

УДК 541.64:537.3:546.26-162

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 1997 г. В. Р. Сичкарь, Б. А. Брискман, И. Г. Буанов

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова". Обнинский филиал

249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 16.04.96 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

Температурные зависимости электрических свойств проводящих композиций ($\rho \leq 10^3$ Ом см) на основе ПЭ и технического углерода с положительным температурным коэффициентом сопротивления представлены в координатах уравнения Аррениуса прямыми линиями с несколькими точками перегиба. Аналогичный характер поведения имеют и вольтамперные зависимости этих композиций. Вид температурных зависимостей претерпевает заметные изменения при радиационно-химической модификации композиций, изменении режима температурных испытаний, воздействии на исследуемые образцы механического сжатия. Полученные данные позволили высказать ряд предположений о механизме проводимости в этих материалах.

Проводящие полимерные композиции на основе полимерной непроводящей матрицы и проводящего наполнителя типа металлического порошка или технического углерода (сажа, углеродные волокна, графит) нашли широкое применение в промышленности благодаря своим уникальным свойствам: легкости, гибкости, прочности, низкому удельному объемному электрическому сопротивлению ρ ($\leq 10^3$ Ом см). Такие композиции используют в производстве электрических нагревателей с эффектом саморегулирования, малогабаритных предохранителей многоразового использования по току и напряжению и т.д. Основная цель работы – выяснение механизма переноса заряда в таких композициях, в том числе после радиационной обработки.

Особенности физико-химической структуры и технологии получения материалов, их физико-химические, теплофизические и особенно электрофизические свойства подробно рассмотрены в ряде статей, обзоров и монографий [1–7]. Принято считать, что в описании проводящих свойств таких композиций лучшие результаты дает теория протекания [8–10]. Однако механизм движения зарядов до конца не выяснен в силу сложности подобных систем, особенно когда в качестве проводящего компонента выступает технический углерод.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основными компонентами исследованных композиций служили ПЭВП или ПЭНП, различ-

ные типы каучуков, в том числе СКЭП (синтетический этилен-пропиленовый) и печная сажа ПМ-100.

Компоненты смешивали на лабораторном смесителе с объемом смесительной камеры ~ 20 см³ при 433 К в течение 10 мин. После этого смесь пропускали через гранулятор. Пластины размером $4.5 \times 4.5 \times 3.0$ или $7.0 \times 4.5 \times 0.03$ см готовили путем горячего прессования при давлении ~ 5 МПа с последующим охлаждением под давлением до 353 К. Из этих пластин вырезали образцы для исследования в виде полос размером $4.5 \times 1.0 \times 0.3$ см. Электрическое сопротивление образцов измеряли преимущественно четырехзондовым методом, чтобы свести к минимуму влияние контактного сопротивления на результаты измерений. Относительная погрешность определения R не превышала $\pm 5\%$. При изучении температурных зависимостей $R = f(T)$ исследуемые образцы помещали в термостат, с помощью которого температура образцов могла изменяться с заданной линейной скоростью $v \leq 4$ град/мин от 123 до 423 К. Температуру измеряли термопарой хромель-копель (контактирующей с образцом) с погрешностью не выше ± 2 К.

Образцы приготовленных композиций подвергали радиационно-химической модификации с целью изменения их электрофизических свойств. Для этого использовали изотопные γ -установки ^{60}Co . Облучение осуществляли на воздухе или в вакууме при комнатной температуре. Дозиметрию ионизирующего излучения проводили медно-сульфатными растворами с погрешностью

Таблица 1. Влияние дозы D γ -облучения ^{60}Co на величину модуля упругости E различных по составу композиций на основе ПЭНП

Состав композиции	Значение E (МПа) при разных D		ΔE (%) при $D = 200$ кГр
	100 кГр	200 кГр	
ПЭНП	0.32	0.32	0
ПЭНП + ПМ-100	0.29	0.67	130
ПЭНП + СКЭП + ПМ-100	0.53	0.62	18

Примечание. Эту часть работы выполнил В.И. Дакин (НИФХИ им. Л.Я. Карпова). γ -Облучение проводили при 293 К. Погрешность измерения E не превышала $\pm 1\%$.

$\leq 10\%$. Мощность поглощенной дозы обычно составляла ≥ 1 Гр/с.

Кроме температурных зависимостей R изучали вольтамперные характеристики образцов композиций на постоянном или переменном токе при разных температурах и временах выдержки под внешним напряжением U . Также измеряли модуль упругости и концентрацию промежуточных активных частиц радиолиза методом ЭПР.

Исследовали влияние сжатия на R . В этом случае цилиндрический образец композиции диаметром ~ 1.4 см помещали в металлическую ячейку между двумя измерительными электродами, изолированными от корпуса ячейки прокладками из стеклотекстолита или эбонита и способными при механическом нагружении перемещаться внутри ячейки. Механическое нагружение измеряемого образца осуществляли с помощью масляного гидравлического пресса, куда помещали измерительную ячейку с образцом. Температуру измеряемого образца изменяли с помощью электрической печи, надеваемой на корпус ячейки. Были получены не только зависимости $R = f(p)$, где p — сила сжатия образца в прессе, но и зависимости $R = f(T)$ при разных величинах p .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы различных по составу композиций на основе ПЭНП (длиной 2 и шириной 0.5 см) испытывали на релаксометре при 423 К. Нагрузку для каждого образца подбирали индивидуально, относительное удлинение составляло $\sim 10\%$. В табл. 1 приведены средние (по измерениям нескольких образцов) значения модуля упругости E при разных поглощенных дозах D , и его относительное возрастание при увеличении дозы в 2 раза.

Как известно [11], повышение E с увеличением D обусловлено ростом в объеме полимера концентрации химических связей, возникающих в результате радиационно-химических превращений. Поэтому данные табл. 1 показывают, что в ПЭНП после введения в его состав значительных количеств технического углерода при $D > 100$ кГр сильно увеличивается выход таких связей. Эти

связи могут возникать не только между макромолекулами полимера, но и между макромолекулами и частицами технического углерода [1].

В облученных образцах композиции¹ с используемым техническим углеродом ПМ-100 обнаружен заметный сигнал ЭПР (концентрация paramagnитных центров $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$) шириной > 10 мГл. Наличие столь протяженного спектра ЭПР и наблюдающаяся сильная зависимость его от температуры дают основание говорить о появлении в результате γ -облучения сильного взаимодействия между частицами технического углерода (точнее, его неспаренными электронами) и полимерной матрицей. Присутствие технического углерода в композиции оказывает существенное влияние на настройку тракта СВЧ ЭПР-спектрометра, что может указывать, по нашему мнению, на достаточно крупный размер вторичных структур наполнителя в исследуемой композиции.

На рис. 1 приведена типичная зависимость $\ln R = f(10^3/T)$ для исследованных композиций. Наблюдаются характерное экспоненциальное увеличение R с ростом температуры. Однако в широком интервале температур линейная зависимость $\ln R = f(10^3/T)$ имеет несколько точек перегиба. В табл. 2 приведены температурные интервалы и кажущиеся энергии активации процесса проводимости E_a этой композиции как в исходном состоянии, так и после радиационно-химической модификации.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что практически безактивационный характер проводимости в необлученной композиции наблюдается при $T \leq 253$ К. После предварительного облучения композиции он сдвигается в сторону более низких температур. При высоких температурах ($T \geq 357$ К) значения E_a в температурных интервалах 5 и 6 (по табл. 2) близки по величине к значениям кажущейся энергии активации кинетической подвижности макромолекул (или их участков) в полимерной матрице. Предварительное γ -облучение ^{60}Co заметно увеличивает E_a , как оно увеличивает кажу-

¹ Эту часть работы выполнил Э.Р. Клинишпонт.

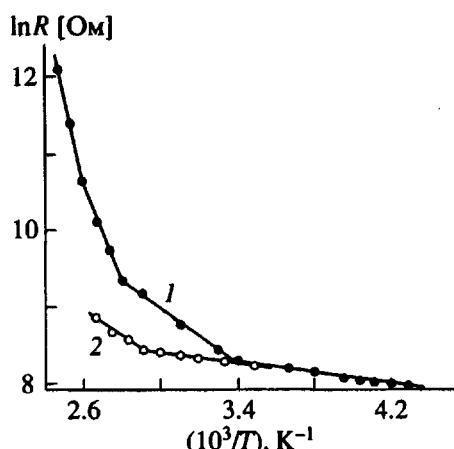


Рис. 1. Зависимость $\ln R$ от $10^3/T$ для композиции на основе ПЭВП, сажи и каучука: 1 – в исходном состоянии ($p = 0$), 2 – при сжатии ($p = 42$ МПа).

щуюся энергию активации молекулярной подвижности [11–13].

Приведенные в табл. 2 результаты показывают, что механизм проводимости в композициях в широком интервале температур носит, по-видимому, сложный комбинированный характер. Если при низких температурах проводимость определяется движением зарядов по бесконечным проводящим кластерам (БПК), образованным частицами технического углерода, контактирующими друг с другом [5, 10], то при более высоких температурах ($T \geq 228$ К для облученной композиции и $T \geq 253$ К для необлученной композиции) скорость движения зарядов уже лимитируется туннельными активационными переходами через потенциальные барьеры (зазоры) между вторичными углеродными структурами [5, 6, 10]. Высота и ширина этих барьеров зависит от особенностей физико-химической структуры макромолекул, окружающих углеродные структуры и связанных с ними физическими и химическими связями, от соотношения величины коэффициентов линейного расширения поли-

мерной матрицы и проводящего наполнителя. Вероятность же преодоления таких барьеров зависит как от их высоты, так и от величины внешнего электрического поля, приложенного к образцу композиции, и подвижности окружающих макромолекул. Вольтамперные характеристики образцов в полулогарифмическом масштабе хорошо аппроксимируются прямыми, что подтверждает преобладающее влияние туннельных переходов на процесс движения зарядов [14, 15]. Обращает на себя внимание (рис. 2) наличие точки перегиба на линейной зависимости $\ln i = f(\sqrt{U})$ при 343 К. При повышении температуры до 386 К эта точка заметно смещается в сторону более низких значений U .

В области $T < 360$ К величина E_a в исходной композиции ≤ 0.2 эВ, и это много меньше как высоты эффективного туннельного потенциального барьера (~ 1 эВ), оцененной расчетным методом [5], так и величины кажущейся энергии активации подвижности молекулярных цепей ПЭ-матрицы при таких температурах (≥ 0.7 эВ). Однако при $T > 360$ К величина E_a уже приближается к величине кажущейся энергии активации молекулярной подвижности в ПЭ. Это может свидетельствовать, по нашему мнению, об определенном влиянии на процесс движения зарядов подвижности макромолекул или их участков при данной температуре. Смещение макромолекул (или их участков) и связанных с ними изолированных проводящих кластеров приводят к тому, что БПК, обеспечивающие высокую подвижность зарядов в саженаполненных композициях, создаются и разрушаются, но их концентрация при данной температуре вполне определена. С ростом температуры она уменьшается. При более низкой (комнатной) температуре процессом, лимитирующим движение зарядов, являются туннельные переходы через изоляционные прослойки с одной углеродной структурой на другую внутри БПК. При этом подвижность участков макромолекул не оказывает заметного влияния на кон-

Таблица 2. Температурные интервалы и кажущиеся энергии активации проводимости E_a композиции до и после предварительного γ -облучения ^{60}Co

Интервал, №	Температурные интервалы		Значения E_a , эВ	
	облученный	исходный	облученный	исходный
1	$T \leq 228$	$T \leq 228$	0	0
2	$228 \leq T \leq 253$	$228 \leq T \leq 253$	0.03	0
3	$253 \leq T \leq 300$	$253 \leq T \leq 300$	0.05	0.05
4	$300 \leq T \leq 357$	$300 \leq T \leq 357$	0.17	0.17
5	$357 \leq T \leq 383$	$357 \leq T \leq 383$	0.74	0.59
6	$383 \leq T \leq 403$	$383 \leq T \leq 403$	1.80	1.10

Примечание. γ -Облучение проводили при комнатной температуре на воздухе.

центрацию БПК. Она лишь изменяет вероятность туннелирования внутри БПК вследствие тепловых флуктуаций [5].

Представляло интерес исследовать влияние механического сжатия образца на величину его R и зависимость R от T , поскольку, сжимая материал, можно уменьшить количество и толщину изоляционных прослоек, а значит, повлиять на процесс туннелирования зарядов. На рис. 3 показана типичная зависимость величины R композиции на основе ПЭВП, каучука и сажи от величины сжимающего усилия p при 293 К. Видно, что эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией, причем при $p = 8-9$ МПа на ней наблюдается точка перегиба, после которой наклон прямой линии заметно уменьшается. Следует отметить, что сжатие образца композиции носило преимущественно упругий характер, поскольку сразу после снятия давления образец восстанавливал свою форму практически полностью.

Характер зависимости $R = f(p)$ обусловлен, по нашему мнению, тем, что с увеличением давления возрастает концентрация БПК, обеспечивающих перенос заряда от электрода к электроду. Толщина изоляционных прослоек внутри БПК при используемых нами давлениях вряд ли изменяется, ибо в противном случае зависимость $R = f(p)$ носила бы экспоненциальный характер [3]. Наличие точки перегиба указывает, по-видимому, на существование проводящих кластеров различных типов, например кластеров, сформированных в аморфной фазе полимерной матрицы или внутри сферолитов. Смещение кластеров разных типов по мере сжатия композиции происходит по-разному, а это в свою очередь отражается на наклоне линейной зависимости $R = f(p)$. Кроме того, при наложении сжимающего усилия кривая $R = f(10^3/T)$ должна смещаться в сторону более высоких температур, что и наблюдается (рис. 1).

Как уже отмечалось выше, саженаполненные проводящие полимерные композиции представляют собой сложные для теоретического моделирования структуры по сравнению, например, с металлонаполненными полимерными композициями. Это связано со способностью технического углерода образовывать в полимерной матрице различные по форме, протяженности и устойчивости к внешним воздействиям структуры, которые увеличивают неоднородность композиций, усложняют технологию их приготовления и способствуют возникновению гистерезисных явлений при изменении величины R под действием внешних факторов (температуры и механической нагрузки). Так, после измерения зависимостей $R = f(p)$ в интервале 0–20 МПа сопротивление композиции на основе ПЭВП при 293 К не возвращается к исходному значению R_0 и может от него заметно отличаться в ту или иную сторону (в зависимости от

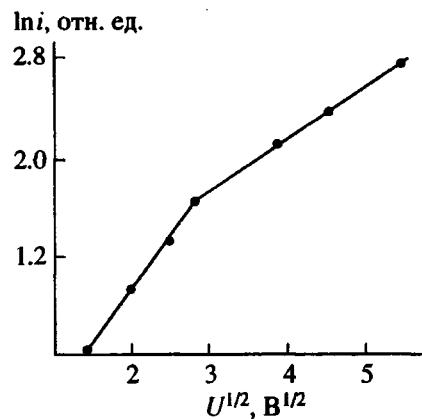


Рис. 2. Вольтамперная характеристика композиции на основе ПЭВП, сажи и каучука при 363 К.

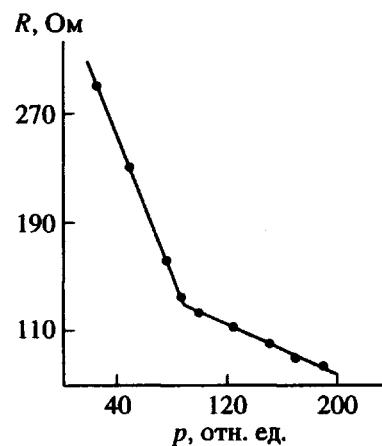


Рис. 3. Зависимость R от давления p для проводящей композиции на основе ПЭВП, сажи и каучука при 293 К.

состава композиции). Особенно значительные отклонения величины R/R_0 от единицы наблюдаются у образцов композиции, подвергнутой радиационно-химической обработке и последующему термоциклированию. Например, после γ -облучения дозой ~ 200 кГр в вакууме при 293 К образцы композиции на основе ПЭВП, каучука СКЭП и сажи ПМ-100 имели $R/R_0 = 0.8$, а после термоцикла в интервале 293–403 К эта величина уменьшилась до 0.3–0.5. Однако после повторного термоциклирования в том же интервале отношение R^*/R_0^* (R_0^* и R^* – сопротивления образцов композиции при 293 К до и после второго термоцикла) было близко к первоначальному значению 0.8.

Приведенные экспериментальные факты свидетельствуют о чувствительности структуры саженаполненных композиций к внешним воздействиям (температуре, механическому нагружению

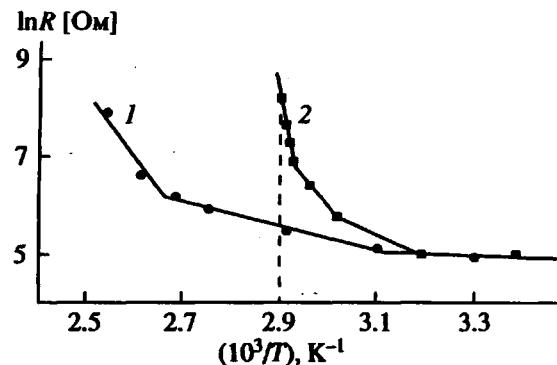


Рис. 4. Зависимость $\ln R$ от $10^3/T$ для композиции на основе ПЭВП, сажи и каучука, полученных при внешнем (1) или внутреннем разогреве образца (2).

нию, радиационно-химической обработке). Эта структура прежде всего неоднородна, и эта неоднородность наиболее ощутимо проявляет себя при сравнении температурных зависимостей $R = f(T)$, полученных разными путями: внешним разогревом образцов в термостате и внутренним их разогревом до некоторой установившейся температуры за счет протекания через образцы значительного по величине (>20 мА) тока. При внешнем разогреве ток, пропускаемый через образец в процессе измерения четырехзондовым методом, не превышал 1 мА и был не в состоянии заметно разогреть материал.

На рис. 4 показаны две температурные зависимости образцов одной и той же композиции, измеренные указанными выше способами. Видно, что они сильно различаются. При внутреннем разогреве образца кривая температурной зависимости смещается в сторону более низких температур. Наличие в проводящих композициях наряду с плохо проводящими областями областей с высокой проводимостью способствует тому, что эти, последние, обеспечивая в основном прохождение тока в образце от одного электрода к другому, нагреваются и соответственно увеличивают свое сопротивление. Измерительный прибор фиксирует некоторую величину i_Σ , представляющую собой ток, суммарный для данного набора областей с высокой проводимостью, т.е. по своей сути – это некая микроскопическая характеристика. Разогрев образца из-за пропускания тока фиксируется термопарой, т.е. макроскопическим зондом (диаметр спая термопары ~0.1 см), которая показывает некую усредненную по образцу температуру. Она не соответствует тем микроскопическим значениям R_Σ , которые мы получали ($R_\Sigma = V/i_\Sigma$) при измерении температурной зависимости методом внутреннего разогрева. При выдерживании образца в термостате, когда нагревание образца током измерительного прибора (цифрового ом-

метра) несущественно, мы имеем однородный по объему разогрев образца и соответственно усредненное по всему объему образца значение $\bar{R} < R_\Sigma$.

ВЫВОДЫ

В саженаполненных проводящих композициях на основе ПЭ с положительным температурным коэффициентом сопротивления и $\rho = (10^2 - 10^3)$ Ом см проводимость в интервале температур $223 \leq T \leq 360$ К обусловлена движением зарядов (электронов) по вторичным углеродным структурам различной протяженности (изолированным проводящим кластерам), сформированным в процессе приготовления композиций и изделий из них в проводящие кластеры больших размеров (бесконечные проводящие кластеры). Протекание тока по проводящим кластерам лимитируется туннельными переходами между близлежащими частицами технического углерода.

Частицы технического углерода, входящие в проводящие кластеры, связаны с ПЭ физическими и химическими связями, концентрация которых в процессе радиационно-химической обработки возрастает. Наличие таких связей приводит к определенному влиянию подвижности макромолекул полимерной матрицы на процесс движения зарядов по углеродным структурам. При $T \geq 360$ К такое влияние становится особенно сильным. В этой области температур процессом, лимитирующим протекание тока через образец композиции, является, по-видимому, не туннелирование между углеродными частицами, а смещение углеродных структур под влиянием движения макромолекул.

Протяженность, геометрия и стабильность углеродных структур (а значит и сопротивление композиции) зависят не только от физико-химической структуры композиции, но и от вида, характера, интенсивности воздействия внешних факторов (температуры, радиационно-химической модификации, механической нагрузки и т.д.). Образование вторичных углеродных структур в саженаполненных композициях в процессе их производства увеличивает неоднородность их физико-химической структуры и повышает ее чувствительность (а значит, и чувствительность связанных с нею свойств) к внешним факторам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Усиление эластомеров / Под ред. Крауса Дж. М.: Химия, 1968.
- Крикоров В.Е., Колманова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 37.
- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.

4. Фирсов Ю.И., Еременко В.Н., Зиневич Т.Л., Барушенок Р.И. Электропроводящие сплавающиеся композиции полиолефинов. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. Новополоцк: Отделение ОНПО "Пластполимер", 1985.
5. Sherman R.D., Middleman L.M., Jacobs S.M. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 1. P. 36.
6. Narkis M., Vaxman A. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 5. P. 1639.
7. Sircar A.K., Wells J.L. // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. № 13. P. 809.
8. Carathers J.M., Hooley C.J., Cohen R.E. // Polym. Eng. Sci. 1978. V. 18. № 19. P. 668.
9. Aharony S.A. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2463.
10. Волков А.Ю., Сальников В.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 101. № 2. С. 829.
11. Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973.
12. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972.
13. Ваников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютненев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
14. Ваников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
15. Годовский Д.Ю. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1993.
16. Сичкарь В.П., Вайсберг С.Э., Карпов В.Л. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 6. С. 564.

Conducting Polymeric Composites Based on an inEffect of Various Factors on the Electric Conductivity of Polyethylene-Based Composites Filled with Carbon Black

V. R. Sichkar¹, B. A. Briskman, and I. G. Bukanov

*Russian State Research Center "Karpov Institute of Physical Chemistry", Obninsk Branch,
Obninsk, Kaluga oblast', 249020 Russia*

Abstract—The temperature dependences of electric properties of conducting composites ($\rho \leq 10^3 \Omega \text{ m}$) based on PE and carbon black, having positive temperature coefficient of resistance, were studied. When plotted in the Arrhenius coordinates, the dependences are described by several straight lines with inflections. The current-voltage curves of these composites show a similar behavior. The temperature dependences change dramatically upon irradiation of the composites, variation of the temperature protocol of the tests, and mechanical compression of the samples. The data obtained led to several conclusions concerning the mechanism of conduction of the composite materials studied.