

11. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 805.
12. Tanigami T., Miyasaka K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 12. Р. 1865.
13. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк К. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
14. Стадник А. М., Плавник Г. М., Эльтеков Ю. А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 8. С. 2096.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института искусственного волокна

Поступила в редакцию
27.VII.1987

УДК 541.64:537.311

**ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА
И ИОН-РАДИКАЛЬНОЙ СОЛИ
ТРИФЕНИЛМЕТИЛФОСФОНИЙ-7,7,8,8-
ТЕТРАЦИАНХИНОНДИМЕТАН**

Ахмедов Х., Каримов Х. С., Маревцев В. С.,
Черкашин М. И.

Полимерные композиции, электропроводность которых достигает $1 \cdot 10^4$ См/м, используются в настоящее время в различных областях техники и технологии [1]. По своей структуре они являются многофазовыми гетерогенными системами, и их электропроводность зависит как от свойств отдельных компонентов, количества и характера распределения в полимере-диэлектрике проводящего наполнителя, так и от технологии получения соответствующих материалов. Исследование полимерных материалов с добавкой веществ с высокой проводимостью (металлы, графит и т. п.), влияния состава композиции на ее электропроводность посвящено достаточно большое число работ [1, 2]. В то же время представляет интерес изучение электропроводности композиционных материалов с полупроводниковыми наполнителями, сведения о которых в литературе весьма скучны.

В настоящей работе в широком интервале температур изучена электропроводность и сняты вольт-амперные характеристики композиционной системы, в которой связующим служил широко применяемый в электрофотографии поли-Н-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) [3], а в качестве наполнителя — квазиодномерный органический полупроводник — ион-радикальная соль трифенилметилфосфоний-тетрацианхинондиметан ($\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$), физико-химические свойства которой описаны в работе [4].

Образцы композиционных материалов получали в растворе толуола путем смешивания полимерной матрицы и наполнителя при определенном соотношении. Предварительно кристаллики наполнителя размельчали в ступке, а затем в течение 20 мин в шаровой мельнице. Размеры частиц составляли 3–7 мкм. Наполнитель в количестве 68 вес. ч. к 100 вес. ч. полимерного связующего вводили в 5%-ный раствор ПЭПК в толуоле, содержащий 3 вес.% (по отношению к полимеру) сенсибилизатора — 2,4,7-тринитро-9-флуоренона (ТНФ). Полученную суспензию композита тщательно перемешивали, а затем наносили на луженые медные электроды. Образцы высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Измерения электропроводности в интервале температур 220–380 К проводили двухэлектродным методом в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.). Вольт-амперные характеристики снимали при комнатной температуре в вакууме и в полиэтилсиликсановой жидкости. Величину

электропроводности и ее зависимость от температуры исследовали также на прессованных при давлении $9,8 \cdot 10^6$ Па образцах.

Экспериментально определенное значение электропроводности σ_a для исследуемой композиции имеет величину, равную при 295 К $(1-2) \cdot 10^{-4}$ См/м. Зависимость σ_a от температуры, как видно из рис. 1, носит активационный характер. Энергия активации электропроводности E_a , полученная из выражения

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

(k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, σ_0 — предэкспоненциальный множитель), уменьшается экспоненциально с ростом температуры (рис. 2).

Ранее было показано, что электропроводность ПЭПК с добавкой ТНФ равна $(1-5) \cdot 10^{-6}$ См/м и не зависит от температуры до 330 К, что соот-

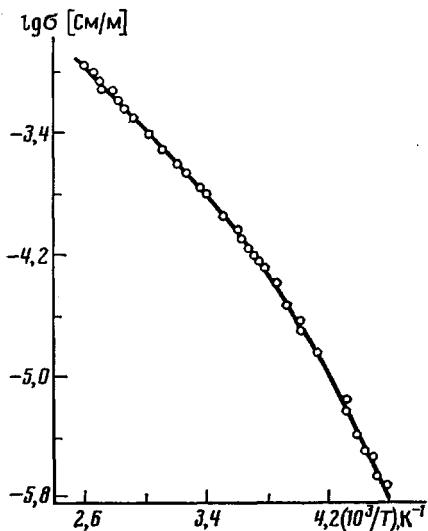


Рис. 1

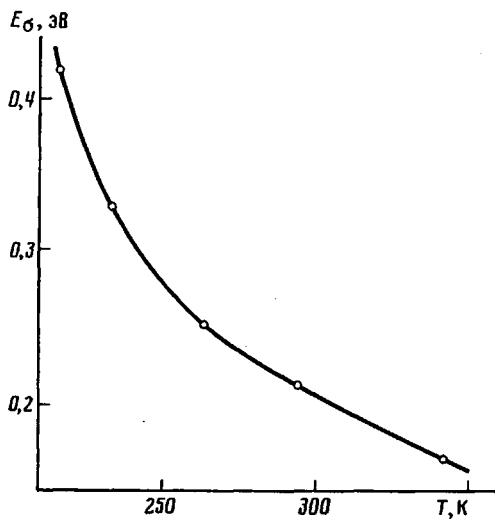


Рис. 2

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

Рис. 2. Зависимость энергии активации электропроводности композиции (ПЭПК-ТНФ)- $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$ от температуры

ветствует температуре стеклования полимера [5]. Монокристаллы ион-радикальной соли $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$ обладают высокой анизотропией электропроводности [6], на прессованных образцах при 300 К их электропроводность равна $(2-10) \cdot 10^{-2}$ См/м, а энергия активации 0,3 эВ. С использованием выражения Оделевского для матричной композиции [2]

$$\sigma_p = \sigma_1 \left(1 + \frac{\theta_2}{\frac{1 - \theta_2}{3} + \frac{\sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1}} \right) \quad (2)$$

(θ_1 и θ_2 — объемные доли, σ_1 и σ_2 — электропроводности полимера и наполнителя соответственно) была рассчитана «обобщенная проводимость» исследуемой композиции σ_p при 300 К, которая оказалась равной $1,5 \cdot 10^{-5}$ См/м. Сравнение показывает, что σ_p на порядок ниже σ_a . Так как в выражении (2) не учитывается возможность специфических взаимодействий на поверхности раздела компонентов и принимается, что частицы наполнителя не должны обладать заметным распределением по

размерам, можно предполагать влияние этих факторов на расхождение σ_p и σ_s . Следует учесть, что для наполнителя $E_a=0,3$ эВ, а для связующего энергия активации равна нулю. Поэтому еще одним аргументом в пользу «контактного эффекта» на границе между частицами наполнителя и связующего является большая величина энергии активации электропроводности композиции при 215 К $E_a=0,44$ эВ.

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики, снятые в вакууме и полизтилсиликсановой жидкости в области малых и больших напряжений. Они могут быть аппроксимированы выражением [2]

$$I = AU^r, \quad (3)$$

где r равно 1,4 и 2,5 в области малых и больших напряжений соответственно. Совпадение вольт-амперных характеристик, полученных в вакууме и полизтилсиликсановой жидкости, свидетельствует о том, что их нелиней-

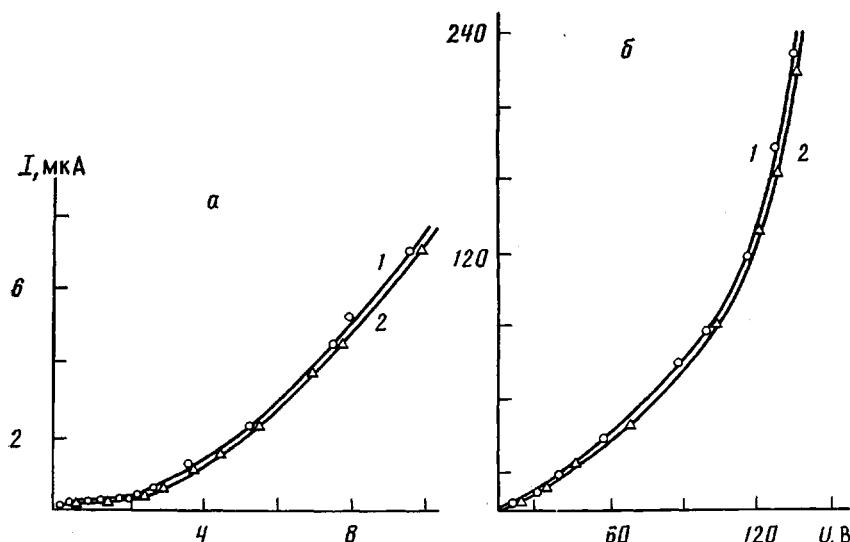


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики композиции (ПЭПК-ТНФ) – Ph₃MeP·(TCNQ)₂ в вакууме (1) и полизтилсиликсановой жидкости (2) в области малых (а) и больших напряжений (б)

ность не может быть объяснена механизмом, связанным с разогревом полупроводникового материала проходящим по нему током [7]. В этом случае вид зависимости I от U существенно зависел бы от теплопроводности окружающей среды [8]. Вследствие этого преобладающим в исследуемой композиции является, по-видимому, один из эффектов электрического поля, например, изменение величины потенциальных барьеров под действием приложенного электрического поля (термоэлектрическая ионизация) или туннельный эффект [9].

Действительно, когда частицы наполнителя разделены прослойками связующего, проводимость реализуется путем перескока электронов от одной частицы к другой или же за счет туннелирования носителей зарядов через зазоры между частицами [10, 11]. Для однозначной интерпретации эффекта поля, влияющего на процесс электропроводности, проведем оценку величины напряженности электрического поля между частицами наполнителя. Расстояние между частицами наполнителя s можно определить

по выражению [1]

$$s = D \left[\left(\frac{200 + c}{1,91c} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right], \quad (4)$$

где D — диаметр частицы, c — содержание наполнителя (вес. ч.) по отношению к связующему. При $D=5$ мкм (среднее значение) и $c=68$ получаем $s=1$ мкм. Если считать, что падение напряжения происходит в основном на прослойках связующего, тогда при длине образца в 1 мм и напряжении внешнего источника в 100 В напряженность электрического поля между отдельными частицами наполнителя $\sim 4 \cdot 10^3$ В/см. Процесс же туннелирования происходит эффективно при полях выше 10^6 В/см [2], а в нашем случае связь I с U нелинейна и в области малых напряжений (рис. 3, а). Вследствие этого перескоковый механизм проводимости представляется предпочтительней. Однако отметим, что нелинейность вольт-амперной характеристики в широком интервале напряжений, возможно, связана с наличием ряда барьеров различной высоты на пути носителей зарядов.

Таким образом, особенность электропроводности композиции на основе ПЭПК с наполнителем из ион-радикальной соли $\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$, заключается в том, что σ_0 определяется контактной проводимостью на границе частиц наполнителя со связующим. Данная контактная проводимость нелинейна и носит полупроводниковый характер зависимости от температуры с энергией активации, превышающей E_g наполнителя и связующего. Электропроводность осуществляется за счет эмиссии электронов из частиц наполнителя и активационного переноса их в прослойке связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. С. 240.
2. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л., 1977. С. 192.
3. Гайдялис В. И., Ганчо Г. Н., Каллунова Л. Л., Моцкус Э. Б., Рыбалко Г. И., Скаржинскас В. И. // Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Электрофотография: III Всесоюз. конф. Вильнюс, 1980. С. 65.
4. Беспалов Б. П., Титов В. В. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 12. С. 2249.
5. Рахимова М. М., Ахмедов Х., Каримов Х. С., Черкашин М. И. // Докл. АН ТаджССР. 1981. Т. 24. № 8. С. 482.
6. Melby L. R., Harder R. G., Hertler W. R., Manler W., Benson R. E., Mochel W. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 3374.
7. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. С. 472.
8. Шефталь И. Т. Терморезисторы. М., 1973. С. 416.
9. Фистуль В. И. Введение в физику полупроводников. М., 1975. С. 296.
10. Анели Д. Н., Топчишвили Г. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 147.
11. Van Beck L. K., Van Pul B. I. // J. Appl. Polymer Sci. 1962. V. 6. № 2. P. 651.

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

Поступила в редакцию
29.VII.1987