

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАРИЛАТА И ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО НИКЕЛЯ**

Абдурахманова М. К., Зайнутдинов А. Х., Умаров А. В.,
Абдурахманов У., Магрупов М. А.

Температурная зависимость электропроводности σ композиционных материалов на основе высокодисперсных металлов (Ni, Pt, Au) в диэлектрической матрице (SiO_2 , Al_2O_3), когда концентрация наполнителя ниже критической, описывается выражением [1]

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{T} \right)^n \right], \quad (1)$$

где $A = \text{const}$, $n > 0$. При этом перенос заряда осуществляется туннелированием электронов между изолированными металлическими частицами через диэлектрическую среду [1].

Настоящая работа посвящена выяснению правомочности формулы (1) для описания переноса заряда в композиционных полимерных материалах на основе полиарилата и высокодисперсного никеля.

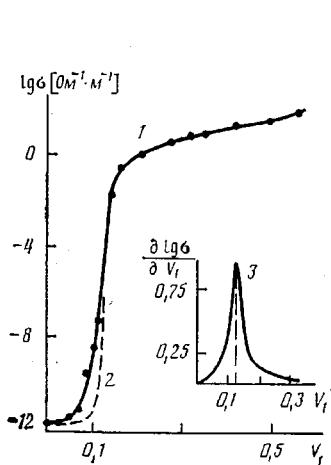


Рис. 1

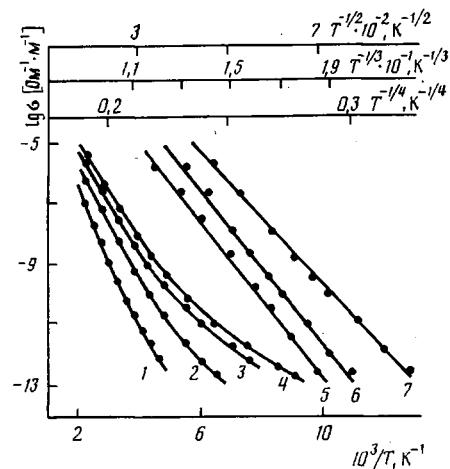


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости электропроводности σ композиционных полимерных материалов на основе полиарилата и высокодисперсного никеля от объемной доли наполнителя V_f и зависимость $\frac{\partial \lg \sigma}{\partial V_f}$ от V_f (3)

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ композиционных полимерных материалов. Объемная доля наполнителя в композиции 0,08 (1); 0,1 (2); 0,107 (3) и 0,118 (4). Графики 1–4 построены в координатах $\lg \sigma - 10^3/T$. Данные для образца 3 представлены также в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$ (5), $\lg \sigma - T^{-1/2}$ (6) и $\lg \sigma - T^{-1/2}$ (7)

Исследовали композиции, полученные термическим разложением формиата никеля в среде полиарилата. Объемную долю V_f металла в композиции варьировали от 0,02 до 0,60. Методом малоуглового рентгеновского исследования показано, что диаметр металлических кластеров никеля в композитах ≤ 300 Å. Электрические измерения в интервале температур 100–400 К проводили на образцах цилиндрической формы (диаметром 15 и высотой 2 мм), полученных горячим прессованием.

Результаты измерений σ в зависимости от V_f , представлены на рис. 1. В области $V_f = 0,1–0,16$ наблюдается резкий рост σ от значений σ_0 полимера до σ_1 наполнителя. Критическая концентрация наполнителя V_c , при которой образуется бесконечный кластер из частиц наполнителя, опреде-

лена дифференцированием значений $\lg \sigma$ композита по V_1 (рис. 1). Таким образом, было найдено, что $V_c \approx 0,125$. Зависимость σ от V_1 при $V_1 < V_c$, рассчитанная по формуле

$$\sigma = \sigma_2 \left(\frac{V_c - V_1}{V_c} \right)^{-q}, \quad (2)$$

полученной в рамках теории протекания [2], где q — критический индекс σ (для трехмерных систем $q=0,98$), приведена на рис. 1. Как видно, экспериментальное значение σ не совпадает с расчетными. Аналогичное несовпадение σ наблюдалось и для металлокерамики [1].

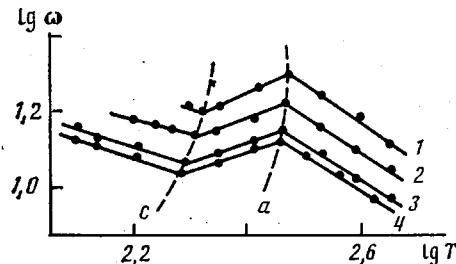


Рис. 3. Температурные зависимости приведенной энергии активации проводимости ω композиционных полимерных материалов. Объемная доля наполнителя в композиции 0,08 (1); 0,1 (2); 0,107 (3) и 0,118 (4)

Температурная зависимость σ образцов при $V_1 < V_c$ представлена на рис. 2. Для проверки применимости закона (1), обычно строят зависимость σ от T в координатах $\lg \sigma \sim T^{-n}$. Как видно из рис. 2, зависимость σ от T удается спрятать не только в координатах $\lg \sigma - T^{-\frac{1}{2}}$, но и в координатах $\lg \sigma - T^{-\frac{1}{3}}$ и $\lg \sigma - T^{-\frac{1}{4}}$.

Для определения n в формуле (1) в металлонаполненных образцах использован метод анализа температурной зависимости приведенной энергией активации проводимости [3, 4]. Показано, что для определения n можно воспользоваться уравнением

$$\begin{cases} \lg \omega = B - n \lg T \\ \omega = \frac{1}{T} \frac{\partial \lg \sigma}{\partial T^{-1}}, \quad B = \text{const} \end{cases}$$

Практически удобнее определить приведенную энергию активации проводимости ω как [4] $\omega = \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg T}$.

На рис. 3 приведена температурная зависимость ω для металлонаполненных образцов, полученная графическим дифференцированием кривых (рис. 2) в координатах $\lg \sigma - \lg T$. Из этих данных видно, что в исследованном интервале температур имеются три области с разной температурной зависимостью — высоко- (I) и низкотемпературная (III), разделяющиеся некоторой переходной областью (II). При низких температурах ($T \leq T_c$, слева от кривой c) имеется область линейной зависимости $\lg \omega$ от $\lg T$, соответствующая экспоненциальному закону $\sigma(T)$ с $n \approx 0,5$, т. е.

$$\sigma \sim \exp \left[- \left(\frac{A}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

В высокотемпературной области ($T \geq T_a$, справа от кривой a) также наблюдается линейная зависимость $\lg \omega$ от $\lg T$, соответствующая экспоненциальному закону $\sigma(T)$ с $n \approx 1$.

Для объяснения поведения зависимости $\sigma(T)$ в металлокерамиках, когда частицы металла не контактируют, предложена заряжающая (туннельная) модель [5], т. е. для переноса заряда электрону необходима энергия ΔE туннелирования от одного нейтрального зерна к другому. При этом образуются два противоположно заряженных зерна. На основе этой модели в работе [6], исходя из неоднородного распределения размеров частиц и пространственного их распределения в металлокерамических материалах, было получено, что на зависимости σ от T могут наблюдаваться

три характерных области. При высоких температурах ($T \geq 300$ К) доминирует проводимость, связанная с переносом зарядов между частицами, являющимися пространственно ближайшими соседями, и должна наблюдаться отчетливо выраженная энергия активации. При низких температурах доминируют переходы между частицами, не являющимися ближайшими соседями, и зависимость σ от T описывается законом (1) с $n \approx 0,5$, а при очень низких температурах $\sigma(T)$ описывается формулой (1) с $n \approx 1/3$. Конкретные температурные области, в которых должны соблюдаться указанные зависимости, как показано в работе [6], зависят от вида функции распределения расстояний между частицами.

Для объяснения зависимости σ от T в исследованных композиционных полимерных материалах может быть применена описанная модель, так как они имеют много общего с металлокерамикой. В обоих случаях металлические кластеры, имея высокую дисперсность, распределены и по размежрам [7]. Действительно, анализ полученных экспериментальных результатов $\sigma(T)$ в рамках развитых в работах [5, 6] представлений показывает, что зависимость $\sigma(T)$ в металлополимерах, полученных на основе поли-акрилата и высокодисперсного никеля, при $V_1 < V_c$ может быть описана формулой (1) при высоких температурах ($T \geq T_a$) с $n \approx 1$, и при низких температурах ($T \leq T_c$) с $n \approx 0,5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abeles B., Ping Sheng, Coutts M. D., Arie V. // Advances Phys. 1975. V. 24. P. 407.
2. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. С. 416.
3. Забродский А. Г. // Физика и техника полупроводников. 1977. № 11. С. 595.
4. Забродский А. Г. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 86. № 2. С. 727.
5. Sheng P., Abeles B., Arie Y. // Phys. Rev. Letters. 1973. V. 31. № 1. P. 44.
6. Hill R. M., Coutts T. J. // Thin Solid Films. 1977. V. 24. № 2. P. 201.
7. Губин С. П., Кособудский И. Д. // Успехи химии. 1983. Т. 11. № 8. С. 1350.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4.X.1986

УДК 541(24+64)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ТОНКИХ СЛОЯХ РАСПЛАВА ПОЛИСТИРОЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Гудова Э. Г., Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т.

Ранее [1] были сформулированы принципы, объясняющие возникновение микрогетерогенности поверхностных слоев полимеров на границе раздела с твердым телом. Одна из причин этого явления — различие в поверхностной энергии и поверхностной активности фракций полимера, отличающихся по ММ. Из теории адсорбции полимеров из растворов известно, что на поверхности твердого тела преимущественно адсорбируются высокомолекулярные фракции. Однако до настоящего времени была опубликована только одна работа, в которой была сделана попытка оценить адсорбцию различных по ММ фракций не из раствора, а из расплава полимера [2]. Задача настоящей работы — установление влияния твердой поверхности на изменение ММР в граничных слоях расплава полимера, прилегающих к поверхности, и оценка той толщины граничного слоя, на которой проявлялось дальнодействующее влияние поверхности и в пределах которой возникала микрогетерогенность, обусловленная различным ММР.

Эксперимент осуществляли путем формирования на твердой поверхности (в данном случае стекло) слоя расплава конечной толщины с последующим анализом изменения ММР полимера на разных расстояниях от границы раздела после длительного контакта расплава с поверхностью.