

МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

Цванкин Д. Я., Абдинасыров А., Амитон И. П.,
Генин Я. В., Козлова И. Е., Федин Э. И.

Полимерные композиции, содержащие хорошо проводящие наполнители, широко используются в различных областях техники [1, 2]. Композиции, в состав которых входят графит и другие углеродные наполнители, обладают широким диапазоном проводимости наряду с хорошими механическими свойствами.

В работе изучали композиции, состоящие из ПОМ и графита. Исследовалось изменение электропроводности композиций на постоянном токе под влиянием магнитного поля, т. е. магнитосопротивление. Магнитосопротивление обычно характеризуется величиной $\Delta r/r$, где r — сопротивление образца в отсутствие магнитного поля, а Δr — изменение сопротивления под действием магнитного поля H [3]. Помимо магнитосопротивления на аналогичных образцах были проведены опыты по определению эффекта Холла. Однако измерить напряжение Холла не удалось.

Магнитосопротивление чистого графита изучалось в значительном числе работ [4, 5]. В большинстве случаев исследовали очищенные монокристаллы графита. При пропускании тока вдоль углеродных сеток и при направлении магнитного поля по нормали к этим сеткам в поле ~ 10 кЭ магнитосопротивление $\Delta r/r$ чистых монокристаллов графита при комнатной температуре может достигать 30—40% [6].

Данные о магнитосопротивлении дисперсных графитовых материалов сильно различаются в зависимости от условий приготовления образцов. Для поля 10 кЭ наиболее характерны величины $\Delta r/r \sim 5\text{--}10\%$, найденные в ряде работ для различных марок естественного и искусственного графита [7—9]. На спрессованных образцах цейлонского графита максимальная величина $\Delta r/r$ составляла 15% [9]. Изучение магнитосопротивления композиционных материалов на основе графита, насколько нам известно, до сих пор не проводилось.

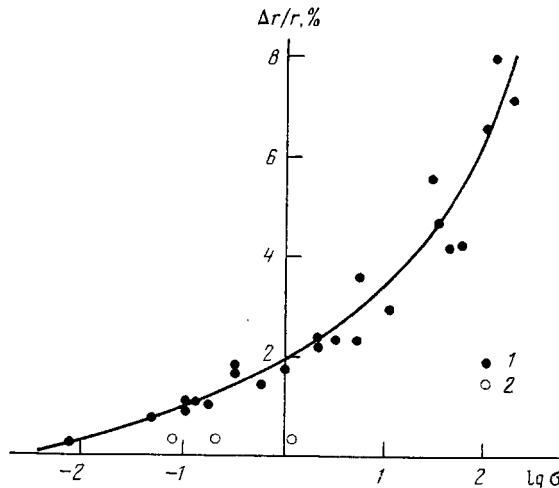
Образцы готовили из порошкообразного графита различных марок — Ботогольского обеззоленного, Тайгинского марки ЭУТ-1, электроугольного марки ЭГ-74 и порошка ПОМ. Графит измельчали и тщательно перемешивали с полимером. Содержание графита в смеси варьировалось от 15 до 70 вес.%. Смесь прессовали при 210°. Часть образцов с содержанием графита <44% подвергали далее вытяжке для улучшения ориентации. Образцы для исследования электрических свойств вырезали в виде пластинок длиной 35, шириной ~ 5 (плоскость пластинки 35×5 м) и толщиной ~ 1 мм.

Рентгенографические съемки, проведенные по различным направлениям, показали, что все образцы ориентированы таким образом, что плоскости углеродных сеток графита располагаются преимущественно параллельно плоскости пластинки. Наибольшей ориентации удавалось достичь при содержании графита 15—20%. При увеличении содержания графита степень ориентации несколько уменьшается.

Для изготовления максимально неориентированных, изотропных образцов исходную смесь порошков прессовали в виде длинных цилиндров диаметром ~ 10 мм. Пластинки, вырезанные вдоль оси цилиндров, практически были неориентированными. Для оценки ориентации образцов, помимо рентгеновских съемок, электропроводность определяли в двух направлениях: вдоль и поперек плоскости образца. В ориентированных образцах отношение удельных сопротивлений в этих направлениях варьировалось от 20 до 1000. В неориентированных образцах, вырезанных из столбиков, отношение удельных сопротивлений составляло 1—5.

Для измерений проводимости и магнитосопротивления на концах пластинок укреплялись токовые электроды, а в средней части пластинок —

потенциальные электроды. Электроды изготавливались из латунных сеток или тонких проволочек ($d=0,3$ мм) и приклеивались к образцам аквадагом. Основные измерения проводились при пропускании тока вдоль плоскости образца, т. е. вдоль углеродных плоскостей графитовых частиц, а магнитное поле было направлено по нормали к углеродным плоскостям. В ряде опытов ток и магнитное поле, оставаясь перпендикулярными друг к другу, располагались параллельно плоскости пластинок. Величина $\Delta r/r$ в данном случае не превышала 0,1–0,2%. Все измерения проводились с помощью стабилизированных источников питания и цифровых вольтметров. Токи были в пределах 0,2–10 мА. Магнитное поле постоянного маг-



Зависимость магнитосопротивления $\Delta r/r$ от $\lg \sigma$.
1 – ориентированные образцы, 2 – неориентированные

нита составляло 14 092 Э. Удельные проводимости вдоль плоскостей исследованных образцов были в пределах от 200 до $5 \cdot 10^{-3}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Основные результаты измерений приведены на рисунке в виде кривой, характеризующей зависимость магнитосопротивления $\Delta r/r$ от логарифма удельной электропроводности σ . Результаты показывают, что в ориентированных композиционных материалах, содержащих всего 15–20% графита, можно получить заметное магнитосопротивление $\sim 1\text{--}2\%$. При увеличении содержания графита до 70% магнитосопротивление возрастает до 5–7%. Для неориентированных образцов $\Delta r/r \sim 0,3\%$ независимо от величины σ .

На графике имеется заметный разброс точек. В ряде случаев образцы с одинаковым удельным сопротивлением обладали различным магнитосопротивлением. Причиной этого может быть использование графитов разных марок, различные условия приготовления образцов и разная ориентация графитовых частиц в образцах.

Как известно [3], магнитосопротивление зависит от магнитного поля и удельной электропроводности образцов. Полученная зависимость $\Delta r/r$ от σ представляет интерес для изучения физических свойств композиционных материалов и самого графита, поскольку из чистого графита практически невозможно получить образцы с достаточно большим диапазоном электропроводности.

При обсуждении природы электропроводности в композиционных материалах в большинстве случаев предполагается, что основное сопротивление композиции обусловлено непроводящими слоями, отделяющими друг

от друга частицы с высокой проводимостью. С другой стороны, приведенные данные показывают, что магнитосопротивление в композиционном материале имеет ту же природу, что и в графите. Это видно как из зависимости магнитосопротивления от ориентации, так и из порядка величины $\Delta r/r$. Отсюда следует, что и само сопротивление композиции должно быть в значительной мере обусловлено не сопротивлением барьеров, а внутренним сопротивлением частиц графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
2. Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т. Успехи химии, 1983, т. 52, № 8, с. 1336.
3. Вайсс Г. Физика гальваномагнитных полупроводниковых приборов и их применение. М.: Энергия, 1974.
4. Reynolds W. N. Physical Properties of Graphite. Amsterdam - L.- N. Y.: Elsevier Publishing Co Ltd, 1968.
5. Уббелодзе А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
6. Saule D. E. Phys. Rev., 1958, v. 112, № 3, p. 698.
7. Kinchin G. H. Proc. Roy. Soc. A, 1953, v. 217, № 9, p. 1128.
8. McClelland J. D. Phys. Rev., 1955, v. 100, № 6, p. 1807.
9. Mrozowski S., Chaberski A. Phys. Rev., 1956, v. 104, № 1, p. 74.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
10.XII.1985

УДК 541.64 : 536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА, СОРБИРОВАННОГО В КАПРОНОВЫЕ ВОЛОКНА

Пилигин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.

Определение теплоты прививочной полимеризации газообразных мономеров на полимерную основу представляет интерес для установления особенностей протекания процесса. Концентрация сорбированного мономера обычно невелика (0,1–1,0 вес. %), и расход мономера при полимеризации восполняется за счет сорбции мономера из газовой фазы, а потому можно считать, что теплота прививочной полимеризации складывается из собственно теплоты полимеризации сорбированного мономера E_p и теплоты сорбции E_s . Теплота образования полимерной фазы из сорбированных молекул E_p может заметно меняться при изменении концентрации мономера, как это наблюдали, например, для акрилонитрила, метилметакрилата и тетрафторэтилена, адсорбированных на силикагеле [1]. При изменении степени заполнения потенциальных мест сорбции в полимерных волокнах также заметно меняется величина E_s . Поэтому можно ожидать, что теплота прививочной полимеризации в полимерных системах будет существенно зависеть от условий проведения процесса.

В настоящей работе приведены результаты прямого измерения теплот радиационной прививочной постполимеризации акрилонитрила, сорбированного из газовой фазы в капроновое волокно при 80° и упругости пара, меняющейся в широких пределах. Возможность проведения прививочной полимеризации акрилонитрила на предварительно облученное капроновое волокно была показана ранее в работе [2].

Измерение тепловых эффектов проводили на калориметрической установке, состоящей из двух дифференциальных калориметров типа Кальве. Установка и методика измерений подробно описаны ранее [3]. В ходе экспериментов определяли