

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-CuS, ПОЛУЧЕННЫХ *in situ*

© 1993 г. Д. Ю. Годовский*, А. В. Волков**, И. В. Караваевцев**, М. А. Москвина**,
А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев**

*Российский научный центр "Курчатовский Институт"

123182 Москва, пл. Курчатова, 1

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 11.01.93 г.

Проведено сравнительное исследование электрофизических свойств полимерных композиций ПВС–CuS с резко отличающейся степенью дисперсности полупроводникового наполнителя. В высокодисперсных композициях, полученных *in situ*, средний размер частиц наполнителя составляет 20 нм, в механических смесях – порядка 10 мкм. Исследовано влияние состава системы ПВС–CuS, размера частиц проводящего компонента и влажности среды на электрофизические свойства. Резкий рост проводимости и максимум емкости при достижении критической области концентраций проводящего компонента свидетельствуют о наличии переколяционного перехода в композициях ПВС–CuS. Электрофизические свойства композиций определяются формированием в критической области составов развитых цепочечных проводящих структур (кластеров) частиц наполнителя. При уменьшении размера частиц проводящего компонента снижается критическая концентрация наполнителя, увеличивается максимум емкости и резко возрастает (в критической области составов) чувствительность электропроводности композиций к парам воды. Высокая чувствительность *in situ*-композиций к парам воды обусловлена участием полимерной матрицы в формировании токопроводящего кластера.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время появились сообщения о синтезе различных композиций, содержащих частицы или кристаллиты малого (порядка десятков или сотен ангстрем) размера [1]. Было обнаружено, что свойства таких "nanoчастиц" во многом отличаются от свойств массивных тел.

В работе описывается методика синтеза проводящих высокодисперсных композиций поливиниловый спирт (ПВС)–сульфид меди, наполненных частицами CuS "ультрамальных" размеров и проведен анализ их аномальных электрофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали полимерные композиции двух типов. Первый основной тип композиций готовили *in situ* – высокодисперсный CuS формировался непосредственно в объеме полимерной матрицы. В качестве полимерных матриц в этом случае использовали смесь ПВС (пленкообразующий компонент) и полиакриловой кислоты (ПАК) (комплексообразующий компонент) с молярным соотношением числа мономерных звеньев ПАК–ПВС $n = 0.1; 0.25; 0.5; 0.75$ и 1.0. Пленки ПВС–ПАК толщиной 100 мкм получали поливом 4%-ного водного раствора смеси этих полимеров.

Образование частиц CuS в матрице ПВС–ПАК происходило в процессе последовательной обработки полимерной пленки в насыщенном растворе CuSO₄ (в течение 1 сут) и 0.04 М растворе Na₂S (в течение 2 ч). После обработки в растворе CuSO₄ пленки приобретали синюю окраску, обусловленную ионами Cu²⁺, координированными с карбоксильными группами ПАК [1]. Концентрация ионов меди (интенсивность окраски) возрасала с увеличением содержания ПАК в смеси с 2 ($n = 0.1$) до 14 мас. % ($n = 0.75$). Обработка такой пленки в растворе Na₂S (pH = 10 - 11) приводила к ее почернению вследствие образования фазы CuS. Повторная обработка образцов растворами CuSO₄ и Na₂S способствовала дальнейшему повышению содержания CuS в композиции. После тщательной промывки в дистиллированной воде образцы сушили в абсолютном этиловом спирте. При этом происходила их равномерная усадка и увеличение жесткости. При формировании фазы CuS в щелочном растворе Na₂S происходило вымывание ПАК из композиций, на что указывают как результаты весового анализа, так и данные ИК спектроскопии. Конечный образец не содержал ПАК и представлял собой композицию CuS с ПВС. ПАК в исходной композиции, таким образом, играла роль сорбента для ионов Cu²⁺. Ввести заметное количество ионов Cu²⁺ в чи-

тый ПВС путем его набухания в водном растворе CuSO_4 не удается. Содержание ионов Cu^{2+} (в мас. %) и CuS (в об. %) в образцах определяли методом ТГА.

Пленочные композиции второго типа (образцы сравнения) готовили механическим смешением порошка CuS с 4%-ным водным раствором ПВС с последующим поливом и высушиванием образующейся суспензии. Порошок CuS получали взаимодействием водных растворов CuSO_4 и Na_2S с дальнейшей промывкой образующегося CuS в дистиллированной воде.

Размер частиц CuS в полимерных композициях, полученных *in situ*, определяли с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [3]. Кривые рассеяния записывали на дифрактометре КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка на Си-излучении ($\lambda = 0.154$ нм) с применением Ni-фильтра в диапазоне углов рассеяния 3 - 360 угл. мин. Интенсивность кривых малоуглового рентгеновского рассеяния при достаточно высоких значениях подчиняется закону Порода: $J \sim \phi^{-3}$, что свидетельствует об однородности частиц CuS и наличии резких межфазных границ CuS - полимер. Диаметр частиц CuS в композициях с содержанием наполнителя до 15 об. %, рассчитанный из данных малоуглового рассеяния, не превышал 20 нм.

На дифрактометре URD-6 проведен также анализ дифракции в больших углах. Анализ дифрактограмм в области углов $2\theta = 48^\circ$ и 32° подтверждает образование кристаллической фазы CuS . Размер частиц CuS в образцах, полученных механическим смешением, определялся методом оптической микроскопии и составлял ~ 10 мкм. В работе использовали ПВС и ПАК со средневязкостной ММ, равной соответственно 6×10^4 и 3×10^5 .

Пленочный образец с напыленными золотом контактными площадками (сенсорный датчик) помещали в ламповую панель и распаивали длястыковки с измерительным прибором. Расстояние между контактными площадками составляло 1 мм. Поверхностную электропроводность пленок на постоянном токе σ и магнетосопротивление $\rho(H)$ измеряли четырехточечным методом с помощью тераомметра Е6-13А. Энергию активации проводимости E_a определяли из температурной зависимости σ в интервале 293 - 353 К при относительной влажности 74%. При этом зависимость σ от T описывалась либо в рамках закона Мотта $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)^{1/2}$, либо обычной аррениусовой зависимостью $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$. Магнетосопротивление измеряли при 77 К при вариации напряженности постоянного магнитного поля от 0 до 10 кЭ. Емкость образцов определяли из их частотнофазовых зависимостей, снимаемых в интервале от 0.1 Гц до 500 Гц при помощи цифрового вольтметра HP2873, генератора сигналов "Schlumberger Chemical Interface" и частотометра "Solartron". Влияние влажности на электрофизические свойства полимерных композиций изучал-

ли на газосмесительной установке "Поток" в интервале относительных влажностей 15 - 90%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследованы электрофизические свойства: проводимость, емкость, энергия активации проводимости высокодисперсных полимерных композиций с полупроводниковым наполнителем ПВС- CuS в зависимости от их состава, влажности среды и способа получения композиции (размера частиц CuS). Отсутствие достаточно заметных (длительных) переходных процессов при наложении и снятии напряжения (уменьшения силы тока со временем и разрядного тока при снятии напряжения), а также отсутствие явления ионной электроочистки (дрейфа проводимости при постоянном напряжении в течение длительного времени - десятков минут) свидетельствует о преимущественном вкладе электронной компоненты в общую проводимость исследуемых полимерных композиций.

Как следует из рис. 1, для обоих типов композиций (полученных *in situ* и механических смесей) электропроводность увеличивается с повышением содержания проводящего компонента в образце, причем имеется некоторый достаточно узкий диапазон концентраций наполнителя, в котором рост σ происходит наиболее резко (5 - 6 десятичных порядков). Такая пороговая зависимость σ от содержания наполнителя характерна для проводимости переколяционного типа. Согласно теории протекания, скачкообразный рост электропроводности переколяционных систем при некоторой критической концентрации проводящего компонента (порога протекания или порога переколяции) обусловлен образованием так называемого бесконечного проводящего кластера из частиц наполнителя (токопроводящего пути), отвечающего за токоперенос [4]. Резкое снижение энергии активации проводимости в начальной области концентраций полупроводникового компонента (до 20% CuS) также согласуется с наличием проводимости переколяционного типа в системе ПВС- CuS (рис. 2), поскольку движение носителей заряда по системе контактирующих частиц (токопроводящему кластеру) должна осуществляться с меньшей E_a (более низкие величины энергетических активационных барьеров), чем в случае движения по полимерной матрице. В соответствии с теорией протекания [5] в критической области концентраций наполнителя (области концентраций CuS , отвечающей резкому увеличению σ) наблюдается максимум электрической емкости C исследуемых композиций (рис. 3). Рост емкости при подходе к максимуму обусловлен увеличением количества и размера несвязанных цепочек фрагментов частиц наполнителя (элементов, обладающих значительной взаимной емкостью). При дальнейшем повышении концен-

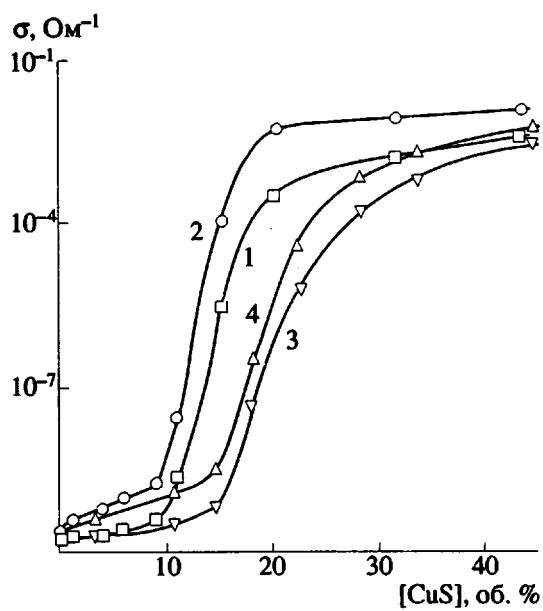


Рис. 1. Зависимость электропроводности *in situ*-композиций (1, 2) и механических смесей (3, 4) от содержания CuS при влажности 15 (1, 3) и 74% (2, 4) и температуре 293 K.

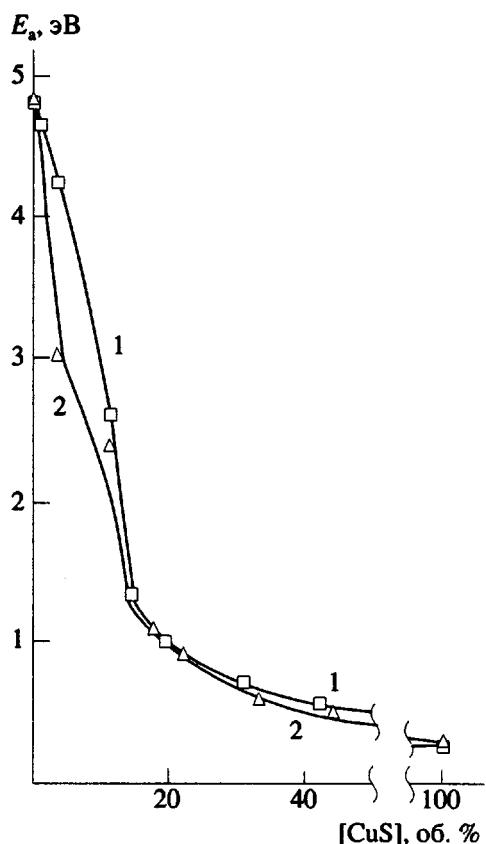


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости *in situ*-композиций (1) и механических смесей (2) ПВС-CuS от содержания CuS для интервала температур 293 - 353 K.

траций наполнителя с переходом в проводящее состояние и образованием бесконечного проводящего кластера количество несвязанных цепочечных структур (кластеров) уменьшается, что приводит к снижению емкости системы. Таким образом, характер изменения электрофизических параметров (проводимости, емкости, энергии активации проводимости) с содержанием наполнителя, а именно резкие изменения этих параметров при переходе через критическую область концентраций, свидетельствуют о формировании переколяционных структур в композиционных материалах ПВС-CuS.

Из сравнительного анализа переколяционных кривых проводимости (рис. 1) и емкости (рис. 3) двух типов образцов видно, что для *in situ*-композиций порог протекания (приблизительно совпадающий с точкой перегиба или с максимумом на кривых зависимостей соответственно σ и C от содержания CuS) сдвинут в область более низких концентраций по сравнению с механическими смесями. Кроме этого, максимум емкости для *in situ*-композиций более резкий, а сама величина емкости существенно превышает ее значение для механических смесей, откуда следует, что максимум C растет при снижении порога протекания (критической концентрации проводящего компонента). Такие различия в поведении σ и C для систем, полученных двумя разными методами, логично связать с укрупнением частиц CuS при переходе от *in situ*-композиций к механическим смесям. С увеличением степени дисперсности фазы наполнителя среднее расстояние между его частицами уменьшается, что соответственно повышает вероятность контактов между ними, приводит к более раннему образованию проводящих структур частиц CuS в объеме образца (снижение порога переколяции) и к увеличению количества этих структур (рост емкости) в случае *in situ*-композиций в объеме пленки. Увеличение давления паров воды вызывает рост проводимости композиций ПВС-CuS, причем чувствительность электропроводности (относительное изменение электропроводности) к парам воды $\Delta\sigma/\sigma_0$ (где $\Delta\sigma$ – изменение проводимости при повышении влажности от 15% до какого-либо значения в исследуемом диапазоне влажностей, при котором измеряется чувствительность, σ_0 – проводимость при влажности 15%) в случае композиций, полученных *in situ*, намного выше, чем для механических смесей (рис. 1 и 4).

Зависимость чувствительности к парам воды от состава композиций проходит через максимум при критической концентрации проводящего компонента, соответствующей порогу протекания. Особенно наглядно это видно из рис. 4. Достаточно высокая чувствительность при низких влажностях наблюдается также только в критической области наполнений 9 - 20% CuS (рис. 5). Зависимость чувствительности ($\Delta\sigma/\sigma_0$) *in situ*-

композиций от влажности при низких концентрациях проводящего компонента (рис. 5) напоминает изотерму сорбции паров воды гидрофильными полимерами [6]. Такая аналогия позволяет предположить, что поверхностная электропроводность композиций ПВС–CuS при фиксированном составе зависит от количества сорбированной воды, которое определяется давлением паров воды над образцом. Время установления стационарного значения электропроводности, соответствующего данной влажности, достаточно мало и составляет при комнатной температуре 10–20 с. Это свидетельствует в пользу того, что электрический отклик полимерной композиции (сенсорного датчика) на влажность связан с поверхностной, а не с объемной сорбцией паров воды, поскольку время установления равновесия при объемных процессах составляет десятки минут. Энергия активации процесса изменения проводимости *in situ*-композиций при сорбции паров воды, оцененная из температурной зависимости постоянных времени процесса десорбции, равна 21.8 кДж/моль, что попадает в интервал значений, характерных для физической сорбции молекул воды полимерами.

Таким образом, проводимость композиций ПВС–CuS определяется не только составом (содержанием CuS), но и количеством воды, которое через изотерму сорбции связано с давлением паров воды над образцом, т.е. с влажностью окружающей среды.

Наличие резкого максимума электрической чувствительности *in situ*-композиций к парам воды при содержании проводящего компонента, соответствующем порогу протекания, может быть обусловлено значительным вкладом прыжковой проводимости в суммарную проводимость таких высокодисперсных систем. Переколяционная проводимость механической смеси (системы с достаточно крупными частицами наполнителя) вызвана переносом заряда по цепочке непосредственно контактирующих частиц проводящего компонента и носит зонный характер. Видимо, благодаря высокой степени дисперсности *in situ*-композиций среднее расстояние между частицами наполнителя в таких композициях уменьшается настолько, что появляется область составов, в которой проводящий кластер формируется из локальных центров, по которым осуществляется прыжковая проводимость через полимерные межзеренные прослойки. Данная область составов предшествует области, в которой бесконечный проводящий кластер формируется уже из непосредственно контактирующих частиц CuS. Перенос заряда в кластерах, построенных при участии полимерных прослоек, осуществляется путем прыжков носителей заряда (как активационного, так и неактивационного характера) между областями с зонной проводимостью (полупроводниковые частицы CuS) через энергетичес-

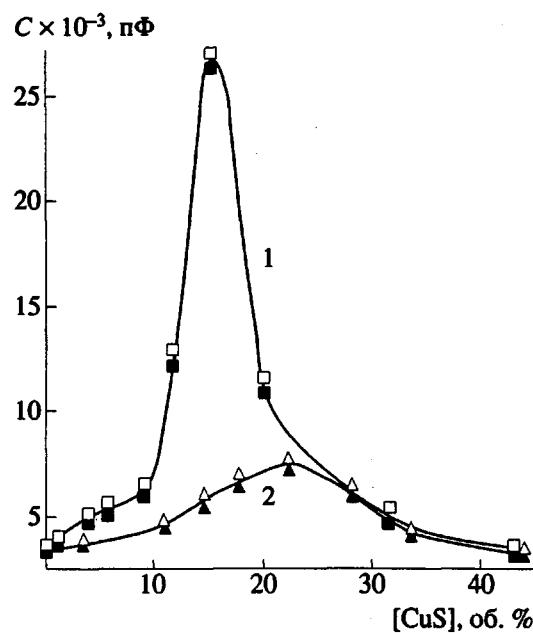


Рис. 3. Зависимость емкости *in situ*-композиций (1) и механических смесей (2) ПВС–CuS от содержания CuS при влажности 15 (тёмные точки) и 74% (светлые) и температуре 293 К.

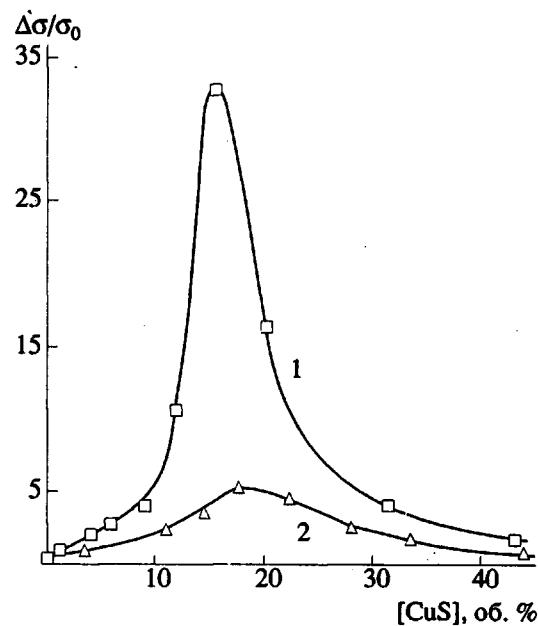


Рис. 4. Зависимость относительного изменения электропроводности при росте влажности с 15 до 74% *in situ*-композиций (1) и механических смесей (2) ПВС–CuS от содержания CuS при 293 К.

кие барьеры, образованные полимерными прослойками, разделяющими частицы [7].

Вероятность прыжка дается выражением [8] $P = P_0 \exp[-(br/\varepsilon) - E_g]$, где r – ширина потенциаль-

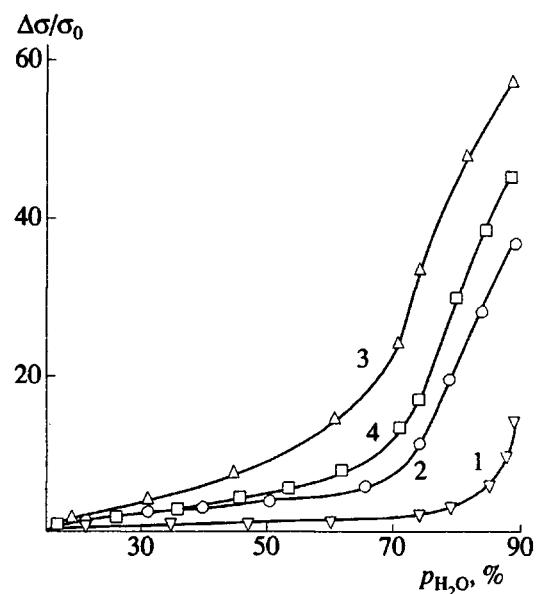


Рис. 5. Зависимость относительного изменения электропроводности *in situ*-композиций от влажности при содержании CuS 3.8 (1); 11.5 (2); 15 (3) и 20 об. % (4). Температура 293 K.

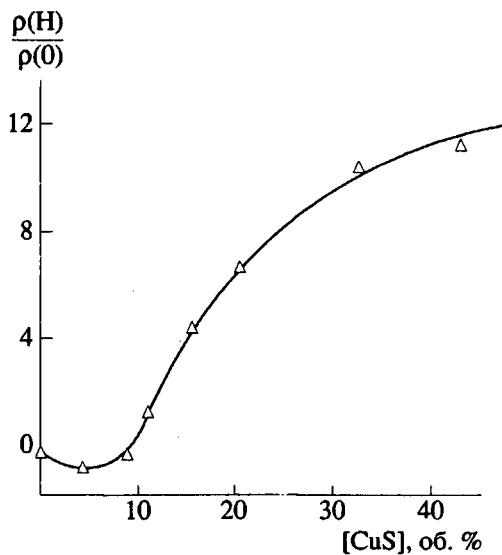


Рис. 6. Зависимость магнитосопротивления от концентрации CuS для $H = 6$ кЭ при 77 K.

ного барьера (расстояние между поверхностями ближайших частиц), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (полимерной матрицы), E_g – энергия активации прыжка, P_0 , b – коэффициенты. Из этой формулы следует, что величина прыжковой проводимости, проявляющейся в области переколяции, экспоненциально зависит от расстояния между частицами и диэлектрической проницаемости полимерной матрицы – растет при уменьшении r и увеличении ϵ . В области, далекой

от порога протекания, зависимость проводимости от r и ϵ проявляется значительно слабее, поскольку проводимость в данном случае лимитируется либо свойствами полимерной матрицы (при низких содержаниях проводящего компонента, а следовательно, и больших r), либо целиком определяется свойствами наполнителя (при высоком его содержании, когда перенос заряда осуществляется по системе непосредственно контактирующих частиц проводящего компонента). При сорбции паров воды диэлектрическая проницаемость композиции (полимерной матрицы) растет, что при условии экспоненциальной зависимости σ от ϵ , т.е. при наличии прыжкового механизма токоперехода, резко увеличивает проводимость (чувствительность к парам воды) полимерной композиции. В случае механической смеси с относительно крупными частицами, а следовательно и достаточно большими средними расстояниями между ними, вклад прыжковой проводимости в общую проводимость системы резко снижается. Это объясняет резкое уменьшение чувствительности электропроводности таких композиций к парам воды по сравнению с *in situ*-композициями. Низкая, почти не меняющаяся с составом, чувствительность емкости *in situ*-композиций к парам воды (рис. 3) связана с тем, что при любом содержании наполнителя электрическая емкость системы зависит от ϵ гораздо слабее (не экспоненциально), чем это имеет место для σ .

Измерение магнетосопротивления $\rho(H)$ и характер изменения энергии активации, на наш взгляд, дают доказательства высокого вклада прыжковой проводимости *in situ*-композиций в критической области концентраций проводящего компонента. В области составов 9–20% CuS зависимость магнетосопротивления от напряженности магнитного поля спрямляется в координатах $\ln [\rho(H)/\rho(0)] - H^2$, где $\rho(0)$ – сопротивление образца при $H = 0$, что характерно именно для прыжкового механизма проводимости [9]. Изменение знака $\rho(H)$ с минуса на плюс при ~9% CuS (рис. 6) связано, на наш взгляд, с началом формирования проводящих цепочечных структур частиц наполнителя с включением тонких полимерных прослоек между частицами, причем предполагается, что проводимость данных структур имеет преимущественно прыжковый характер. Температурная зависимость σ описывается законом Мотта (характерным для прыжковой проводимости [7]) только для *in situ*-композиций в критической области концентраций CuS 9–20%, что также свидетельствует в пользу высокого вклада прыжкового механизма в проводимость этой композиции.

Таким образом, высокая чувствительность *in situ*-композиций ПВС–CuS к парам воды в критической области концентраций проводящего компонента, соответствующей непосредственной окрестности порога протекания, обу-

словлена специфической морфологией таких композиций, характеризующейся наличием очень мелких частиц наполнителя ~20 нм. Высокая степень дисперсности *in situ*-композиций приводит к появлению в критической области составов наполнителя сильной зависимости проводимости от диэлектрических свойств среды, в которой распределены частицы проводящего компонента, что обусловлено высоким вкладом прыжкового механизма в проводимость. Это является причиной того, что даже относительно небольшие изменения диэлектрической проницаемости полимерного связующего при сорбции паров воды вызывают заметный рост поверхностной проводимости таких композиций. Достаточно низкая постоянная времени (~10 - 20 с), характеризующая сорбционный процесс, позволяет использовать *in situ*-композиции ПВС-CuS в качестве датчиков на влажность.

Авторы благодарят А.В. Ефимова, А.Н. Озерины и А.В. Реброва за проведение исследований методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimizuka N., Miyoshi T., Ichinose I., Kumitake T. // Chem. Lett. (Chem. Soc. J), 1991. P. 2309.
2. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
3. Brown H.R., Sindoni J., Kramer E.J., Mills P.J. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. P. 407.
4. Abeles B., Ping Shen, Coutts M.D. // Adv. Phys. 1975. V. 24. P. 407.
5. Бендерский В.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Л.: Наука, 1990. С. 6.
6. Разумовский Л.П., Маркин В.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
7. Mott N., Davis A. Electron Processes in Noncrystalline Solids. New York: Pergamon Press, 1974.
8. Физика тонких пленок. Под ред. Франкомб М., Гофман Р. М.: Мир, 1978. V. 8.
9. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.

Electro-Physical Properties of Highly Dispersed Polymer *in situ* Composites Based on Polyvinylalcohol and CuS

D. Yu. Godovskii*, A. V. Volkov**, I. V. Karachevtsev**, M. A. Moskvina**,
A. L. Volynskii**, and N. F. Bakeev**

*Russian Scientific Center "Kurchatov Institute", 1 Kurchatova pl., Moscow, 123152 Russia

**Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Lenin Hills, Moscow, 199899 Russia

Abstract – A comparative study of electro-physical properties of two types of polymeric compositions based on PVA and CuS with significantly different degrees of dispersion of a semiconducting filler (CuS) was carried out. For *in situ* highly-dispersed compositions based on PVA and CuS, the mean size of filler particles was estimated to be 20 nm, whereas in mechanical blends this value was approximately 10 μm. Electro-physical properties of PVA–CuS systems were studied as a function of their composition, particle sizes of a conducting component, and relative humidity. Both a sharp rise in conductivity and maximal capacitance when approaching a critical region of fractional content of conducting component in the compositions studied suggest the existence of percolation threshold. In a critical concentration range, the electro-physical properties of the PVA/CuS compositions are controlled by formation of well-developed chainlike conducting structures (clusters) composed of filler particles. With decreasing the particle sizes of a conducting component, the critical filler concentration tends to decrease, maximal capacitance increases, and electroconductive sensitivity of *in situ* compositions to water vapors drastically increases (in the critical concentration range.) A high sensitivity of *in situ* compositions to water vapors is related to an important role of polymer matrix in formation of a conducting cluster.