

Авторы благодарят Э. В. Генералову и Н. Б. Титову за изготовление псевдокапсулированных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко В. Г., Махотило А. П., Черкашина Р. М., Клеопов А. Г., Березина Н. А., Кузьменок Н. В., Лисецкий Л. Н. В кн.: Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов/Под ред. Жарковой Г. М. Новосибирск: Изд-во ин-та теорет. и прикл. механики СО АН СССР, 1980, с. 17.
2. Сонин А. С., Шибаев И. Н., Эпштейн М. И. Квантовая электрон., 1977, т. 4, № 3, с. 531.
3. Клюкин Л. М. В кн.: Холестерические жидкие кристаллы/Под ред. Жарковой Г. М. Новосибирск: Изд-во ин-та теорет. и прикл. механики СО АН СССР, 1976, с. 88.
4. Fergason J., Goitberg N. Pat. 1153956 (Brit.).
5. Шевчук В. С., Махотило А. П., Тищенко В. Г. В кн.: Холестерические жидкие кристаллы/Под ред. Жарковой Г. М. Новосибирск: Изд-во ин-та теорет. и прикл. механики СО АН СССР, 1976, с. 67.
6. Adams J., Haas W. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1975, v. 30, p. 1.
7. Енуков Ю. В., Сонин А. С. В кн.: Тез. докл. В конф. соц. стран по жидким кристаллам. 1983, т. 1, ч. II, с. 66.
8. Клеопов А. Г., Курик М. В., Лаврентович О. Д., Тищенко В. Г. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, № 10, с. 2422.
9. Де Жен Л. Физика жидких кристаллов/Пер. с англ. под ред. Сонина А. С. М.: Мир, 1977, с. 277.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений

Поступила в редакцию
25.III.1985

Волгоградский политехнический
институт

УДК 541.64:537.311

О МЕХАНИЗМЕ ПРОВОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Анели Д. Н., Топчишвили Г. М.

Одним из основных вопросов в исследовании электропроводящих полимерных композиций в настоящее время является природа проводимости. Несмотря на большое количество работ, посвященных данному вопросу до сих пор не существует единого мнения о механизме переноса заряда в электропроводящих полимерных материалах. Так, по мнению одних авторов [1], перенос заряда осуществляется по цепочкам частиц проводящего наполнителя, между которыми имеется непосредственный контакт. Другие считают, что в матрице композиций частицы разделены прослойками связующего, а проводимость реализуется либо путем перескоков электронов от одной частицы к другой, либо за счет туннельной эмиссии электронов через зазоры между частицами [2].

В настоящей работе сделана попытка оценить применимость существующих теорий механизма проводимости электропроводящих композиций к электропроводящей кремнийорганической резине, полученной аддитивной вулканизацией кремнийорганического высокомолекулярного эластомера марки СКТ-В, наполненного техническим углеродом марки ПМЭ-100В в количестве 60 вес. ч. на 100 вес. ч. связующего. Технология получения резины дана в работе [3].

В ряде работ на примере различных электропроводящих композиций получены температурные зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v . Температурные коэффициенты сопротивления композиции имеют как положительные, так и отрицательные значения (в отдельных случаях

равные нулю). В работе [4] величина ρ_v при повышении температуры вначале возрастает до определенного значения, а при дальнейшем увеличении T уменьшается.

Большинство авторов придерживается мнения, что основной причиной такого характера зависимости ρ_v-T является тепловое расширение матрицы композиции, приводящее к увеличению среднего расстояния между частицами наполнителя [5]. По мере роста температуры активность процессов морфологических изменений в материале повышается, увеличивается подвижность макромолекулярных цепей (вплоть до разрыва отдельных цепей вулканизационной сетки), и следовательно ослаб-

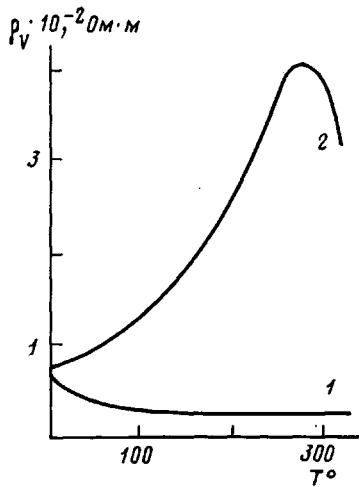


Рис. 1

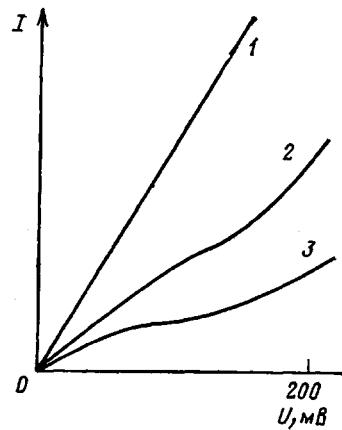


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость ρ_v для электропроводящей кремний-органической резины с фиксированными геометрическими размерами (1) и без их фиксации (2)

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики кремнийорганической резины, снятые при 20 (1), 80 (2) и 150° (3)

ляются внутренние механические напряжения, препятствующие образованию проводящей системы. При этом ρ_v системы уменьшаются.

Возникает вопрос, является ли определяющим в зависимости ρ_v-T изменение расстояния между частицами наполнителя. С целью его выяснения был проведен эксперимент с применением сосуда типа «поршень — цилиндр», позволяющего сохранять геометрические размеры образца при изменении температуры среды [6]. Опыт показал, что зависимость ρ_v-T при этом качественно отличается от аналогичной зависимости, снятой в обычных условиях: с ростом температуры значение ρ_v непрерывно уменьшается (рис. 1, кривая 1), тогда как при нагревании с тепловым расширением образца возрастает (рис. 1, кривая 2). Объяснить полученный результат нетрудно, если допустить, что при нагревании исследуемых материалов имеют место два конкурирующих процесса: возрастание ρ_v , обусловленное увеличением среднего расстояния между частицами технического углерода при тепловом расширении, и снижение ρ_v за счет увеличения активации тепловой эмиссии электронов из частиц наполнителя (как это происходит в полупроводниках).

Таким образом, кривые температурных зависимостей ρ_v при обычном нагревании (без устранения изменения геометрических размеров), приведенные в работах разных авторов, можно рассматривать как суперпозицию двух зависимостей ρ_v-T одна из которых обусловлена только

тепловым расширением, а другая — термической эмиссией электронов. Приняв такое допущение, становится очевидным, что величина и знак температурного коэффициента сопротивления электропроводящих композиций будут определяться в зависимости от того, какой из двух названных процессов будет доминировать.

Представляло интерес выяснить характер температурной зависимости ρ_v с учетом туннельного механизма проводимости, при воздействии на факторы, определяющие туннельное сопротивление. Поскольку известно, что оно зависит от электрического напряжения, были исследованы зависимости $\rho_v - T$ при различных напряжениях. Значения напряжений выбирались настолько малыми, что можно было пренебречь нагреванием образцов за счет джоулевого тепла (по крайней мере оно было ничтожно малым по сравнению с внешним нагреванием). Эксперимент показал, что ρ_v материала при увеличении температуры принимает тем меньшие значения, чем больше приложенное к образцу напряжение. Этот результат хорошо согласуется с известной зависимостью туннельной эмиссии от внешнего электрического поля.

Также было интересно исследовать вольт-амперную характеристику материала при различных температурах. Как отмечено в работе [7], ρ_v может быть омическим и при туннельном механизме проводимости, если напряжение не превышает определенного предела. С учетом отмеченного вольт-амперные характеристики снимали в том интервале напряжений (0–200 мВ), когда напряженность поля между частицами наполнителя станет настолько малой, что туннелирование прекратится. Одновременно учитывалась зависимость туннельного сопротивления от расстояния между частицами (концентрацию наполнителя в электропроводящей резине выбирали с учетом средних размеров между частицами наполнителя не более 0,5 нм). Были получены вольт-амперные характеристики при трех температурах (рис. 2). Видно, что с увеличением температуры прямолинейность характеристик нарушается; причиной последнего является падение напряженности электрического поля между частицами проводящего наполнителя вследствие увеличения среднего расстояния между ними с ростом температуры. Эти результаты также хорошо согласуются с туннельным механизмом проводимости.

Следует отметить, что вольт-амперные характеристики, снятые для образцов с фиксированными геометрическими размерами, в том же интервале напряжений и температур остаются прямолинейными. Как и следовало ожидать, в данном случае устранение теплового расширения образца обусловливает постоянство среднего расстояния между частицами наполнителя и тем самым обеспечивает прямолинейность характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Догадкин Б. А., Печковская К. А. В кн.: Тр. II Всесоюз. конф. по коллоидной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 371.
2. Van Beek L. K., Van Pul B. I. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, № 2, p. 651.
3. Пат. 4062813 (США), 1978; пат. 1025202 (Канада), 1978; пат. 1409695 (Англ.), 1978.
4. Amin M., Hassan H. H., Abdel-Bary E. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 11, p. 2651.
5. Гуль В. Е., Шенфильд П. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984, с. 28.
6. Анели Д. Н., Шаховский Г. П. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 4, с. 397.
7. Simmons J. I. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 6, p. 1798.

Грузинский научно-исследовательский
институт энергетики и гидротехнических
сооружений

Поступила в редакцию
26.III.1985