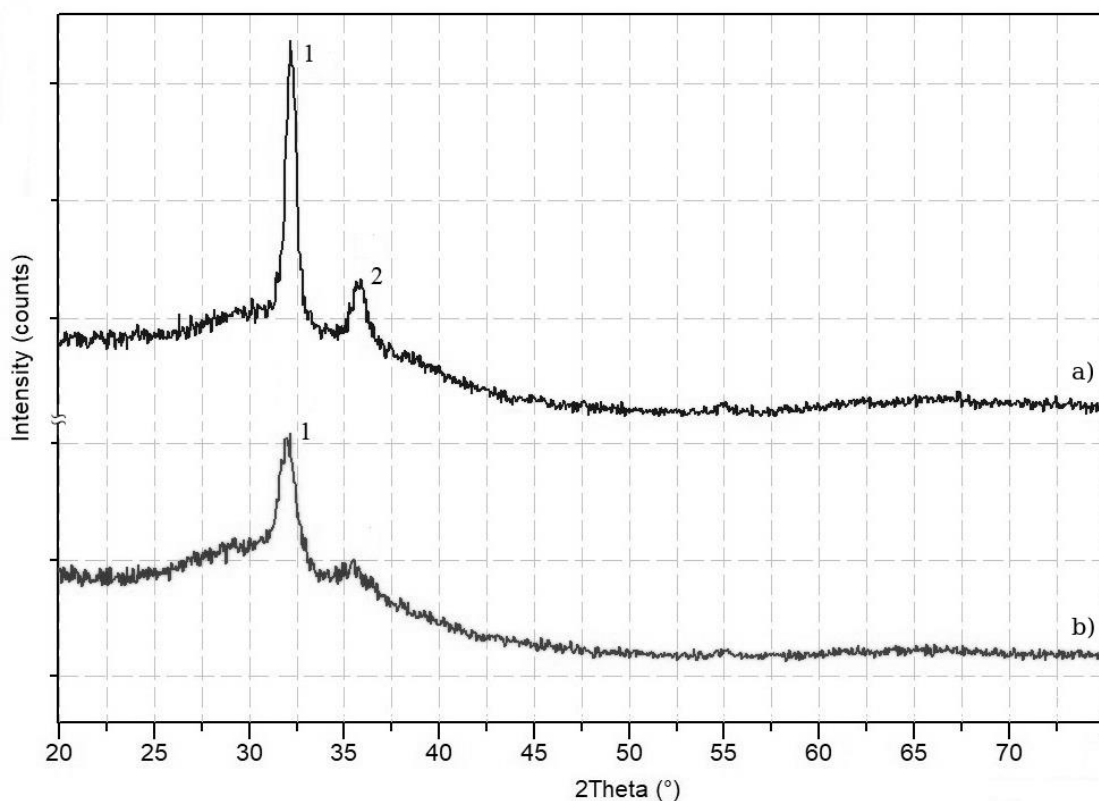


Рис. 4.3. Рентгенограммы образцов композита с содержанием ТУ, равным 30 wt.%: а – исходного, б – насыщенного пероксидом.

Также было исследовано влияние насыщения пероксидом на электропроводность композита. Как следует из полученных результатов, представленных на рисунке 4.4, величина изменения удельного сопротивления, обусловленная присутствием пероксида, весьма существенным образом зависит от содержания технического углерода. Видно, что наибольший эффект изменения удельного сопротивления, обусловленный присутствием пероксида проявляется при концентрациях ТУ, соответствующих области перколяции. Это можно объяснить следующим; при малых концентрациях расстояние между частицами ТУ достаточно велико и вклад в проводимость, обусловленный прыжковым механизмом и туннелированием весьма мал. Поэтому наличие или отсутствие пероксида слабо влияет на удельное сопротивление. При концентрациях технического уг-

лерода, соответствующих области перколяции, прыжковый механизм и механизм, обусловленный туннелированием, начинают вносить все больший вклад в проводимость. Присутствие же молекул пероксида оказывает блокирующее действие на эти механизмы.

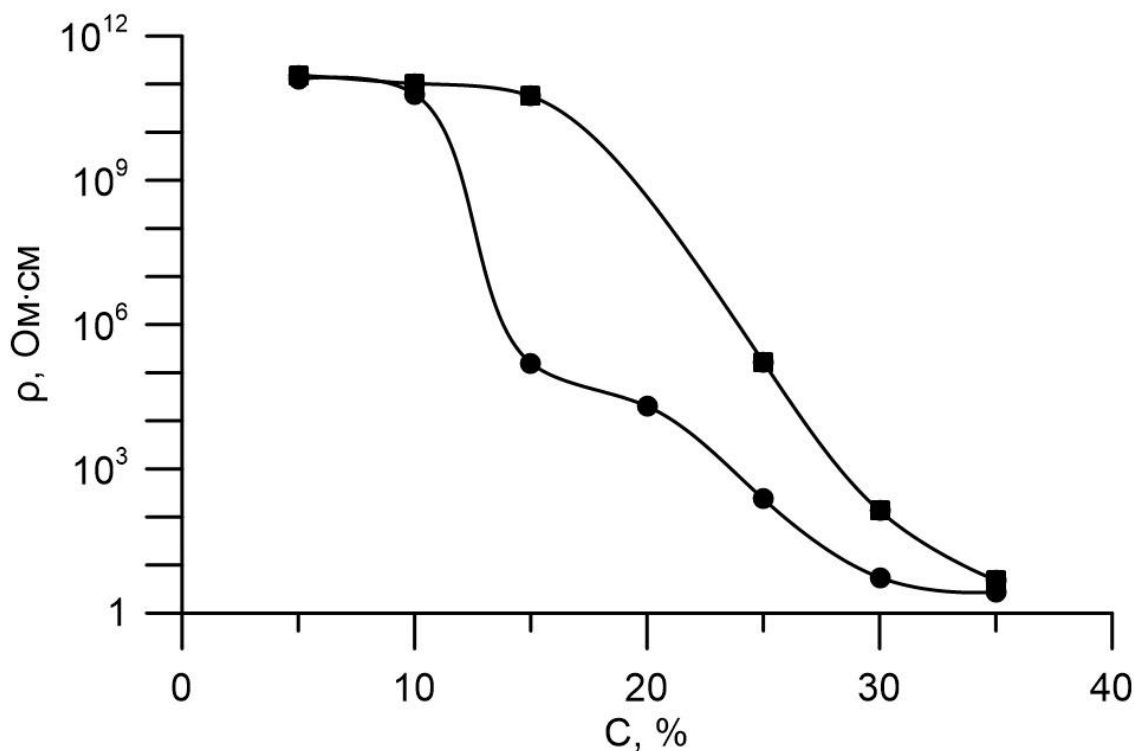


Рис. 4.4. Зависимости удельного сопротивления композита от содержания ТУ. Кружки – исходные образцы, квадраты – образцы, насыщенные пероксидом.

С дальнейшим увеличением концентрации ТУ в области перколяции, все больший вклад в проводимость начинают вносить цепочки (или пространственная сетка) непосредственно контактирующих между собой частиц технического углерода, на проводящие свойства которых присутствие пероксида оказывает существенно меньшее влияние. При больших ($C \geq 30\%$) концентрациях ТУ этот вклад в проводимость становится доминирующим. В этом случае присутствие пероксида может нарушать непосредственный контакт между некоторыми частицами, приводя тем самым к возрастанию ρ , но уже в значительно

меньшей степени, чем при концентрациях, соответствующих области перколяции.

4.2 Влияние содержания технического углерода на вольт-амперные характеристики полимерных композитов

В работе также было исследовано влияние содержания технического углерода на вольт-амперные характеристики полимерных композитов на основе матрицы из этиленвинилацетата.

Регистрацию ВАХ проводили при комнатной температуре. В образцах с концентрацией $C = 5 \div 15\%$ ТУ, обладающих большим сопротивлением регистрацию ВАХ проводили с помощью прибора Megger MIT1025. Для исключения нагрева образцов, обладающих невысоким ρ , применялось напряжение в форме прямоугольных импульсов. Для этого использовался высоковольтный электронный ключ. Зависимости $I(U)$ регистрировали как при плавном увеличении напряжения (прямая зависимость), так и при его уменьшении (обратная). Кроме того, производили многократное, до четырех циклов, приложение электрического поля. По измеренным значениям U и I рассчитывались зависимости плотности тока j от напряженности поля E .

На рисунке 4.5 представлены зависимости $j(E)$ для композитов с содержанием ТУ 5, 15 и 30 %. Видно, что вольт-амперные характеристики претерпевают существенную трансформацию с увеличением содержания ТУ в составе композита. При малой концентрации ТУ ($C = 5\%$) прямая и обратная зависимости $j(E)$ во всем исследованном диапазоне E имеют линейный характер и практически совпадают между собой. При повторном приложении поля зависимость $j(E)$ совпадала с первоначальной. Плотность тока при этом имела порядок 10^{-5} А/м². При увеличении концентрации ТУ до $C = 15\%$, что соответствует области перколяции, характер зависимости $j(E)$ приобретает существенно иной характер (рис. 4.5.b.). Видно, что начиная с некоторого значения E , зависимость $j(E)$ рез-

ко возрастает. При последующем приложении электрического поля происходило небольшое изменение зависимости $j(E)$, но затем, в третьем и четвертом циклах, наблюдалась стабилизация ВАХ, прямые и обратные зависимости совпадали между собой.

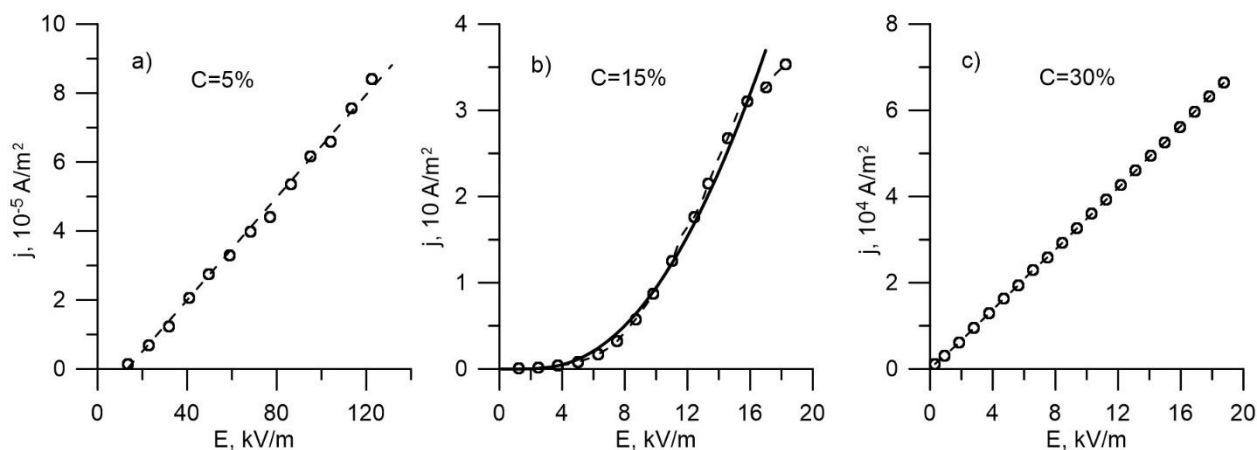


Рис. 4.5. Экспериментальные зависимости $j(E)$ в композитах с различным содержанием ТУ, сплошная линия – расчет.

Увеличение содержания ТУ до $C = 25\%$ и выше приводило к резкому возрастанию проводимости и, как следствие, сильно изменяло характер зависимости $j(E)$. Как видно из рис. 4.5.с, для композитов с $C = 30\%$ ВАХ являются линейными, плотность тока имеет порядок $\sim 10^4$ А/м². Отметим, что вышеописанное поведение зависимостей $j(E)$, для разных C , воспроизводилось на нескольких партиях композитов, изготовленных в разное время.

Ярко выраженная нелинейность ВАХ композитов с $C = 15\%$, а именно, резкое возрастание проводимости с увеличением электрического поля обусловлено тем, что при такой концентрации ТУ расстояние между частицами становится достаточным для того чтобы при определенных значениях E начинал давать заметный вклад в проводимость механизм, обусловленной полевой (автоэлектронной) эмиссией.

Как следует из модели Фаулера-Нордгейма, описывающей электропроводность, обусловленную полевой эмиссией, зависимость плотности тока j от E можно выразить как:

$$j = A \cdot \frac{E^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-\frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}}{E}\right), \quad (4.1)$$

где A и B – константы, а φ – работа выхода электрона. Отметим, что локальное электрическое поле E_L , действующее между частицами, может иметь гораздо большее значение по сравнению с приложенным $E = U/L$, где L – расстояние между электродами. E_L можно выразить как $E_L = \beta E$, β – фактор усиления поля, зависящий как от морфологии поверхности частиц, так и от расстояния между ними, а следовательно возрастающий с увеличением C .

Расчетная зависимость $j(E)$ для образца с $C = 15\%$ представлена на рисунке 4.5 в виде сплошной линии. Видно, что экспериментальная зависимость $j(E)$, хорошо согласуется с расчетной при соответствующих значениях A и B . На рисунке 4.6 представлены экспериментальные зависимости $j(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма ($\ln(j/E^2) = f(1/E)$). Видно, что зависимость состоит из двух участков. Наклонный участок зависимости с хорошей точностью описываемой выражением (4.1).

В модели полевой эмиссии Фаулера-Нордгейма анод находится вне области прикатодного потенциального барьера имеющего треугольную форму, обусловленную действием электрического поля и «скругленную» полем «зеркального» изображения $U(z) = U_0 - eEz - e^2/4z$, где e – заряд электрона, z – расстояние от поверхности. Легко показать, что высота и ширина этого барьера уменьшаются с увеличением E . Поэтому, можно предположить, что возникновение излома на зависимости $\ln(j/E^2) = f(1/E)$ (рисунок 4.6) и переход к наклонному прямолинейному участку происходит при том значении поля E , при котором ширина потенциального барьера на уровне энергии Ферми становится равной

расстоянию между частицами ТУ. При дальнейшем увеличении E , соседняя частица оказывается уже вне области потенциального барьера и зависимость $j(E)$ начинает соответствовать выражению Фаулера-Нордгейма для полевой эмиссии. При меньших полях зависимость $j(E)$ имеет иной характер.

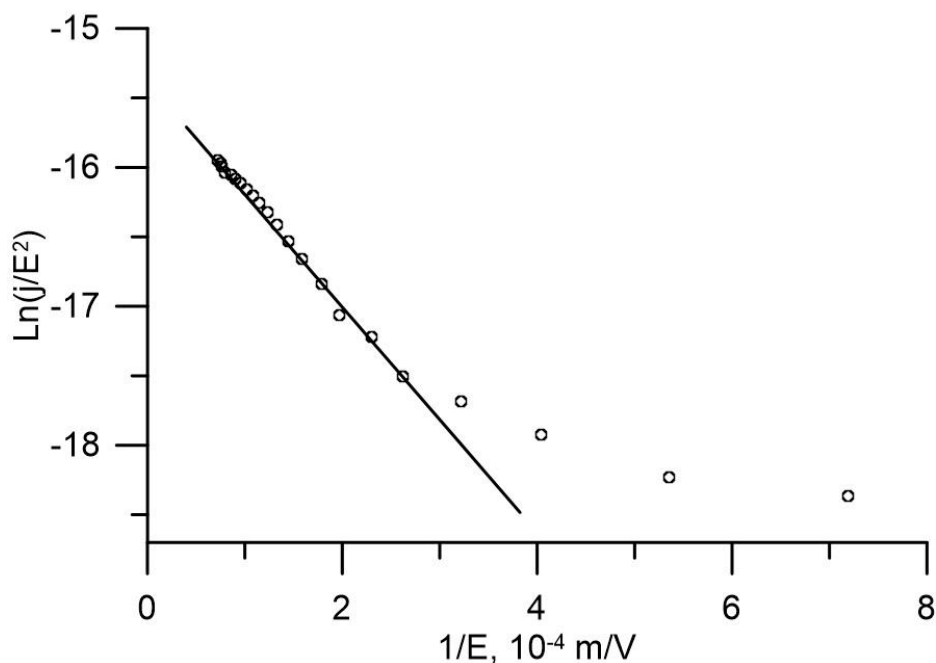


Рис. 4.6. Экспериментальная зависимость $j(E)$ в координатах Фаулера-Нордгейма для композита с содержанием 15% ТУ, сплошная линия – расчет.

При концентрациях $C = 25\%$ и выше, доминирующим вкладом в проводимость становится омический механизм, обусловленный проводящими цепочками непосредственно контактирующих частиц ТУ и их агломератов. Плотность тока для таких композитов на несколько порядков больше чем для композита с $C = 15\%$. На этом фоне вклад механизма, обусловленного полевой эмиссией становится практически незаметным. Как результат – прямые и обратные ВАХ композитов с $C \geq 25\%$ являются линейными и совпадают между собой.

4.3 Влияние содержания технического углерода и насыщения пероксидом на температурные зависимости электропроводности полимерного композита

Одной из важных задач является исследование факторов, влияющих на температурную зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ и ее стабильность при многократном повышении и понижении температуры (термоциклировании). Это имеет особую важность для разнообразных применений таких композитов, в частности, в качестве саморегулирующихся нагревательных элементов и их функционирования. Полимерные электропроводящие композиты чаще всего обладают ярко выраженной температурной зависимостью удельного сопротивления, демонстрируя при этом как его уменьшение с ростом температуры ОТКС, так и возрастание значений этого параметра ПТКС. ТКС при этом определяется как:

$$\beta = \frac{1}{\rho_{20}} \frac{d\rho}{dT}, \quad (4.2)$$

где ρ_{20} – удельное сопротивление при $T = 20$ °С. В зависимости от фазового состава полимерной матрицы, характер температурных зависимостей сопротивления может принципиально различаться. Так некристаллические полимерные композиты имеют или ПТКС или ОТКС в зависимости от природы полимера и наполнителя, тогда как композит с кристаллической полимерной фазой может иметь на разных участках температурной зависимости $\rho(T)$ как ПТКС, так и ОТКС [163]. Также наблюдается неоднозначное поведение значений удельного сопротивления при комнатной температуре ρ_{20} после термообработки, то есть его снижение или возрастание в результате циклов нагрева и охлаждения.

Часто траектория зависимости $\rho(T)$ при охлаждении не следует траектории при нагреве и наблюдается гистерезис [164, 165]. Гистерезис электрических свойств обнаружен в композитах на основе полиэтилена с ТУ [166], фторопла-

стового лака с углеродными многостенными нанотрубками [167], полиэтилена с диоксидом ванадия [168]. В тоже время гистерезис зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ практически отсутствовал в композитах на основе эпоксидной матрицы с ТУ [169].

На рисунке 4.7 приведены зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ для трех циклов нагревание-охлаждение исходных образцов композита, содержащих 15, 25, 30 и 35% технического углерода. Как следует из полученных данных, при увеличении температуры от 20 °С удельное сопротивление во всех образцах возрастает, при этом возрастает и температурный коэффициент сопротивления. В первом цикле нагревания образца с $C = 15\%$ ТУ (рисунок 4.7.а) резкий рост удельного сопротивления начинается при температуре ~ 72 °С и достигает максимума при $T = 86$ °С. Возрастание относительного значения $\rho(T)/\rho_{20}$ при этом составляет $\sim 1.6 \cdot 10^5$.

Затем происходит резкое уменьшение ρ с температурой, ОТКС при этом имеет значение, большее, чем ПТКС на участке возрастания $\rho(T)$. Обратная (при уменьшении температуры) зависимость $\rho(T)$ имеет вид, похожий на кривую при нагревании, но максимум $\rho(T)_{max}$ при этом имеет меньшее значение и наблюдается уже при $T = 74$ °С, то есть происходит его смещение в область меньших температур примерно на 10 °С. Как видно из рисунка, во втором цикле нагревание-охлаждение данного образца, существенной качественной трансформации зависимости $\rho(T)$ не наблюдается, но происходит сильное, до $\sim 8 \cdot 10^5$, возрастание максимума на зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$. Из рисунка 4.7.а видно наличие некоторой нерегулярности на участке снижения $\rho(T)$, особенно проявляющейся в процессе второго и последующих циклов нагревания. Как следует из соответствующей кривой ДСК, положение этой нерегулярности соответствует точке плавления основной полимерной кристаллической фазы. Из полученных данных следует, что второй и последующие циклы нагревания-охлаждения приводят к существенно меньшей трансформации температурной зависимости $\rho(T)$.

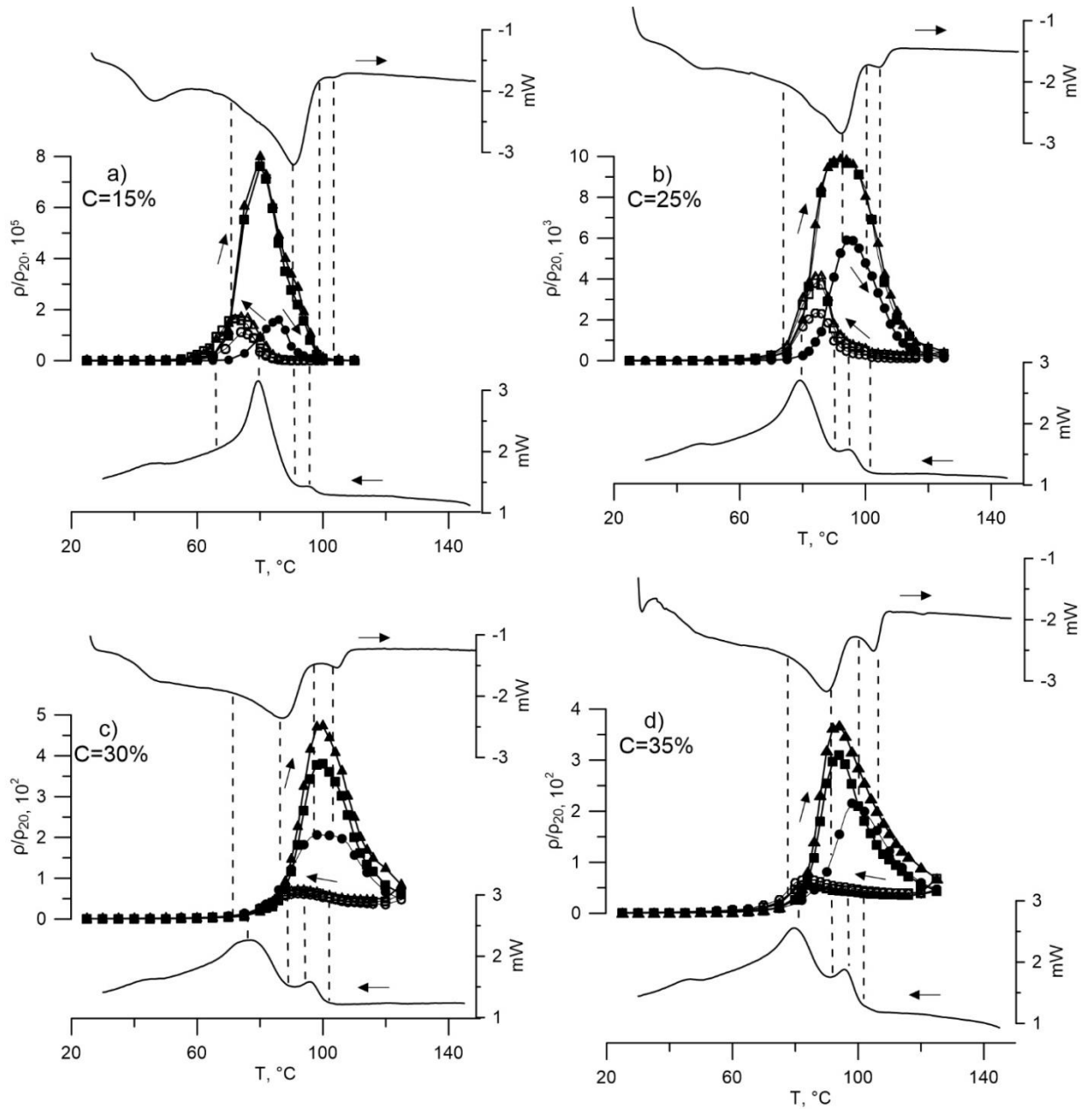


Рис. 4.7. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ исходного композита при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки – первый цикл, квадраты – второй, треугольники третий. Вверху и внизу – кривые ДСК.

С увеличением содержания ТУ в составе композита происходит значительное уменьшение величины максимальных относительных значений $\rho(T)/\rho_{20}$ (рисунок 4.6.b,c,d). Для образцов с $C = 30$ и 35% ТУ нерегулярность, наблюдающаяся на участке снижения прямой зависимости $\rho(T)$, обусловлена действием

уже другого фактора, а именно, происходящим при несколько более высокой температуре плавлением не основной (доминирующей), а дополнительной полимерной кристаллической фазы, возникновение которой инициировано частицами технического углерода.

В таблице 4.1 представлены значения удельного сопротивления при комнатной температуре, величина относительных изменений ρ_{max}/ρ_{20} , а также значения ПТКС и ОТКС.

Из рисунка 4.7 и таблицы 4.1 видно, что с ростом C происходит резкое уменьшение относительных изменений ρ_{max}/ρ_{20} . Также резко уменьшается величина температурного коэффициента сопротивления β , 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.

Таблица 4.1

Параметры образцов композитов.

C, %	Исходные образцы				Образцы насыщенные пероксидом		
	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	ρ_{max}/ρ_{20}	ПТКС	ОТКС	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	ρ_{max}/ρ_{20}	ПТКС
15	$1.6 \cdot 10^5$	$1.66 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^4$	$5.6 \cdot 10^{10}$	-	-
25	68.5	$5.9 \cdot 10^3$	853	435	$1.7 \cdot 10^5$	646	121
30	6.3	492	59	28	134	80.2	5.6
35	3.4	216	18	10.5	4.8	31.2	2.1

Из таблицы также следует, что для образца с $C = 15\%$ ОТКС примерно 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. Также видно, что имеет место гистерезис зависимостей $\rho(T)$.

На рисунке 4.8 представлены температурные зависимости относительных значений удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ для трех циклов нагревания-охлаждения композитов, содержащих 25, 30 и 35% ТУ, которые были насыщены пероксидом. Необходимо отметить, что резкое увеличение удельного сопротивления в результате насыщения образцов с $C = 15\%$ ТУ не позволило произвести с достаточной точностью регистрацию температурной зависимости $\rho(T)$. Из представленных результатов видно, что характер температурной зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ таких композитов существенно отличается от исходных, ненасыщенных пероксидом.

В первом и последующих циклах нагревания, начиная с ~ 64 °С, наблюдается резкое возрастание ρ . Как следует из кривых ДСК, при данной температуре начинается процесс плавления полимерной кристаллической фазы. Окончание процесса плавления ($T \approx 95$ °С) соответствует точке излома на первоначальной зависимости $\rho(T)$, температурный коэффициент сопротивления при этом остается положительным, но несколько меньшим по значению. Дальнейшее возрастание ρ происходит вплоть до 150 °С, его относительное значение $\rho(T)/\rho_{20}$ для образца с $C = 35\%$ увеличивается при этом примерно в 90 раз.

Обратная зависимость $\rho(T)$, регистрируемая при снижении температуры, имеет существенно иной характер. Вначале происходит уменьшение удельного сопротивления, а затем, с температуры ~ 102 °С, его возрастание. При некоторой температуре (в интервале 74÷85 °С), значение которой зависит от C , наблюдается локальный максимум, а затем происходит резкий спад $\rho(T)$. Видно, что температура, соответствующая этому максимуму, совпадает с температурой начала процесса кристаллизации на обратной кривой ДСК.

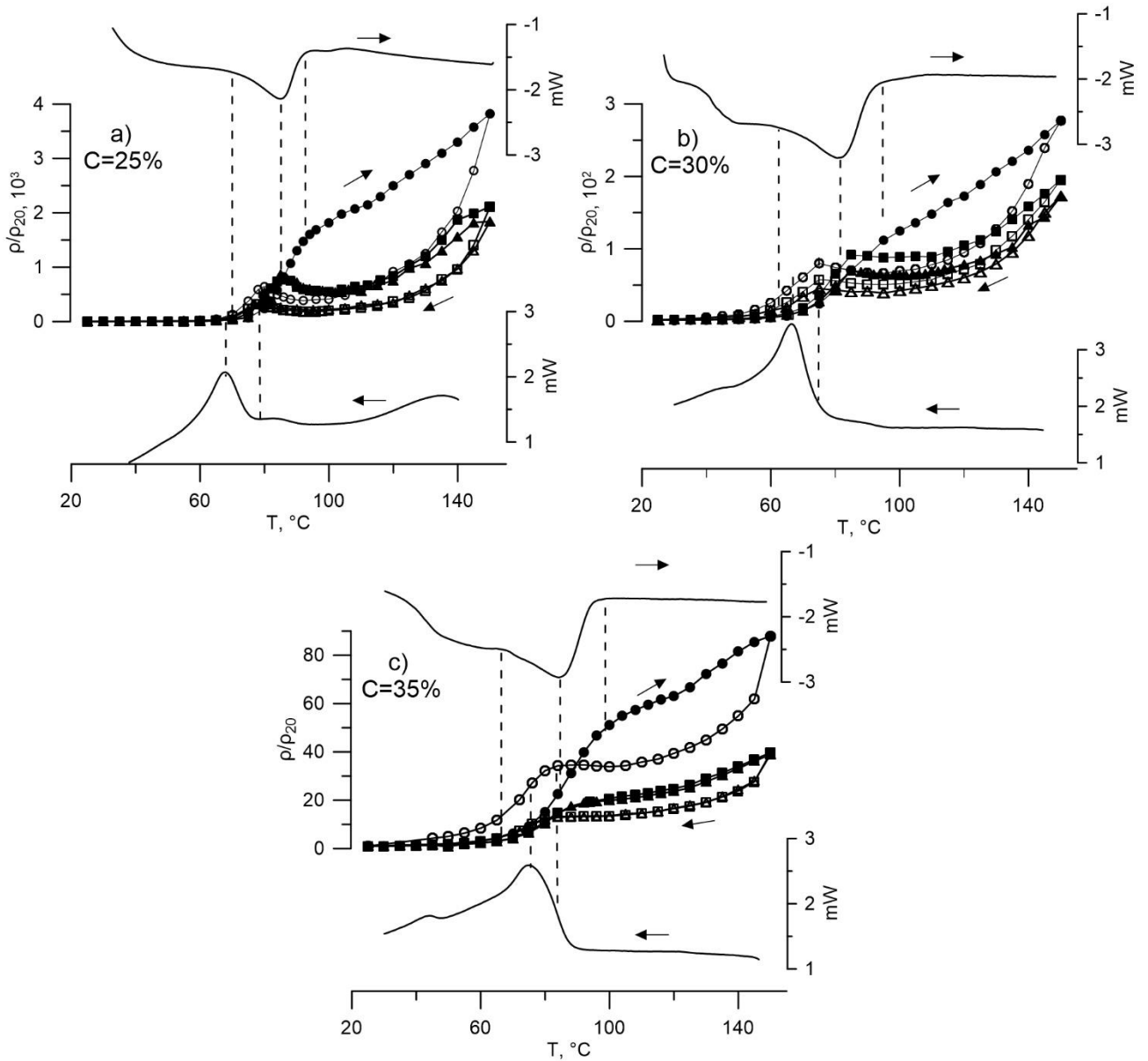


Рис. 4.8. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)/\rho_{20}$ композита, насыщенного пероксидом, при нагревании (темные символы) и охлаждении (светлые символы). Кружки – первый цикл, квадраты – второй, треугольники – третий. Вверху и внизу – кривые ДСК.

Во втором цикле нагревания прямая зависимость $\rho(T)$ для всех образцов принципиально отличается от зависимости $\rho(T)$ для первого цикла и имеет уже N-образный вид, похожий на зависимость $\rho(T)$, регистрируемую в процессе охлаждения в первом цикле. При этом также наблюдается локальный максимум и ТКС дважды меняет знак. Видно, что величина этого максимума уменьшается

с увеличением содержания ТУ, в образце с $C = 35\%$ ТУ экстремум исчезает и на обратных зависимостях $\rho(T)$ возникает участок с близким к нулю значением ТКС. В третьем и последующих циклах нагревания-охлаждения, изменение характера прямых и обратных зависимостей $\rho(T)$ было существенно меньшим. Как видно из рисунка 4.8, для всех концентраций и во всех циклах температура, соответствующая локальному максимуму, при охлаждении примерно на $10\text{ }^\circ\text{C}$ меньше, чем при нагревании. Также видно, что имеет место гистерезис зависимостей $\rho(T)$, но величина его, особенно для второго и третьего циклов значительно меньше, чем для исходных композитов, ненасыщенных пероксидом.

В таблице 4.2 приведены начальные значения ρ_{20} , а также после первого и второго циклов нагревания-охлаждения. Видно, что после первого цикла, как для исходных, так и насыщенных пероксидом образцов происходит значительное возрастание значений ρ_{20} . После второго цикла, изменения ρ_{20} не столь заметны, кроме того, характер изменений различен для исходных и насыщенных пероксидом образцов. Если в первых продолжается возрастание ρ_{20} , то во вторых происходит некоторое снижение этого параметра.

Таблица 4.2

Значения ρ_{20} для образцов композитов в процессе термоциклирования.

	Исходные образцы			Образцы насыщенные пероксидом		
	Начальное значение	После 1 цикла	После 2 цикла	Начальное значение	После 1 цикла	После 2 цикла
C, %	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$
15	$1.6 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$	-	-	-
25	68.5	408	506	$5 \cdot 10^4$	$8.5 \cdot 10^4$	$8.3 \cdot 10^4$
30	4.9	6.2	6.6	159	616	566
35	2	3.3	3.5	7.5	15.4	14

Сильное возрастание ρ_{20} можно объяснить тем, что кроме перестройки надмолекулярной структуры полимерной матрицы композита дополнительное существенное влияние оказывают изменения размеров токопроводящих фрагментов частиц ТУ, происходящие в результате их агломерации при температурах выше точки плавления полимерной кристаллической фазы.

Возрастание $\rho(T)$ с температурой на начальном участке, как для исходных, так и насыщенных пероксидом образцов, объясняется существенно большим значением температурного коэффициента расширения полимерной матрицы по сравнению с ТУ. В результате, при увеличении температуры происходит разрыв токопроводящих цепочек, что и приводит к росту удельного сопротивления. Участок резкого возрастания $\rho(T)$ начиная с температуры, примерно равной $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, связан с плавлением кристаллической фазы матрицы и более интенсивным разрушением токопроводящей сетки, образованной частицами ТУ. По окончании процесса плавления, при дальнейшем увеличении T , в исходных образцах, не насыщенных пероксидом, вязкость полимерной матрицы, уменьшается. В результате возрастает подвижность частиц ТУ, происходит их агломерация, формирование новых проводящих траекторий и, как следствие, резкое уменьшение ρ . Одним из характерных отличий температурной зависимости удельного сопротивления для композита с концентрацией ТУ, равной 15%, является то, что по сравнению с другими образцами, максимум $\rho(T)_{max}$ на прямой зависимости $\rho(T)$ наблюдается при температуре, существенно меньшей точки плавления основной полимерной кристаллической фазы (температуры $T = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующей пику на кривой ДСК). Положение $\rho(T)_{max}$ ($T = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$) примерно соответствует началу плавления этой фазы. В точке плавления наблюдается резкий спад $\rho(T)/\rho_{20}$. Указанное отличие можно объяснить спецификой механизма проводимости при такой концентрации ТУ. Исходя из значений ρ_{20} , можно заключить, что в образцах с $C = 15\%$ проводящая сетка из частиц ТУ еще не сформирована и основными механизмами проводимости являются прыжковый механизм, обусловленный перескоками электронов, облада-

ющих энергией около уровня Ферми, и механизм, связанный с туннелированием электронов через потенциальные барьеры между близко (менее 5 нм) расположенными проводящими частицами ТУ [170]. Об этом свидетельствует температурная зависимость удельного сопротивления в координатах $\ln(\rho)$ от $1000/T$, которая для образцов с такой концентрацией являлась линейной (рисунок 4.9.a). При больших концентрациях подобная зависимость имела существенно нелинейный характер (рисунок 4.9.b). Наличие в образцах с $C = 15\%$ ТУ именно такого механизма проводимости подтверждается также тем, что для них зависимость плотности тока j от напряженности поля E (вольтамперная характеристика) с хорошей точностью описывалась соотношением Фаулера-Нордгейма (формула 4.1).

В образцах с $C = 25, 30$ и 35% зависимость $j(E)$ была линейной. Из этого следует, что на прыжковый механизм проводимости и туннелирование носителей тока доминирующее влияние оказывают термостимулированные процессы, происходящие в области температур, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы композита.

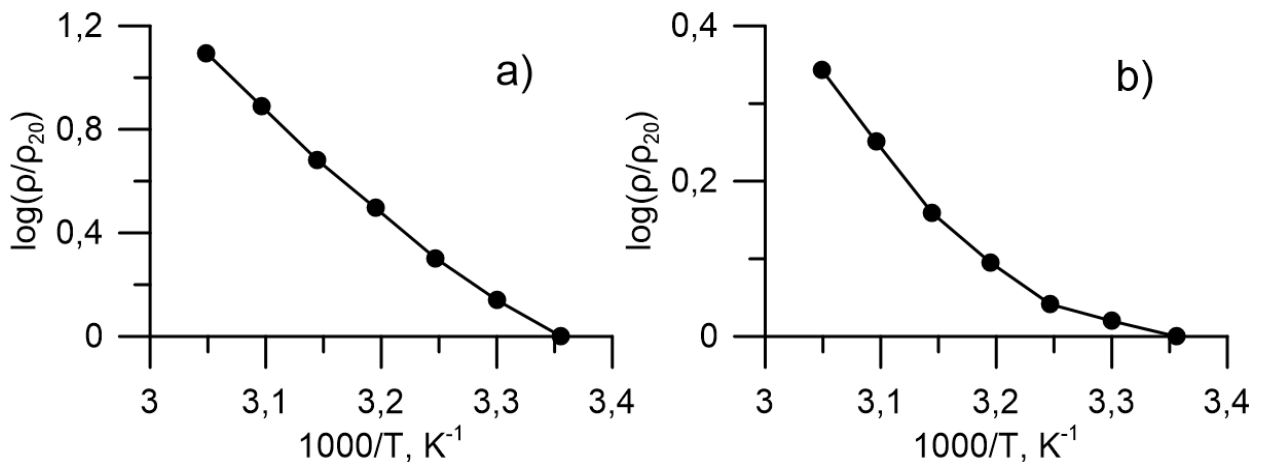


Рис. 4.9. Зависимости $\log(\rho/\rho_{20})$ от $1000/T$ для разных концентраций ТУ.
(log – десятичный логарифм)

Как видно из рисунка 4.7, максимум $\rho(T)/\rho_{20}$ как на прямой, так и на обратной зависимостях после первого цикла смещается примерно на 6 град в об-

ласть низких температур, причем для всех образцов. После второго и последующих циклов подобных смещений не происходило. Это коррелирует с данными ДСК, максимум на соответствующей кривой после первого цикла также смещался в область низких температур, но на меньшую величину, примерно на 2-3 °С (рисунок 4.10). Наблюдаемые смещения можно объяснить некоторой перестройкой надмолекулярной структуры матрицы, а также структуры проводящей компоненты (агломератов ТУ) композита, происходящей в результате первоначального теплового воздействия. Более чувствительной к этой перестройке оказывается проводимость и ее температурная зависимость. Также из рисунка 4.7 видно, что как в первом, так и в последующих циклах имеет место ярко выраженный гистерезис зависимости $\rho(T)$, причем величина гистерезиса, которую можно определить, как площадь, ограниченную прямой и обратной зависимостями $\rho(T)$, после первого цикла заметно возрастает.

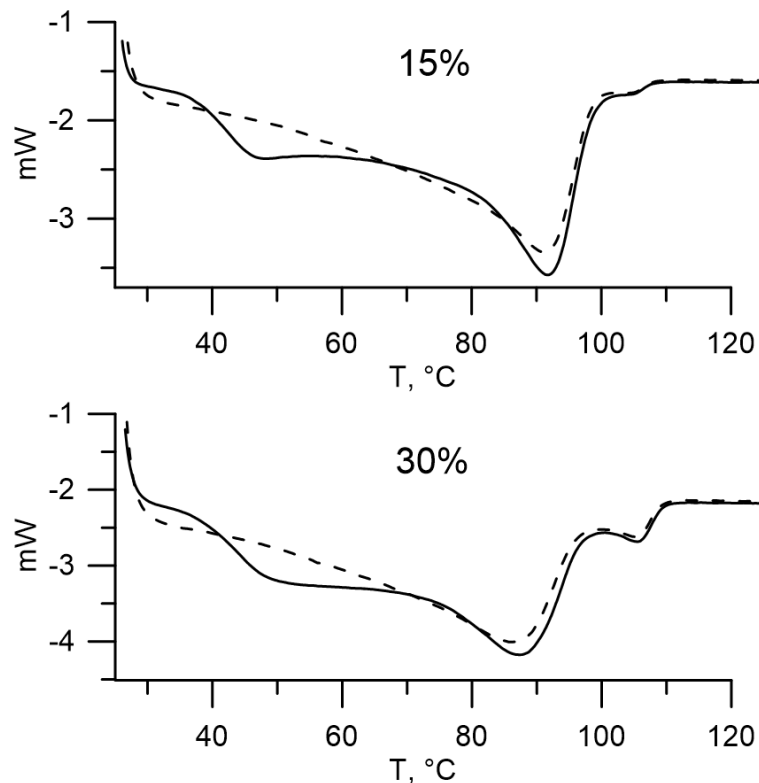


Рис. 4.10. Кривые ДСК исходных образцов, сплошная линия — первый цикл, пунктирная — второй.

В образцах, насыщенных пероксидом, некоторое снижение ρ , наблюдаемое выше 84 °С (рисунок 4.8), то есть после завершения процесса плавления полимерной кристаллической фазы, также можно объяснить агломерацией становящихся более подвижными частиц технического углерода. Но отсутствие такого же резкого, как в исходных композитах уменьшения $\rho(T)$ и гораздо меньшие значения $\rho(T)/\rho_{20}$, по-видимому, связаны с влиянием фрагментов из сшитых поперечными связями макромолекул матрицы. При дальнейшем повышении температуры начинает преобладать действие тепловых колебаний, частично разрушающих омические контакты в токопроводящих цепочках ТУ, что и приводит к возрастанию $\rho(T)$.

Резкую трансформацию $\rho(T)$ наблюдаемую после первого цикла нагревания можно объяснить произошедшим процессом сшивки макромолекул полимерной матрицы, обусловленной молекулами пероксида.

Как уже отмечено выше, зависимости $\rho(T)$ обладают гистерезисом, особенно ярко проявляющимся в образцах, не насыщенных пероксидом. То, что это гистерезис, а не результат “отставания” действительной температуры образца от заданной или результат некоторой необратимой перестройки структуры подтверждается тем, что прямая и обратная зависимости не просто смещены по шкале температур, а существенно различаются по значениям и их поведение повторяется во втором и последующих циклах нагревания-охлаждения. Из рисунка 4.7 видно, что величина возрастания $\rho(T)/\rho_{20}$ на обратной зависимости много меньше, чем на прямой, то есть при охлаждении проводимость оказывается значительно более высокой, чем при нагревании. При втором и третьем циклах увеличения температуры образцов, величина $\rho(T)_{max}$ не только достигает, но даже превышает это значение в первом. Такое поведение можно объяснить тем, что значение $\rho(T)$ зависит от предыстории состояния, как результат специфики процессов разрушения и формирования токопроводящей структуры, происходящих при нагревании и охлаждении образцов. Возникновение гистерезиса на температурных зависимостях $\rho(T)$ исследованных в настоящей работе

композитов, проявляющегося в том, что в обратном процессе снижения температуры удельное сопротивление композита оказывается существенно более низким, чем при нагревании, можно объяснить следующим. На рисунке 4.11 схематично представлены изменения структуры композита, происходящие при возрастании и уменьшении температуры. Как было отмечено выше, возрастание $\rho(T)$ на начальном участке связано со значительно большим значением температурного коэффициента расширения полимерной матрицы и, в частности, полимерных кристаллических фрагментов по сравнению с частицами технического углерода и их агломератами, связанными с этими фрагментами. В результате, происходит разъединение частиц ТУ и тем самым частичное разрушение проводящих цепочек. В результате плавления полимерной кристаллической фазы процесс разрушения становится весьма интенсивным, что и приводит к резкому возрастанию $\rho(T)/\rho_{20}$. По окончании процесса плавления, при дальнейшем увеличении T , вязкость полимерной матрицы уменьшается.

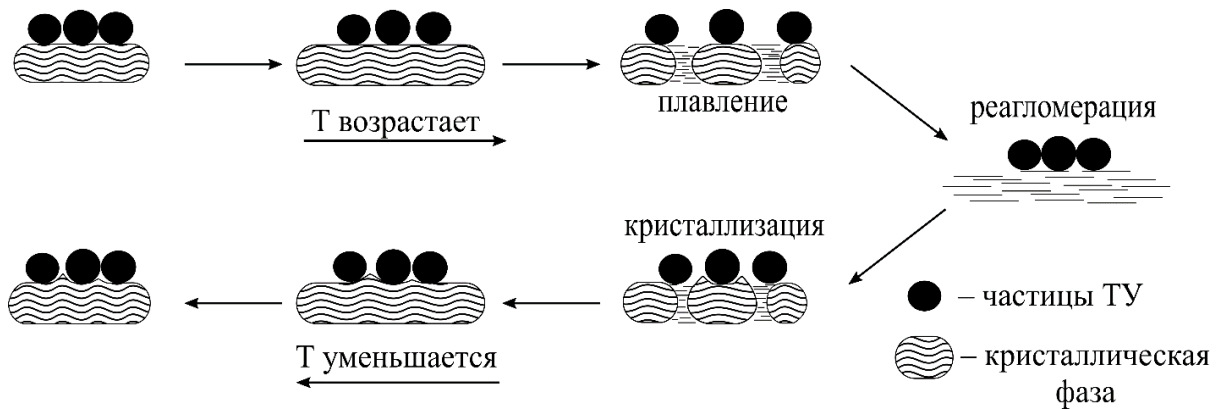


Рис. 4.11. Трансформация структуры композита при возрастании и уменьшении температуры.

В результате возрастает подвижность частиц ТУ, происходит их агломерация и формирование новых проводящих траекторий, что сопровождается резким снижением $\rho(T)/\rho_{20}$. В обратном процессе, при понижении температуры, в результате взаимодействия агломератов ТУ с формирующимися кристаллическими фрагментами матрицы и тепловых флуктуаций, происходит частичное

разрушение исходных проводящих цепочек и возрастание $\rho(T)$, но до значений, гораздо меньших, чем при плавлении. Дальнейшее снижение температуры приводит к уменьшению $\rho(T)$ из-за вышеотмеченного различия ТКР полимерной матрицы и частиц ТУ. При этом происходит существенно большее сокращение размеров полимерных кристаллических фрагментов по сравнению с расстоянием между связанными с этими фрагментами, частицами ТУ, часть из которых соприкасаются друг с другом и, следовательно, расстояние между ними измениться уже не может. В результате происходит “проскальзывание” полимерного кристаллического фрагмента относительно связанных с ним частиц ТУ и их агломератов. Новый процесс (второй цикл) нагревания приводит к тому, что в результате происходящего при этом увеличения размеров кристаллических фрагментов, из-за вышеуказанного различия ТКР происходит разъединение частиц ТУ, нарушение омических контактов, и как следствие разрушение проводимости цепочек. Это объясняет и гораздо большее значение $\rho(T)_{max}$ во втором цикле нагревания по сравнению с первым, которое наблюдается для всех исходных образцов, ненасыщенных пероксидом. Третий и последующие циклы нагревания охлаждения сопровождаются уже гораздо меньшими изменениями зависимости $\rho(T)$.

Таким образом, процесс образования полимерной кристаллической структуры композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц ТУ по сравнению с процессами, сопровождающими плавление. Насыщение пероксидом и сшивка макромолекул матрицы и, как следствие, образование более жесткого полимерного каркаса приводит к значительно меньшей величине гистерезиса зависимости $\rho(T)$ (рисунок 4.8).

Особенности вышеописанных процессов трансформации внутренней структуры композита объясняют и отсутствие эквивалентности равновесных состояний, в частности значений $\rho(T)$, соответствующих одинаковым значениям температуры, но которые в одном случае достигались при переходе от более

низких температур, в другом – от более высоких. Это иллюстрирует рисунок 4.12, где представлены зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ для образца с $C = 25\%$ ТУ от времени выдержки при фиксированной температуре, соответствующей максимуму ρ на прямой зависимости $\rho(T)$, то есть при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$. Данная температура в одном случае достигалась в результате нагрева, начиная от комнатной, во втором после охлаждения от $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что несмотря на достаточно длительную выдержку, достижения одинаковых значений ρ в этих двух случаях не происходит. Подобный характер зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ имели и образцы с другим содержанием ТУ.

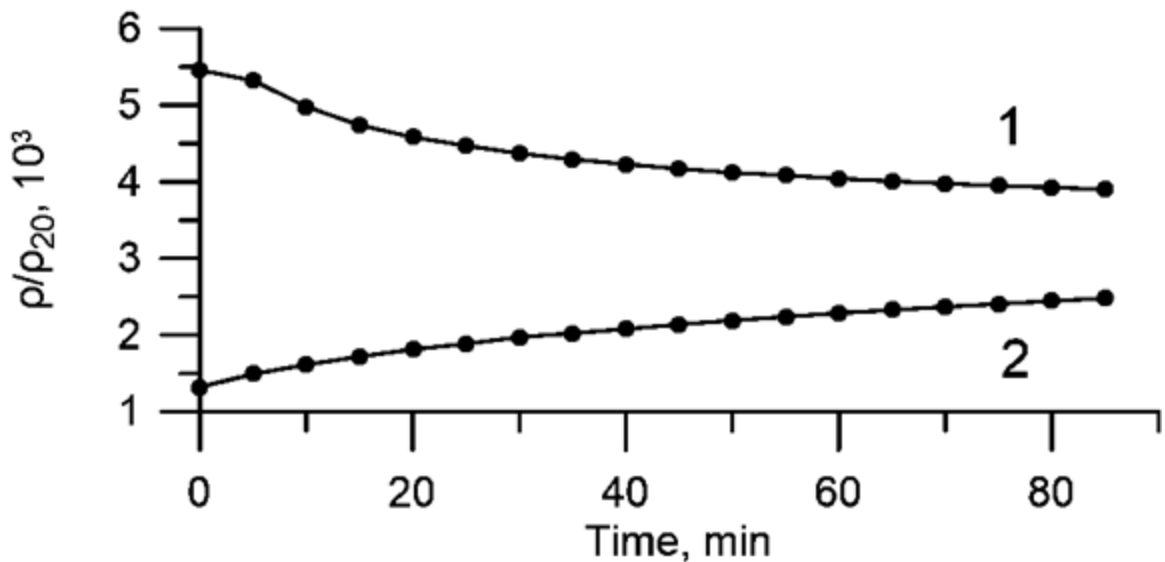


Рис. 4.12. Зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ для образца с $C=25\%$ от времени выдержки при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$ при нагреве – линия 1, и охлаждении – линия 2.

На рисунке 4.13 приведены зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ от времени выдержки t для образцов с $C = 15\%$ и 35% при некоторых характерных температурах, а именно температуре, соответствующей точке плавления доминирующей полимерной фазы ($88\text{ }^\circ\text{C}$) и температуре окончания процесса плавления этой фазы ($96\text{ }^\circ\text{C}$). Видно, что указанные зависимости носят релаксационный характер и с хорошей точностью описываются выражением $\rho = \rho_0 \exp(-t/\tau)$, где τ – время релаксации. С увеличением температуры T время τ установления равновесного

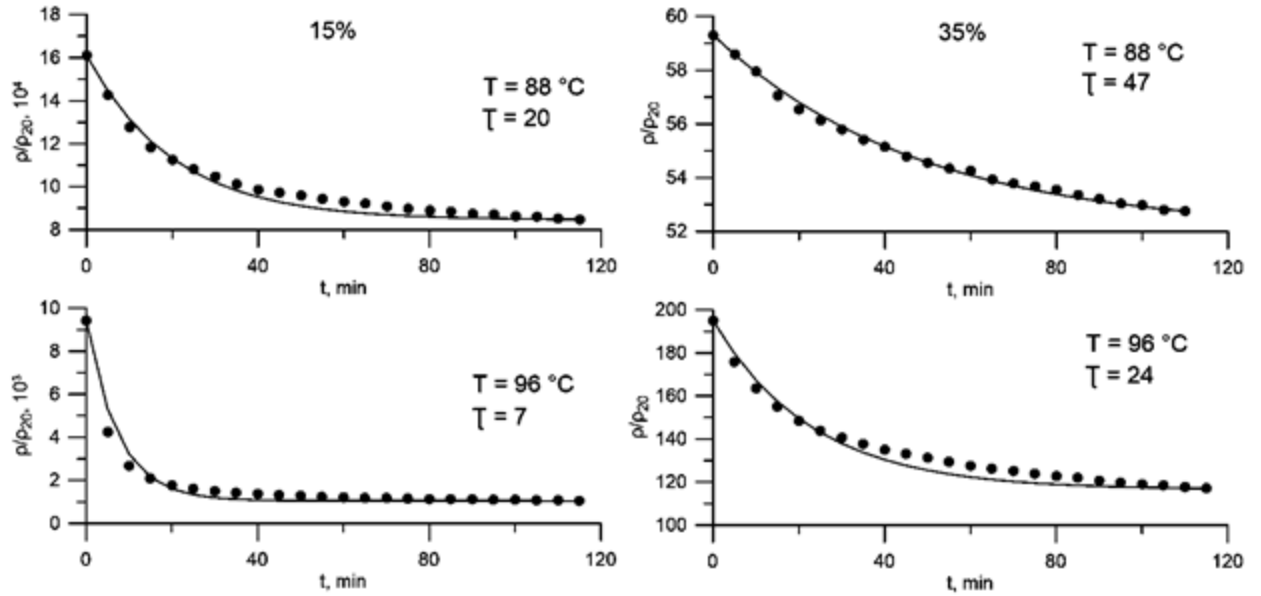


Рис. 4.13. Зависимости $\rho(T)/\rho_{20}$ от времени выдержки t для образцов с $C = 15\%$ и $C = 35\%$.

состояния проводящей структуры резко уменьшается, а с увеличением содержания ТУ это время возрастает. Один из характерных моментов состоит в том, что в образцах с различным содержанием ТУ, но при температурах, соответствующих $\rho(T)_{max}$ (88 и 96°C для $C = 15$ и 35% , соответственно) время τ оказывается практически одинаковым.

Заключение

На основе результатов, полученных в настоящей работе можно сделать следующие выводы:

1. Обнаружено, что с увеличением содержания технического углерода в полимерном композите, происходит усиление зависимости удельной интенсивности линии резонансного поглощения СВЧ поля от объема исследуемого образца. Установлено, что в таких веществах удельная интенсивность линии поглощения может в разы уменьшаться в результате действия скин-эффекта и активных потерь. Предложен подход, учитывающий влияние вышеуказанных факторов на интенсивность линии резонансного поглощения в полупроводящих веществах, позволивший получить удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

2. Обнаружено существование дополнительной, более высокотемпературной кристаллической фазы в полимерном композите. Относительная доля такой фазы прямо связана с содержанием технического углерода. Параметры кривых ДСК, а также данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что частицы технического углерода инициируют зародышеобразование дополнительной кристаллической фазы в матрице этиленвинилацетата. Насыщение композита пероксидом влияет на полиморфизм кристаллической структуры полимерной матрицы.

3. Нелинейные вольт-амперные характеристики композитов с концентрациями ТУ, соответствующими области перколяции, связаны с вкладом в проводимость, обусловленным полевой эмиссией и с хорошей точностью описываются выражением Фаулера-Нордгейма. При больших концентрациях ТУ вольт-амперные характеристики имеет линейный характер.

4. Установлено, что при изменении концентрации технического углерода происходит существенная трансформация температурной зависимости удельного сопротивления композита. При малых концентрациях, когда механизм

проводимости, обусловлен полевой эмиссией, определяющее влияние на величину изменения ρ оказывают термостимулированные процессы, происходящие при температурах, предшествующих точке плавления полимерной кристаллической фазы. При больших концентрациях технического углерода, когда механизм проводимости становится омическим, существенное влияние оказывают процессы, происходящие при температуре, соответствующей окончанию плавления этой фазы. Наблюдаемые особенности температурной зависимости проводимости коррелируют с трансформацией вида ВАХ, происходящей с изменением концентрации ТУ.

5. Возникновение гистерезиса зависимости $\rho(T)$ объясняется тем, что процесс кристаллизации полимерной матрицы композита оказывает существенно меньшее влияние на деструкцию сформированной в результате агломерации проводящей сетки из частиц ТУ по сравнению с процессами, сопровождающими плавление. Сшивка макромолекул матрицы приводит к N-образному характеру температурной зависимости удельного сопротивления, существенно уменьшает величину гистерезиса и обеспечивает более высокую термостабильность.

Список литературы

1. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. Блур. – М.: Физматлит, 2008. – 376 с.
2. *P. J. Mather*. Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials: Part I Structural modification of a carbon black by gasification in carbon dioxide and the effect on the electrical and mechanical properties of the composite / P. J. Mather, K. M. Thomas // *Journal of Materials Science*. – 1997. – Vol. 32. – Pp. 401–407.
3. *J. Aneli*. Physical Principles of the Conductivity of Electrical Conducting Polymer Composites (Review) / J. Aneli, G. Zaikov, O. Mukbaniani // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2011. – Vol. 5, no 1. – Pp. 75–87.
4. *M. Rahaman*. Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites / M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48, no 21. – Pp. 7466–7475.
5. *В. А. Марков*. Влияние технологических добавок на электрические характеристики полиэтиленовых композитов с техническим углеродом / В. А. Марков, Л. Б. Кандырин, А. В. Марков // *Вестник МИТХТ*. – 2013. – Т. 8, № 6. – С. 103–107.
6. Моделирование электропроводности композитных материалов, полученных на основе полипропилена и технического углерода / А. С. Степашкина, Е. С. Цобкалло, О. А. Москалюк, А. Н. Алешин // *Письма в ЖТФ*. – 2015. – Т. 41, В. 2. – С. 7–14.
7. *Т. А. Борукаев*. Физико-механические свойства композитов на основе полиэтилена высокой плотности и технического углерода / Т. А. Борукаев, Д. С. Гаев // *Прикладная физика*. – 2017. – № 5. – С. 76–81.
8. *Б. И. Заднепровский*. Электропроводность композитов на основе ряда углеродных наполнителей и оценка параметров ее перколяционной модели / Б.

- И. Заднепровский, И. Ю. Ключев, В. Е. Турков // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42, В. 16. – 87–94.
9. Plane-wave shielding effectiveness studies on conducting polypyrrole / A. Kaynak, S. Mohan, J. Unsworth, R. Clout // *Journal of Materials Science Letters*. – 1994. – Vol. 13. – Pp. 1121–1123.
 10. Tunability of high frequency shielding in electronic polymers / R. S. Kohlman, Y. G. Min, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein // *Journal of Engineering and Applied Science*. – 1996. – Vol. 2. – Pp. 1412–1416.
 11. S. Tan. Electro-conductive polymer composite for shielding EMI / S. Tan, M. Zhang, H. Zeng // *Cailiao Gongcheng/Journal of Materials Engineering*. – 1998. – Vol. 5. – Pp. 6–9.
 12. L. Rupprecht. Conductive plastics for medical applications / L. Rupprecht, C. Hawkinson // *Medical Device & Diagnostic Industry*. – 1999. – Vol. 21. – P. 8.
 13. S. Wen. Pitch-matrix composites for electrical, electromagnetic and strain-sensing applications / S. Wen, DDL Chung // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40. – Pp. 3897–3903.
 14. A. G. MacDiarmid. «Synthetic Metals»: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) / A. G. MacDiarmid // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40, Iss. 14. – Pp. 2581–2590.
 15. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ / H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1977. – Iss. 16. – Pp. 578–580.
 16. Solitons in conducting polymers / A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su // *Reviews of Modern Physics*. – 1988. – Vol. 60, no 3. – Pp. 781–850.
 17. W. R. Salaneck. Conjugated polymers / W. R. Salaneck, J. L. Bredas // *Solid State Communications*. – 1994. – Vol. 92, Iss. 1–2. – Pp. 31–36.

18. Conducting polymers: properties and applications / J. Unsworth, C. Conn, Z. Jin [et al.] // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 1994. – Vol. 5, Iss. 5. – Pp. 595–604.
19. *W. Sauerer*. Intrinsically conducting polymers – from exploratory research to applications / *W. Sauerer* // *Galvanotechnik*. – 1994. – Vol. 85. – Pp. 1467–1472.
20. *A. P. J. H. Borgmans*. Design considerations for EMI shielding conductive plastic compounds / *A. P. J. H. Borgmans, R. H. Glaser* // *Evaluation Engineering*. – 1995. – Vol. 34. – Pp. 32–37.
21. *D. D. L. Chung*. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials / *D.D.L. Chung* // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39, Iss. 2. – Pp. 279–285.
22. Electromagnetic interference shielding by carbon black and carbon fibre filled rubber composites / *K. P. Sau, T. K. Chaki, A. Chakraborty, D. Khastgir* // *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*. – 1997. – Vol. 26. – Pp. 291–297.
23. *L. Flandin*. Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer / *L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer* // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, Iss. 2. – pp. 827–838.
24. *P. B. Jana*. Electromagnetic interference shielding effectiveness of short carbon fibre-filled polychloroprene vulcanized by barium ferrite / *P. B. Jana, A. K. Mallik, S. K. De* // *Journal of Materials Science*. – 1993. – Vol. 28, no. 8. – Pp. 2097–2104.
25. *L. Xing*. Study on electromagnetic property of short carbon fibers and its application to radar absorbing materials / *L. Xing, J. Liu, S. Ren* // *Cailiao Gongcheng/Journal of Materials Engineering*. – 1998. – Vol. 1. – Pp. 19–21.
26. *G. Jimenez*. Electrically conductive polymer nanocomposites of polymethylmethacrylate and carbon nanofibers prepared by chaotic mixing / *G. Jimenez, S. C. Jana* // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2007. – Vol. 38, Iss. 3. – Pp. 983–993.

27. *N. J. S. Sohi*. The effect of different carbon fillers on the electrical conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer-based composites and the applicability of different conductivity models / *N. J. S. Sohi, S. Bhadra, D. Khastgir* // *Carbon*. – 2011. – Vol. 41, Iss. 4. – Pp. 1349–1361.
28. *P. Potschke*. Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate / *P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke* // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44, Iss. 26. – Pp. 8061 – 8069.
29. *P. Potschke*. Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene / *P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke* // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, Iss. 5–6. – Pp. 965–969.
30. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites / *Z. Ounaies, C. Park, K. E. Wise [et al.]* // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol. 63, Iss. 11. – Pp. 1637–1646.
31. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites / *J. K. Yoon, S. S. Taek, D. C. Hyung [et al.]* // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43, Iss. 1. – Pp. 23–30.
32. *P. Agnihotri*. Effect of carbon nanotube length and density on the properties of carbon nanotube-coated carbon fiber/polyester composites / *P. Agnihotri, S. Basu, K. K. Kar* // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49, Iss. 9. – Pp. 3098 – 3106.
33. Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold / *J. F. Zou, Z. Z. Yu, Y. X. Pan [et al.]* // *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*. – 2002. – Vol. 40, Iss. 10. – Pp. 954–963.
34. *M. E. Savvinova*. Influence of technological parameters on the electrical conduction of carbon composites / *M. E. Savvinova, N. A. Kovalenko* // *Russian Engineering Research*. – 2009. – Vol. 29, Iss. 5. – Pp. 487–489.
35. Metallization of plastics for shielding / *A. Sidhu, J. Reike, U. Michelsen [et al.]* // In: *IEEE international symposium on electromagnetic compatibility, Piscataway, New Jersey, USA: IEEE*. – 1997. – Pp. 102–105.

36. Surface functionalized silver nanoparticles for ultrahigh conductive polymer composites / H. Jiang, K. S. Moon, Y. Li, C. P. Wong // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18, Iss. 13. – Pp. 2969–2973.
37. *D. Gwinner*. Selective deposition of aluminum on plastic parts for EMI shielding / D. Gwinner, P. Scheyrer, W. Fernandez // In: Proceedings of 39th annual technical conference. Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, New Mexico, USA. – 1996. – P. 336.
38. Some characteristics of conductive polymer composites containing stainless steel fibers / P. V. Notingher, D. Panaitescu, H. Paven, M. Chipara // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 6, Iss. 3. – Pp. 1081–1084.
39. *G. Francis*. Application of high performance material processing—electromagnetic products / G. Francis, G. W. Hanejko, J. H. Ellis Timothy // International conference on powder metallurgy & particulate materials. 31 May–4 June, Las Vegas, NV, USA. – 1998.
40. *J. Stabik*. Polymer composites filled with powders as polymer graded materials / J. Stabik, A. Dybowska, M. Chomiak // *Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering*. – 2010. – Vol. 43, Iss. 1. – Pp. 153–161.
41. *R. Pierre Deltour*. Electrical-conduction mechanisms in polymer-copper-particle composites. 1. Temperature and high-magnetic-field dependence of the conductivity / R. Pierre Deltour, J. A. Perenboom, P. J. M. Van Bentum // *Physical review. B, Condensed matter*. – 1990. – Vol. 42, Iss. 6. – Pp. 3380–3385.
42. *M. Zhu*. Nickel fiber silicone–matrix composites as resilient electrical conductors / M. Zhu, D. D. L. Chung // *Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME*. – 1991. – Vol. 113, Iss. 4. – Pp. 417–420.
43. *X. Shui*. Submicron diameter nickel filaments and their polymer-matrix composites / X. Shui, D. D. L. Chung // *Journal of Materials Science*. – 2000. – Vol. 35, no. 7. – Pp. 1773–1785.
44. Influence of plasticizers (DOP and CNSL) on mechanical and electrical properties of SBS/polyaniline blends / G. S. J. Fernando, B. G. Soares, G. M. O. Sid-

- daramaiah Barra, M. H. Herbst // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47, Iss. 21. – Pp. 7548–7553.
45. Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU–PANI composite / K. Lakshmi, H. John, K. T. Mathew [et al.] // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57, Iss. 2. – Pp. 371–375.
46. *R. Ram*. Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) composites: modelling of DC conductivity / R. Ram, M. Rahaman, D. Khastgir // *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*. – 2015. – Vol. 69. – Pp. 30–39.
47. *M. Rahaman*. Modeling of DC conductivity for ethylene vinyl acetate (EVA)/polyaniline conductive composites prepared through in-situ polymerization of aniline in EVA matrix / M. Rahaman, T. K. Chaki, D. Khastgir // *Composites Science and Technology*. – 2012. – Vol. 72. – Pp. 1575–1580.
48. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: electrical and thermal conductivity / M. Foygel, R. Morris, D. Anez [et al.] // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, Iss. 10. – Pp. 104201/1–104201/8.
49. Introduction to percolation theory / D. Stauffer. – Taylor and Francis, Inc., Philadelphia. – 1987. – 181 P.
50. Applications of percolation theory / M. Sahimi. – Taylor and Francis, London. – 1994. – 276 P.
51. Conductive polymer blends with low carbon black loading: polypropylene/polyamide / R. Tchoudakov, O. Breuer, M. Narkis, A. Siegmann // *Polymer Engineering and Science*. – 1996. – Vol. 36, Iss. 10. – Pp.1336–1346.
52. Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content / K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 1982. – Vol. 17, no. 6. – Pp. 1610–1616.
53. Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites / M. Sumita, H.

- Abe, H. Kayaki, K. Miyasaka // *Journal of Macromolecular Science Part B Physics*. – 1986. – Vol. 25, Iss. 1. – Pp. 171–184.
54. Electrical conductivity of carbon black filled ethylene-vinyl acetate copolymer as a function of vinyl acetate content / M. Sumita, S. Asai, N. Miyadera [et al.] // *Colloid and Polymer Science*. – 1986. – Vol. 264, Iss. 3. – Pp. 212–217.
55. *G. J. Lee*. Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite / G. J. Lee, K. D. Suh, S. S. Im // *Polymer Engineering and Science*. – 1998. – Vol. 38, Iss. 3. – Pp. 471–477.
56. *J. F. Feller*. Conductive polymer composites (CPCs): comparison of electrical properties of poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black with poly(butylene terephthalate)/poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black / J. F. Feller, I. Linnossier, G. Levesque // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2002. – Vol. 13, Iss. 10–12. – Pp. 714–724.
57. Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin / R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, H. P. Wentzel // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – Vol. 63, Iss. 13. – Pp. 1741–1746.
58. *H. Tang*. Electrical and dynamic mechanical behavior of carbon black filled polymer composites / H. Tang, X. F. Chen, Y. X. Luo // *European Polymer Journal*. – 1996. – Vol. 32, Iss. 8. – Pp. 963–966.
59. *J. C. Grunlan*. Electrical and mechanical property transitions in carbon-filled poly(vinylpyrrolidone) / J. C. Grunlan, W. W. Gerberich, L. F. Francis // *Journal of Materials Research*. – 1999. – Vol. 14, Iss. 11. – Pp. 4132–4135.
60. *J. C. Huang*. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends / J. C. Huang // *Advances in Polymer Technology*. – 2002. – Vol. 21, Iss. 4. – Pp. 299–313.
61. *M. Y. Zhang*. Influences of crystallization histories on PTC/NTC effects of PVDF/CB composites / M. Y. Zhang, W. T. Jia, X. F. Chen // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – Vol. 62, Iss. 5. – Pp. 743–747.

62. *J. C. Huang*. Processability, mechanical properties, and electrical conductivities of carbon black-filled ethylene-vinyl acetate copolymers / *J. C. Huang, C. L. Wu* // *Advances in Polymer Technology*. – 2000. – Vol. 19, no. 2. – Pp. 132–139.
63. *The science and engineering of materials* / *D. Askeland*. – Cengage Learning, Stamford, 2011. – 948 P.
64. *P. A. Lee*. Universal conductance fluctuations in metals: Effects of finite temperature, interactions, and magnetic field / *P. A. Lee, A. D. Stone, H. Fukuyama* // *Physical review. B, Condensed matter*. – 1987. – Vol. 35, no. 3. – Pp. 1039–1070.
65. *P. Kumar*. Ionic conduction in the solid state / *P. Kumar, S. Yashonath* // *Journal of Chemical Sciences*. – 2006. – Vol. 118, no. 1. – Pp. 135–154.
66. *Технология полимерных материалов: учебное пособие* / *А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов [и др.]*; под ред. *В.К.Крыжановского*. – СПб: Профессия, 2008. – 544 с.
67. *Конструкционные полимерные композиционные материалы* / *Ю. А. Михайлин*. – СПб: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
68. *A. Miller*. Impurity Conduction at Low Concentrations / *A. Miller, E. Abrahams* // *Physical Review*. – 1960. – Vol. 120, Iss. 3. – Pp. 745–755.
69. *N. F. Mott*. Conduction in glasses containing transition metal ions / *N. F. Mott* // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1968. – Vol. 1, Iss. 1. – Pp. 1–17.
70. *A. L. Efros*. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems / *A. L. Efros, B. I. Shklovskii* // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1975. – Vol. 8, Iss. 4. – Pp. L49–L51.
71. *Полимерные композиты: получение, свойства, применение* / *Н.Н. Барашков*. – М.: Наука, 1984. – 128 с.
72. *R. G. Forbes*. Use of energy-space diagrams in free-electron models of field electron emission / *R. G. Forbes* // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – Vol. 36. – Pp. 395–401.

73. *R. H. Fowler*. Electron Emission in Intense Electric Fields / R. H. Fowler, L. W. Nordheim // Proceedings of the Royal Society. – 1928. – Vol. 119, no. 781. – Pp. 173–181.
74. Field, Thermionic, and Secondary Electron, Emission Spectroscopy / A. Modinos. – Plenum Press, New York, 2003. – 375 P.
75. *J. W. Gadzuk*. Field Emission Energy Distribution / J. W. Gadzuk, E. W. Plummer // Reviews of Modern Physics. – 1973 – Vol. 45, Iss. 3. – Pp. 487–551.
76. Theoretical Solid State Physics. Vol. 1. / A. Haug. – Pergamon Press, 1972. – 497 P.
77. *E. L. Murphy*. Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region / E. L. Murphy, R. H. Good // Physical Review. – 1956. – Vol. 102, Iss. 6. – Pp. 1464–1473.
78. *G. Kraus*. Interactions of elastomers and reinforcing fillers / G. Kraus // Rubber Chemistry and Technology. – 1965. – Vol. 38, Iss. 5. – Pp. 1070–1114.
79. *A. N. Gent*. Science and technology of rubber / A. N. Gent // In: Erich FR(ed). Academic Press, Inc., New York. – 1978.
80. Carbon black: science and technology / S. Wolff, M. Wang. – Marcel Dekker Inc., New York, 1993. – 987 P.
81. *J. Janzen*. On the critical conductive filler loading in antistatic composites / J. Janzen // Journal of Applied Physics. – 1975. – Vol. 46. – Pp. 966–969.
82. *D. M. Bigg*. Conductive Polymeric Composites from Short Conductive Fibers / D. M. Bigg, J. E. Bradhury // Conducting polymers. In: Seymour RB (ed) Polymer science and technology, vol 15. Plenum, New York. – 1981 – Pp. 23–38.
83. *A. I. Medalia*. Electrical conduction in carbon black composites / A. I. Medalia // Rubber Chemistry and Technology. – 1986. – Vol. 59, Iss. 3. – Pp. 432–454.
84. *J. R. Nelson*. Morphology of electrically conductive grades of carbon black / J. R. Nelson // Carbon. – 1986. – Vol. 24, Iss 2. – Pp. 115–121.

85. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder / B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya [et al.] // *Powder Technology*. – 2012. – Vol. 221. – Pp. 351–358.
86. Electrical conductivity of carbon blacks under compression / J. Sanchez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, M. F. Alexandre-Franco, V. Gomez-Serrano // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43, Iss. 4. – Pp. 741–747.
87. *Nanotubes and nanowires* / C. Rao. – Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005. – 296 P.
88. *Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials* / I. Kang, Y. Y. Heung, J. H. Kim [et al.] // *Composites Part B Engineering*. – 2006. – Vol. 37, Iss. 6. – Pp. 382–394.
89. *R. H. Baughman. Carbon nanotubes – the route toward applications* / R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. D. Heer // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – Pp. 787–792.
90. *E. T. Thostenson. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review* / E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou // *Composites Science and Technology*. – 2001. – Vol. 61, Iss. 13. – Pp. 1899–1912.
91. *Carbon nanotube-polyaniline hybrid materials* / J. Deng, X. Ding, W. Zhang [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38, Iss. 12. – Pp. 2497–2501.
92. *T. M. Wu. Characterization and electrical properties of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composites synthesized by in situ chemical oxidative polymerization* / T. M. Wu, S. H. Lin // *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*. – 2006. – Vol. 44, Iss. 10. – Pp. 1413–1418.
93. *R. Ramasubramaniam. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications* / R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83, Iss. 14. – Pp. 2928–2930.
94. *M. R. Karim. Synthesis and characterization of conducting polythiophene/carbon nanotubes composites* / M. R. Karim, C. J. Lee, M. S. Lee // *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. – 2006. – Vol. 44, Iss. 18. – Pp. 5283–5290.

95. The 500 MHz to 5.50 GHz complex permittivity spectra of single-wall carbon nanotube-loaded polymer composites / C. A. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 319, Iss. 5–6. – Pp. 460–464.
96. *L. Feng*. Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications / L. Feng, X. Ning, J. Zhong // *Materials*. – 2014. – Vol. 7, Iss. 5. – Pp. 3919–3945.
97. *M. H. Al-Saleh*. A review of vapor grown carbon nanofiber/ polymer conductive composites / M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47, Iss. 1. – Pp. 2–22.
98. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites / G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, B. P. Rice // *Composites Science and Technology*. – 2007. – Vol. 67, Iss. 7. – Pp. 1709–1718.
99. *A. Grill*. Electrical and optical properties of diamond-like carbon / A. Grill // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 355–356. – Pp. 189–193.
100. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites / R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – Vol. 36, Iss. 5. – Pp. 638–670.
101. *N. Guo*. Effect of different graphite materials on the electrical conductivity and flexural strength of bipolar plates fabricated using selective laser sintering / Guo, M. C. Leu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37, Iss. 4. – Pp. 3558–3566.
102. *K. Matsumura*. Structure and electrical conductivity of graphite fibers prepared by pyrolysis of cyanoacetylene / K. Matsumura, A. Takahashi, J. Tsukamoto // *Synthetic Metals*. – 1985. – Vol. 11, Iss. 1. – Pp. 9–20.
103. *P. L. Andres*. Strong covalent bonding between two grapheme layers / P. L. Andres, R. Ramirez, J. A. Verges // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77, Iss. 4. – Pp. 1–15.

104. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy / P. Nemes-Incze, Z. Osvatha, K. Kamarasb, L. P. Biro // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46. – Pp. 1435–1442.
105. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang [et al.] // *Solid State Communications*. – 2008. – Vol. 146, Iss. 9–10. – Pp. 351–355.
106. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets / C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner [et al.] // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7, Iss. 11. – Pp. 3499–3503.
107. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation / Z. S. Wu, W. Ren, L. Gao [et al.] // *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3, Iss. 2. – Pp. 411–417.
108. Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure / J. Du, L. Zhao, Y. Zeng [et al.] // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49, Iss. 4. – Pp. 1094–1100.
109. Evolution from graphite to graphene elastomer composites / K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, Y. Grohens // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – Vol. 39, Iss. 4. – Pp. 749–780.
110. *J-C. Huang*. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends / J-C. Huang // *Advances in Polymer Technology*. – 2002. – Vol. 21, Iss. 4. – Pp. 299–313.
111. *M. E. Spahr*. Carbon black for electrically conductive polymer applications M. E. Spahr, R. Gilardi, D. Bonacchi // *Encyclopedia of polymers and composites*. Springer, Berlin. – 2013. – Pp. 1–26.
112. Electrical properties and applications of carbon based nanocomposite materials: an overview / R. Sanjines, M. D. Abad, C. Vaju [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, Iss. 4. – Pp. 727–733.

113. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties / Z. Spitalsky, D. Tasisb, K. Papagelis, C. Galiotis // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35, Iss. 3. – Pp. 357–401.
114. *R. M. Mutiso*. Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers / R. M. Mutiso, K. I. Winey // *Progress in Polymer Science*. – 2015. – Vol. 40, Iss. 1. – Pp. 63–84.
115. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review / P-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J-K. Kim // *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*. – 2010. – Vol. 41, Iss. 10. – Pp. 1345–1367.
116. Recent advances in graphene based polymer composites / T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35, Iss. 11, – Pp. 1350–1375.
117. *P. N. Khanam*. Electrical properties of grapheme polymer nanocomposites / P. N. Khanam, D. Ponnamma, M. A. AL-Madeed // In: Sadasivuni KK et al (eds) *Graphene-based polymer nanocomposites in electronics*. Springer series on polymer and composite materials. Springer International Publishing, Switzerland, 2015. – Pp. 25–47.
118. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black / M. Sumita, A. Sakata, S. Asai [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 1991. – Vol. 25, Iss. 2. – Pp. 265–271.
119. *K. P. Sau*. Carbon fiber filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend / K. P. Sau, T. K. Chaki, D. Khastgir // *Polymer*. – 1998. – Vol. 39, Iss. 25. – Pp. 6461–6471.
120. *K. P. Sau*. Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber / K. P. Sau, T. K. Chaki, D. Khastgir // *Journal of Materials Science*. – 1997. – Vol. 32, no. 21. – Pp. 5717–5724.
121. *Polymer blends, vol 1, 2* / D. R. Paul, S. Newman. – Academic Press, New York, – 1978. – 536 P.

122. *A. K. Sirkar*. Carbon black transfer in blends of cis-poly(butadiene) with other elastomers / *A. K. Sirkar, T. G. Lamond* // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1973. – Vol. 46, Iss. 1. – Pp. 178–191.
123. *J. Meyer*. Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials / *J. Meyer* // *Polymer Engineering and Science*. – 1973. – Vol. 13, Iss. 6. – Pp. 462–468.
124. *E. K. Sichel*. Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride) / *E. K. Sichel, J. I. Gittleman, P. Sheng* // *Physical Review B covering condensed matter and materials physics*. – 1978. – Vol. 18, Iss. 10. – Pp. 5712–5716.
125. The electrical conductivity of polymer blends filled with carbon-black / *G. Jeuskens, J. L. Gielen, D. Geshef, R. Deltour* // *European Polymer Journal*. – 1987. – Vol. 23, Iss. 12. – Pp. 993–995.
126. *A. K. Sirkar*. Softer conductive rubber compounds by elastomer blending / *A. K. Sirkar* // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1981. – Vol. 54, Iss. 4. – Pp. 820–834.
127. *E. M. Abdel-Bary*. Factors affecting electrical conductivity of carbon black-loaded rubber I. Effect of milling conditions and thermal-oxidative aging on electrical conductivity of HAF carbon black-loaded styrene–butadiene rubber / *E. M. Abdel-Bary, M. Amin, H. H. Hassan* // *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*. – 1977. – Vol. 15, Iss. 1. – Pp. 197–201.
128. *P. K. Pramanik*. Effect of some processing parameters on the resistivity of conductive nitrile rubber composites / *P. K. Pramanik, T. N. Saha, D. Khastgir* // *Plastics, rubber and composites processing and applications*. – 1992. – Vol. 17, Iss. 3. – Pp. 179–185.
129. *N. C. Das*. Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites / *N. C. Das, T. K. Chaki, D. Khastgir* // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, Iss. 6. – Pp. 807–816.

130. *Y. Y. Huang*. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties / *Y. Y. Huang, E. M. Terentjev* // *Polymers*. – 2012. – Vol. 4, Iss. 1. – Pp. 275–295.
131. Electrical conductivity enhancement of polycarbonate/poly(styrene-co-acrylonitrile)/carbon nanotube composites by high intensity ultrasound / *S. Kim, J. W. Lee, I-K. Hong, S. Lee* // *Macromolecular Research*. – 2014. – Vol. 22, Iss. 2. – Pp. 154–159.
132. *D. R. Fernandez*. Analysis of resistivity in a rubber compound / *D. R. Fernandez, A. J. Marzocca* // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1991. – Vol. 64, Iss. 4. – Pp. 501–509.
133. *M. Rahaman*. Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: effect of carbon black structure / *M. Rahaman, T. K. Chaki, D. Khastgir* // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46, Iss. 11. – Pp. 3989–3999.
134. *J-C. Huang*. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends / *J-C. Huang* // *Advances in Polymer Technology*. – 2002. – Vol. 21, Iss. 4. – Pp. 299–313.
135. *Z. H. Li*. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber / *Z. H. Li, J. Zhang, S. J. Chen* // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2008. – Vol. 2, Iss. 10. – Pp. 695–704.
136. *A. Voet*. Temperature effect of electrical resistivity of carbon black filled polymers / *A. Voet* // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1981. – Vol. 54, Iss. 1 – Pp. 42–50.
137. *S. K. Bhattacharya*. Effect of temperature on the electrical conductivity of poly(vinyl chloride)–copper composites / *S. K. Bhattacharya, S. Basu, S. K. De* // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1980. – Vol. 25, Iss. 1. – Pp. 111–118.
138. *M. Amin*. Conductivity of carbon black-loaded styrene–butadiene rubber / *M. Amin, H. H. Hassan, E. M. Abdel-Bary* // *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*. – 1974. – Vol. 12, Iss. 11. – Pp. 2651–2657.

139. *E. M. Abdel-Bary*. Factors affecting electrical conductivity of carbon black-loaded rubber. II. Effect of concentration and type of carbon black on electrical conductivity of SBR / *E. M. Abdel-Bary, M. Amin, H. H. Hassan* // *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*. – 1979. – Vol. 17, Iss. 7. – Pp. 2163–2172.
140. *M. Amin*. Influence of solvent penetration on the electrical conductance of pre-extended FEF carbon black-loaded rubbers / *M. Amin, H. H. Hassan, E. M. Abdel-Bary* // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1989. – Vol. 37, Iss. 5. – Pp. 1209–1219.
141. *H. M. Allak*. I-V characteristics of carbon black-loaded crystalline polyethylene / *H. M. Allak, A. W. Brinkman, J. Woods* // *Journal of Materials Science*. – 1993. – Vol. 28, no. 1. – Pp. 117–120.
142. *T. M. Aminabhavi*. Electrical resistivity of carbon-black-loaded rubbers / *T. M. Aminabhavi, P. E. Cassidy, C. M. Thomson* // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1990. – Vol. 63, Iss. 3. – Pp. 451–471.
143. *Carbon fiber in engineering* / *M. Langley*. – McGraw Hill, London, 1973. – 280 P.
144. *S. K. Bhattacharya*. Review on metal-filled plastics. part1: electrical conductivity / *S. K. Bhattacharya, A. C. D. Chaklader* // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 1982. – Vol. 19, Iss. 1. – Pp. 21–51.
145. Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites / *X. J. He, J. H. Du, Z. Ying, H. M. Cheng* // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86, Iss. 6 – Pp. 062112 - 062112-3.
146. *M. Rahaman*. Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites / *M. Rahaman, T. K. Chaki, D. Khastgir* // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48, Iss. 21. – Pp. 7466–7475.
147. *S-J. Park*. PTC/NTC behaviors of nanostructured carbon black-filled HDPE polymer composites / *S-J. Park, M-K. Seo, J-R. Lee* // *Carbon Letters*. – 2001. – Vol. 2, Iss. 3–4. – Pp. 159–164.

148. *J. Feng*. Positive and negative temperature coefficient effects of an alternating copolymer of tetrafluoroethylene–ethylene containing carbon black-filled HDPE particles / *J. Feng, C-M. Chan* // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41, Iss. 19. – Pp. 7279–7282.
149. *J. Feng*. Double positive temperature coefficient effects of carbon black-filled polymer blends containing two semicrystalline polymers / *J. Feng, C-M. Chan* // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41, Iss. 12. – Pp. 4559–4565.
150. Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров / *Е. В. Черникова, А. А. Ефимова, В. В. Спиридонов* [и др.]. – Москва, 2013. – 112 с.
151. ГОСТ 20214-74. Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 13.09.74 N 2154. Дата введения: 01.01.1976.
152. *А. М. Зюзин, А. А. Карпеев*. Патент RU 2780816 С1, Российская федерация, СПК Н03К 17/00, Н03К 17/687, Н03К 3/00 «Высоковольтный электронный ключ»; заявл. 05.05.2022; опубл. 04.10.2022 Бюл. №28.
153. *В. Е. Живулин*. *В. Е. Живулин, Л. А. Песин, Д. В. Иванов* // *Физика Твёрдого Тела*. – 2016. – Т. 58, В. 1. – С. 87–91.
154. Polycarbonate-Carbon Nanofibers Composites: An Electron Spin Resonance Study / *M. Chipara, W. J. Brittain, K. T. Lau, M. D. Chipara* // *Polymers & Polymer Composites*. – 2008. – Vol. 16, Iss. 8. – Pp. 519–526.
155. Electron spin resonance study of single-walled carbon nanotubes / *A. A. Monge, N. Ferrer-Anglada, V. Lloveras* [et al.] // *Physica Status Solidi*. – 2011. – Vol. 248, Iss. 11. – Pp. 2564–2567.
156. Electron Spin Resonance on Carbon Nanotubes–Polymer Composites / *M. Chipara, J.M. Zaleski, D. Hui* [et al.] // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol. 43, Iss. 23. – Pp. 3406–3412.

157. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев – М.: Наука, 1972. – 670 с.
158. Магнитный резонанс в металлах / Ж. Винтер. – М.: Мир, 1976. – 288 с.
159. *F. J. Dyson*. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect / *F. J. Dyson* // *Physical Review*. – 1955. – Vol. 98, Iss. 2. – Pp. 349–359.
160. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон. – М.: Мир, 1975. – 552 с.
161. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. – М.: Мир, 1970. – 435 с.
162. *К. В. Гусев*. Механизмы влияния углеродных нанотрубок на физические свойства полимерных композитов / *К. В. Гусев, А. И. Ванин, В. Г. Соловьев* и др. // *Письма в Журнал Технической Физики*. – 2020. – Т. 46, В. 11. – С. 8–10.
163. Nonlinear conductive properties and scaling behavior of conductive particle filled high-density polyethylene composites / *Q. Zheng, L. Shen, W. Li [et al.]* // *Chinese Science Bulletin*. – 2005. – Vol. 50, Iss. 5. – Pp. 385–395.
164. *N. C. Das*. Effect of filler treatment and crosslinking on mechanical and dynamic mechanical properties and electrical conductivity of carbon black-filled ethylene–vinyl acetate copolymer composites / *N. C. Das, T. K. Chaki, D. Khastgir* // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 90, Iss. 8. – Pp. 2073–2082.
165. *N. C. Das*. Conductive rubbers made by adding conductive carbon black to EVA, EPDM, and EVA–EPDM blends / *N. C. Das, T. K. Chaki, D. Khastgir* // *Plastics, Rubber and Composites*. – 2001. – Vol. 30, Iss. 4. – Pp. 162–169.
166. *А. В. Марков*. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом / *А. В. Марков, А. С. Чижов* // *Тонкие химические технологии*. – 2019 – Т. 14, В. 2. – С. 60–69.

167. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита на основе углеродных многостенных нанотрубок / А. А. Бабаев, П. П. Хохлачев, Е. И. Тербуков [и др.] // Физика Твёрдого Тела. – 2015 – Т. 57, В. 2. – С. 404–407.
168. Электропроводность композита «полиэтилен – диоксид ванадия» / Е. В. Антонова, В. Р. Колбунов, А. С. Тонкошкур, А. Ю. Ляшков // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2013. – Т. 4. – С. 44–48.
169. *F. El-Tantawy*. In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin–carbon black composites for electrical heater applications / F. El-Tantawy, K. Kamada, H. Ohnabe // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 56, Iss. 1–2. – Pp. 112–126.
170. *Г. С. Бочаров*. Нелинейное сопротивление полимерных нанокомпозитов с присадкой углеродных нанотрубок в условиях перколяции / Г. С. Бочаров, А. В. Елецкий, А. А. Книжник // *Журнал Технической Физики*. – 2016. – Т. 86, В. 10. – С. 64–68.