

УДК 548.732

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА ОТ ВИДА НАПОЛНИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

А.А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 13 сентября 2006 г.)

Изучена электропроводность нанокomпозитов на основе полистирола в зависимости от различных наполнителей и температуры. Показано, что добавление алюминия и бронзы приводит к понижению температуры стеклования, а углерода - к последовательному росту проводимости с ростом температуры.

Известно, что полимеры, благодаря своему строению, являются хорошими изоляторами. В то же время они упруги, изнoсоустойчивы, прочны, что делает их незаменимыми в качестве многих изделий в технике и в различных областях народного хозяйства. Однако в настоящее время методом введения в полимерную матрицу различных наполнителей получены новые материалы - так называемые полимерные композиты, обладающие уникальными свойствами, присущими как полимерам, так и проводникам и полупроводникам [1,2]. Эти свойства еще более расширили области их применения. К примеру, металлонаполненные полимерные материалы могут быть использованы для изготовления проводящих лент, проволоки, термисторов [3], термоэлементов [4]. Еще более интересны по своим свойствам нанокomпозиты (структурированные материалы со средним размером одной из фаз менее 100 нм. Эти материалы привлекают внимание свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника. Добавление в полимерную матрицу наночастиц приводит к возникновению новых свойств композиций.

Ранее нами исследована зависимость удельного сопротивления полихлоропрена и полистирола от температуры [5]. Добавление небольшого количества проводящего вещества в полимерную матрицу приводило к резкому возрастанию проводимости. Ввиду этого целью настоящей работы было изучить зависимость удельной электропроводности нанокomпозитов, полученных добавлением алюминиевого, бронзового и углеродного порошков в полистироловую матрицу, от температуры среды.

Образцы получались методом растворения полистирола (ПС) в дихлорэтaне, добавлением порошков алюминия, бронзы и углерода в раствор и выпариванием при комнатной температуре. Весовые пропорции матрицы и наполнителя были равны 1:0,5, соответственно. До загустения растворы постоянно размешивались. После выпаривания пленки отделялись, промывались водой

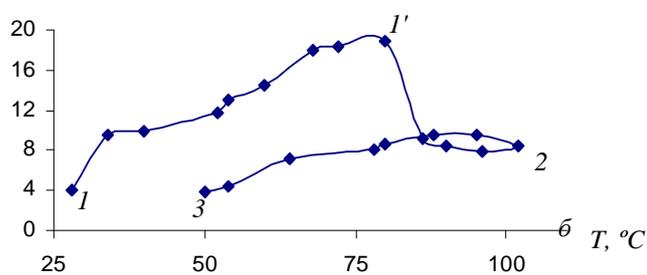
и высушивались на воздухе. Удельное сопротивление образцов определялось тераомметром Е6-13А. Использовались омические контакты. Рентгенограммы от образцов получали на камере РКСО излучением CuK_{α} . Для определения размеров частиц использованных порошков анализировались кривые интенсивности дифракционных линий полученных рентгенограмм. Помещая образцы в термоустановку и нагревая от комнатной температуры до 90-100°C, определяли значения электросопротивления.

Зависимость удельного сопротивления композитов от температуры приведена на рис.1а,б,в, при ее росте (кривая 1-2) и понижении (кривая 2-3). Размеры частиц вводимых порошков определялись рентгенографически методом определения полуширины дифракционной линии [7,8] по формуле $L = 0.9\lambda / \beta \cos \vartheta$ с введением поправки пересчета миллиметров на радианы. Расчеты показали, что размеры частиц вводимых порошков находятся в пределах 5-10 нм.

Из рис.1а (ПС с алюминием) следует, что при повышении температуры до 60°C наблюдается рост удельного сопротивления (1-1'), а последующий рост температуры приводит к его уменьшению. Для ПС с бронзовым наполнителем (рис.1б) рост удельного сопротивления продолжается до 80°C, а затем идет значительный спад (кривая 1'-2). Можно утверждать, что добавление алюминия и бронзы в матрицу приводит к уменьшению температуры стеклования ($T_{ст}$ полистирола $\sim 100^\circ C$). Известно [6], что повышение температуры полистирола приводит к деструкции главной цепи, появляются свободные радикалы с неспаренными электронами. При этом частицы алюминия, и бронзы могут взаимодействовать с появившимися радикалами, образуя как ионные, так и водородные связи. Усиливаются взаимодействия между звеньями макромолекул и очевидно, что это взаимодействие больше в композитах с алюминиевым наполнителем, чем с бронзовым (ср. $T_{ст}$ для алюминия 60°C, а для бронзы (80°C). Это в свою очередь приводит к уменьшению подвижности звеньев и, следовательно, к понижению $T_{ст}$.

Понижение температуры от 100°C и ниже (кривая 2-3) приводит к увеличению удельного сопротивления, однако при тех же температурах это значение ниже (рис.1а,б,в).

Своеобразно поведение нанокompозитов полистирола с углеродным наполнителем (рис.1в). С повышением температуры до 100°C и выше наблюдается последовательный рост проводимости. Такое поведение согласуется с результатами исследований Б.Весслинга [9], согласно которым добавление углеродного порошка в раствор полистирола приводит к образованию вокруг углеродных частиц оболочек из макромолекул матрицы. При увеличении температуры с ростом подвижности макромолекулярных звеньев возникшие трубчатые оболочки, так называемые хлопьевидные частицы (floculated particles) все больше стыкуются друг с другом, что и приводит к увеличению проводимости.



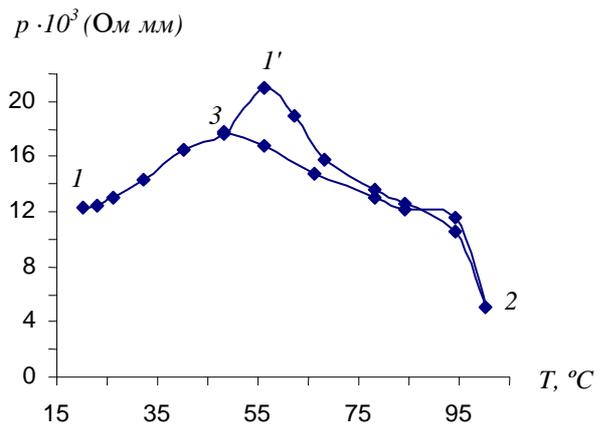
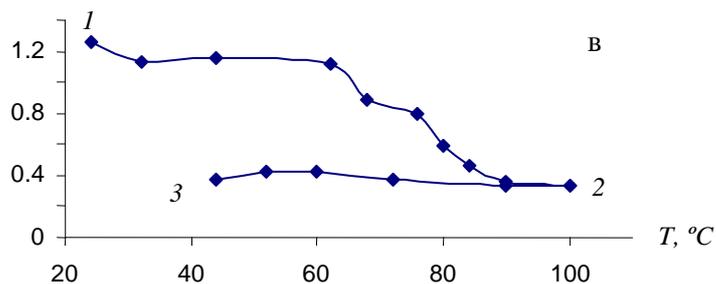


Рис.1. Зависимость удельного сопротивления от температуры (при росте температуры - отрезок 1-2, при понижении - 2-3) для композиций на полистироловой основе: а) с алюминиевым наполнителем, б) с бронзовым, в) с углеродным.

Энергия активации композитов, рассчитанная из зависимости $\lg \rho$ от $1/T$ (отрезок кривой 1-1') [6], для ПС с алюминием и бронзой равна 1,4 эВ, а для ПС с углеродом 2,25 эВ (кривая 1-2),



что хорошо согласуется с уменьшением электросопротивления при повышении температуры - для ПС с алюминием и бронзой на 6-8 порядков, а для ПС с углеродом на 4 порядка.

Резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что алюминий- и бронзо-содержащие нанокompозиты на полистироловой матрице снижают температуру стеклования. А электросопротивление углеродосодержащих нанокompозитов стабильно уменьшается с ростом температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. T.Vossmeier, L.Katsikas, M.Giersig, I.Popovic. J. Chem. Phys., **98**, 7665 (1994).
2. В.М.Неверов, С.Н.Чвалун. Высокмолекуляр. соединения А, **42**, 450 (2000).
3. D.Kersta. J. Pol. Sci., **10**, 447 (1953).
4. И.А.Остряков. Химическая промышленность, **3**, 88 (1959).
5. А.А.Мартirosян, В.Н.Агабекян, А.М.Седракян, П.А.Григорян, Х.А.Исмаил. Изв. НАН Армении, Физика, **40**, 278 (2005).
6. Органические полупроводники, под ред. А.В.Топчиева. М., изд. АН СССР, 1963.
7. Я.С.Уманский. Рентгенография металлов. М., Металлургия, 1969
8. М.А.Мартынов, К.А.Вылегжанина. Рентгенография полимеров, М., Химия, 1972.
9. B.Wessling, H.Volk, W.R.Mathew, V.G.Kullarni. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **160**, 205 (1988).

ՊՈԼԻՍՏԻՐՈԼԻ ՀԻՄՔՈՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԼՅՈՆՎԱԾ ՆՅՈՒԹԻ ՏԵՍԱԿԻՑ ԵՎ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

Ա.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտված է պոլիստիրոլի հիմքով նանոկոմպոզիտների էլեկտրահաղորդականությունը կախված տարբեր լցոններից և ջերմաստիճանից: Արդյունքներից հետևում է, որ ալյումինիումի և բրոնզի լցոնները իջեցնում են ապակիացման ջերմաստիճանը, իսկ ածխածնի լցոնը բերում է հաղորդականության հետևողական աճին՝ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց:

DEPENDENCE OF THE CONDUCTIVITY OF POLYSTIROL-BASED NANOCOMPOSITES ON THE TYPE OF FILLERS AND TEMPERATURE

A.A. MARTIROSYAN

The conductivity of nanocomposites on the basis of polystirol depending on different fillers and temperature is investigated. The obtained dependences show that the aluminum and bronze fillers lead to the decrease in the glass-transition temperature, while the carbon leads to the subsequent increase in the conductivity with increasing temprature.