

УДК 548.732

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ КАУЧУКА НАИРИТ С ГРАФИТОМ ОТ КОЛИЧЕСТВА НАПОЛНИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

А.А. МАРТИРОСЯН, В.Н. АГАБЕКЯН, А.М. СЕДРАКЯН,
П.А. ГРИГОРЯН, Х.А. ИСМАИЛ

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 19 ноября 2004 г.)

Получены графитовые композиции полихлоропрена наирит в пропорциях 1:0,05, 1:0,15, 1:0,25, 1:0,75. Показано, что если увеличение процентного содержания графита приводит к резкому уменьшению удельного электросопротивления, то рост температуры неоднозначно влияет на это свойство композиций. Определены закономерности изменения энергии активации с ростом количества графита.

Ранее нами проведены исследования удельного электросопротивления полихлоропрена наирит с различными электропроводящими наполнителями в зависимости от их вида, температуры и старения [1]. В этой работе был выяснен характер поведения удельного сопротивления в зависимости от температуры. Однако оставался невыясненным целый ряд вопросов, касающихся динамики физических процессов, протекающих в образцах, с постепенным увеличением количества наполнителя и роста температуры.

В настоящей работе проведено более подробное изучение этих вопросов. Определены значения и характер изменений энергии активации для всех образцов в зависимости от количества наполнителя.

Полимерные композиции с электропроводящими наполнителями можно получить различными способами – либо высаживанием полимера из раствора [2,3], либо получением его непосредственно на металле путем инициирования полимеризации на свежей поверхности, возникающей на вибропомоле металлического порошка в среде мономера, либо прессовкой металлического порошка в полимерную массу [4].

В наших опытах мы получали композиции из полихлоропренового каучука добавлением разных весовых пропорций размельченного графита (размеры частиц порядка 1 мкм) в бензольный раствор полихлоропрена. Полученные смеси выпаривались, при этом их помешивали периодически до загустения. Весовые пропорции были равны 1:0,05, 1:0,15, 1:0,25, 1:0,75.

После выпаривания пленки отделялись, промывались водой и затем

высушивались на воздухе. Электросопротивление образцов определялось на тераомметре Е6-13А. Рентгенограммы от композиций получали на лауэвской камере излучением CuK_α .

Помещая образцы в термоустановку и нагревая от комнатной температуры до 50°C (ниже T_m), определяли значения электросопротивления с интервалом $2-4^\circ\text{C}$. Исходя из известной зависимости удельного электросопротивления полимера от температуры $\rho = \rho_0 e^{\varepsilon/kT}$ [4-6], где ρ_0 – удельное электросопротивление при нулевой температуре, k – постоянная Больцмана, а ε – энергия активации, были построены зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ для всех композиций, графики которых приведены на рис.1. Как следует из графиков, с увеличением пропорций графита удельное сопротивление композиции падает с 10^{10} ом·м до 10 ом·м. Далее с увеличением температуры в чистом наирите наблюдается небольшое увеличение электропроводности, что согласуется с литературой [7]. При добавлении 50 мг графита наклон прямой графика уменьшается – увеличение температуры приводит к небольшому росту удельной электропроводности. Уже начиная со 150 мг графита, с ростом температуры заметен рост удельного сопротивления, хотя и это увеличение не превосходит имеющийся порядок значений.

По графикам определены значения энергий активации как чистого наирита, так и композиций. Согласно полученным значениям, энергия активации уменьшается, начиная с $0,56 \cdot 10^{-19}$ дж (наирит) до $0,064 \cdot 10^{-19}$ дж (1:0,75).

Характер температурной зависимости полученных композиций, по нашему мнению, можно трактовать следующим образом. При увеличении температуры в чистом наирите происходит рост подвижности аморфных участков макромолекул, что способствует более легкому передвижению свободных ионов небольших смесей, содержащихся в образце.

Добавление малого количества графита (0,05%) не может изменить характера зависимости удельного сопротивления от температуры, хотя и проникновение микрочастиц графита в межмолекулярные участки аморфных областей приводит к уменьшению энергии активации (уменьшается наклон прямой графика). При дальнейшем увеличении количества графита удельное электросопротивление растет с ростом температуры. Для композиций 1:0,5 и 1:0,75 наблюдается насыщение этой зависимости, т.е. при температурах, близких к T_m , удельное сопротивление уже не меняется. Это, очевидно, можно объяснить тем, что большие количества графитовых микрочастиц уже при выпаривании раствора обволакивают макромолекулы в той или иной степени и мешают им сложиться в кристаллические ламели. Эту мысль подтверждают рентгенограммы, полученные нами ранее для композиций с пропорциями графита 1:0,1; 1:0,5 и 1:1 (рис.2) [1]. На этих рисунках видна динамика изменения надмолекулярной структуры композиций полихлоропрен – графит в зависимости от концентрации последнего. С увеличением пропорций наполнителя происходит уменьшение размеров кристаллитов наирита вплоть до полной аморфизации матрицы (1:1).

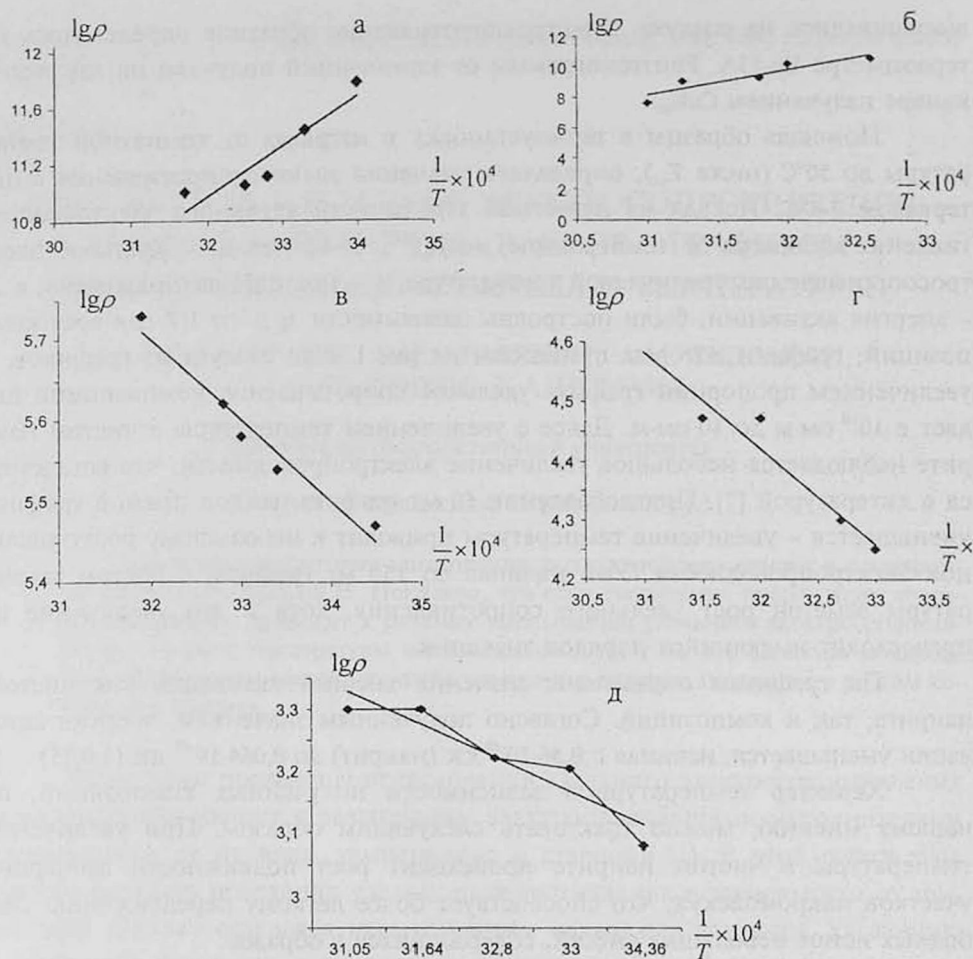


Рис.1. Зависимость удельного электросопротивления ($\lg \rho$) от $1/T$ (T — температура в К): а — для чистого наирита, б — для композиции с графитом 0,05%, в — 0,15%, г — 0,25%. д — 0,75%, значения ρ даны в ом·см.

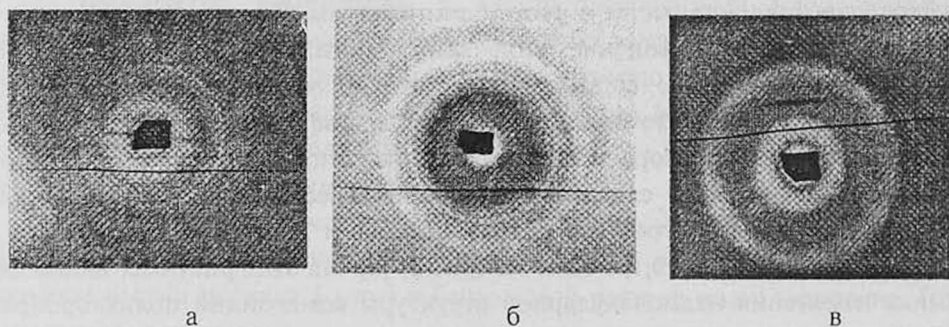


Рис.2. Рентгенограммы от композиций с пропорциями: а — 1:0,1; б — 1:0,5 и в — 1:1.

Для композиций 1:0,15 и 1:0,25 при температурах, близких к $T_{м}$, наблюдается некоторое увеличение удельной электропроводности. Это можно объяснить следующим образом. При введении 15% графита и больше в раствор макромолекулы полихлоропрена, обволакиваясь графитовыми частицами, постепенно теряют свою способность складываться в ламели и кристаллиты. Если при комнатной температуре удельное электросопротивление образцов уменьшается до 10^5-10^3 ом-м, то повышение температуры приводит к увеличению подвижности макромолекулярных цепей, что и приводит к некоторому уменьшению электропроводности.

Интересно небольшое увеличение проводимости при T , близких к $T_{м}$, для пропорций 1:0,25 и 1:0,75. Этот рост проводимости, очевидно, происходит из-за того, что небольшие кристаллиты, еще имеющиеся в композициях, при $T \rightarrow T_{м}$ начинают разворачиваться, и микрочастицы проникают в эти области, обеспечивая лучшую проводимость.

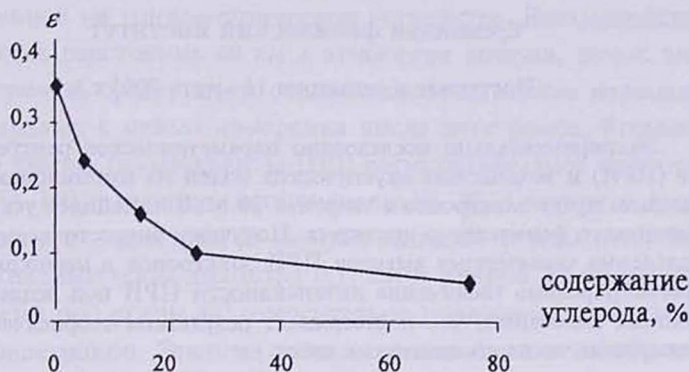


Рис.3. Зависимость энергии активации ϵ от количества наполнителя.

Сравнение значений энергии активации композиций различных процентных содержаний графита показывает (рис.3), что с ростом количества графита энергия активации ϵ уменьшается экспоненциально: $\epsilon \sim e^{-\alpha}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Мартirosян, В.Н.Агабекян, П.А.Григорян. Ученые записки ЕГУ, 2, 60 (2003).
2. С.Д.Левина, К.П.Лобанова, Н.А.Платэ. ДАН СССР, 132, 1140 (1960).
3. С.Д.Левина, К.П.Лобанова, А.В.Ванников. ДАН СССР, 141, 662 (1961).
4. Органические полупроводники (под ред. Н.В.Топчиева). М., изд. АН СССР, 1963.
5. С.К.Subramanian, A.B.Kaiser, P.W.Gilberd, B.Wessling. J. Polym. Sci., B31, 1425 (1993).
6. A.B.Kaiser, C.K.Subramanian, P.W.Gilberd, B.Wessling. Synth. met., 69, 197 (1995).
7. А.А.Тареп. Физико-химия полимеров, М., Наука, 1978.