

**О ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА И ИОН-РАДИКАЛЬНОЙ
СОЛИ ТРИФЕНИЛМЕТИЛФОСФОНИЙ-
ТЕТРАЦИАНХИНОНДИМЕТАН**

Каримов Х. С., Ахмедов Х. М.

Изучение свойств композиций на основе органических полимерных материалов приобретает особое значение в связи с возможностью их использования в качестве тензорезисторов и датчиков давлений [1–3]. Это стимулирует исследования в области получения новых композиционных материалов и разработку приборов на их основе. Цель настоящей работы — получить композицию на основе поли-Н-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) и ион-радикальной соли тетрацианхинондиметана с трифенилметилфосфонием $[\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2]$ и исследовать его тензочувствительность.

Как известно, ПЭПК используют в электрофотографии в качестве основы фоточувствительного материала [4], а $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$ является квазиодномерным органическим полупроводником [5].

Для приготовления образцов использовали ПЭПК с электропроводностью $\sigma = (1-8) \cdot 10^{-7}$ См/м [6] и $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$ с $\sigma_{300\text{ K}} = (2-10) \cdot 10^{-2}$ См/м. Композицию, состоящую из 20 вес. ч. ПЭПК и 80 вес. ч. $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$, получали прессованием смешанных порошков исходных веществ при давлении 10 МПа. Размеры зерен ПЭПК в порошке 5–10 мкм, $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$ 2–3 мкм. Контакты к образцам осуществляли с помощью серебряной пасты или аквадага.

Тензочувствительность композиции определяли с помощью установки со стальной балкой, работающей на изгиб. На поверхности балки с помощью клея БФ-2 последовательно наклеивали полоску папиросной бумаги и образцы. Величину относительных деформаций сжатия и растяжения определяли по методике [7]. Сопротивление образца измеряли с помощью моста Е7-11, а разность потенциалов и ток — потенциометром Р-363-1; исследования проводили в режиме циклических и высоких напряжений и токов. В процессе измерений температура поддерживалась в установке постоянной с точностью $\pm 0,5$ К.

Продольный K_{\parallel} и поперечный K_{\perp} по отношению к действующему механическому напряжению коэффициенты тензочувствительности определяли как $K_{\parallel} = \Delta R_{\parallel}/R_{\parallel}\Delta l$ и $K_{\perp} = \Delta R_{\perp}/R_{\perp}\Delta l$, где $\Delta R_{\parallel}/R_{\parallel}$ и $\Delta R_{\perp}/R_{\perp}$ — относительные изменения продольного и поперечного сопротивлений образца, $\Delta l/l$ — относительная деформация. Измеряли зависимость σ композиции от температуры. Вольт-амперные характеристики снижались при отсутствии и наличии деформаций.

На рис. 1 представлена зависимость $\sigma(T)$. Энергия активации в выражении

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

равна 0,25 эВ. На рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики, измеренные в продольном и поперечном по отношению к механическому напряжению направлениях. Коэффициент нелинейности этих характеристик равен 1,5–2.

На рис. 3 показаны зависимости $\Delta R/R(\Delta l/l)$, полученные в режиме измерения низкими напряжениями и токами. Ниже представлены результаты исследований, приведены значения напряженности электрического поля E и плотности токов j при измерении. Так, при $E=0,1$ В/см и $j=-2 \cdot 10^{-5}$ А/см² K_{\parallel}/K_{\perp} при сжатии равно $(60-90)/(20-40)$, при растяжении составляет $(10-20)/-(10-20)$. При $E=10$ В/см и $j=2 \cdot 10^{-3}$ А/см² K_{\parallel}/K_{\perp} при сжатии равно $(20-40)/(10-20)$, при растяжении $(10-20)/-(10-20)$. Эти результаты показывают, что зависимости $\Delta R/R(\Delta l/l)$ являются асимметричными и коэффициент тензочувствительности при сжатии зависит от режима измерения (E и j). Кроме того, необычен знак коэффициента K_{\perp} при сжатии: деформация в продольном направлении при-

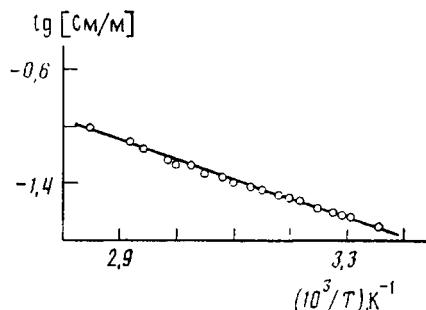


Рис. 1

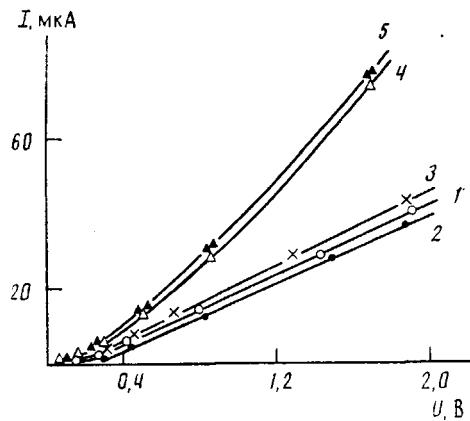


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость электропроводности композиции ПЭПК - $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$ от температуры

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики композиции ПЭПК - $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$: 1 - $\Delta l/l=0$; 2 - при растяжении ($\Delta l/l=2,3 \cdot 10^{-3}$); 3 - при сжатии ($\Delta l/l=2,3 \cdot 10^{-3}$) в продольном направлении; 4 - при $\Delta l/l=0$; 5 - при сжатии или растяжении ($\Delta l/l=2,3 \cdot 10^{-3}$) в поперечном направлении

Рис. 3. Зависимости относительного сопротивления от относительной деформации в композиции ПЭПК - $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$: 1 - продольный эффект, 2 - поперечный

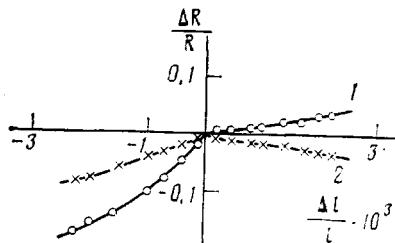


Рис. 3

водит к снижению сопротивлений как в продольном, так и в поперечном направлениях. Подобная аномалия была обнаружена при деформации растяжения на монокристаллах $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ и TEA($\text{TCNQ})_2$ [8].

Проведем оценку электропроводности композиции в рамках переколяционной модели. Переколяционная электропроводность σ_p в двухфазных гетерогенных системах в области концентраций выше пороговой определяется выражением [9]

$$\sigma_p = \sigma_1 (x - x_c)^t, \quad (2)$$

где σ_1 - электропроводность, x и x_c - объемная и критическая концентрации высокопроводящей фазы, t - критический индекс. Считая для трехмерных систем $x_c=0,15$ и $t=1,6$, получим $\sigma_p=3 \cdot 10^{-2}$ См/м, что является близким среднему значению электропроводности композиции ($4 \cdot 10^{-2}$ См/м).

Нелинейность вольт-амперных характеристик, по-видимому, обусловлена скорее полевым фактором, чем перегревным эффектом, который наблюдался на этих образцах при более высоких (на 1-2 порядка) токах.

Можно полагать, что аномалии тензочувствительности и зависимость тензоэффекта от напряженности электрического поля связаны с переколяционной электропроводностью.

ЛИТЕРАТУРА

- Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. С. 240.
- Фиалков А. С., Тян Л. С., Александров Ю. В., Васильев Е. В. А. с. 491027 СССР // Б. И. 1975. № 41. С. 25.
- Баранов В. С. А. с. 507770 СССР // Б. И. 1976. № 11. С. 13.

4. Gaidelis V., Krisciunas V., Montrimas E. // Thin Solids Films. 1976. V. 38. № 1. P. 9.
5. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Manler W., Benson R. E., Mochel W. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 11. P. 3374.
6. Ахмедов Х., Рахимова М. М., Каримов Х. С., Черкашин М. И. // Докл. АН ТаджССР. 1982. Т. 25. № 1. С. 24.
7. Тензометрия в машиностроении: Справочное пособие/Под ред. Макарова Р. А. М., 1975. С. 288.
8. Берлин А. А., Бродзели М. И., Власова Р. М., Елигулашвили И. А., Гурциев С. И., Керцман Э. Л., Сёмкин В. Н., Шерле А. И. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 4. № 15. С. 885.
9. Харитонов Е. В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М., 1983. С. 128.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию
9.III.1988

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

Репин В. П., Лакиза В. В., Шеин В. С.

Известно [1, 2], что морфология и свойства поликомпонентных систем, например блок-сополимеров, определяются условиями получения образцов, в частности природой растворителей, которые в зависимости от характера взаимодействия с разнородными блоками делят [1, 2] на общие и селективные (перекрестно-селективные [3]). При использовании общего растворителя непрерывная матрица двухфазных полимеров формируется из участков цепей, имеющих лучшее термодинамическое сродство с этим растворителем. При использовании перекрестно-селективных растворителей [3, 4] непрерывную фазу образуют блоки, которые лучше растворяются в растворителе с более высокой температурой кипения.

Однако системы, в которых перекрестно-селективные растворители образуют азеотропную смесь, до настоящего времени не исследованы, несмотря на возможность получения с помощью только одной пары растворителей материалов с регулируемыми структурой и свойствами. В настоящей работе рассмотрено влияние этой системы растворителей на морфологию и свойства пленок бутадиен-стирольного каучука ДССК-45.

Объектом исследования служил синтезированный в Воронежском филиале ВНИИСК каучук ДССК-45/30 строения СБ-С [5], где СБ – блок со статистическим распределением звеньев стирола и бутадиена, С – блок ПС (30 вес. %). По сравнению с другими марками ДССК влияние типа растворителя на изменение морфологии и свойств исследуемого каучука наиболее значительно, так как его разнородные блоки имеют наибольшее различие по составу.

Характеристическая вязкость образца в толуоле при 298 К составляет 1,2 дл/г.

Образец	Сополимер СБ-С	Блок СБ
Содержание стирола, вес. %:		
связанного	46,6	25,6
блочного	30,4	9,5
статистического	16,2	16,1
Содержание звеньев бутадиена, вес. %:		
1,4-присоединение	53,4	74,4
1,2-присоединение	47,9	66,2
1,2-присоединение	5,5	8,2
Содержание блочного стирола (химический анализ), вес. %		
	27,2	4,6