

Физика

УДК 548 732

Ա.Ա. ՄԱՐՏԻՐՕՅԱՆ, Վ. Ն. ԱԳԱԲԵԿՅԱՆ, Ս.Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА
НАИРИТ С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ИХ ВИДА, ТЕМПЕРАТУРЫ И СТАРЕНИЯ

Проведены эксперименты по получению пленок полихлоропренового каучука с различными электропроводящими наполнителями и определению их электросопротивлений. Выявлен характер их изменений от вида проводника наполнителя. Определены изменения значения электросопротивлений полученных пленок в зависимости от температуры и старения.

Полимеры в обычных условиях обладают чрезвычайно низкой электропроводностью. Они считаются хорошими изоляторами. Однако еще в 60–70-ые годы были проведены опыты по получению композиций полимер–электропроводящий наполнитель [1]. Обнаружено, что добавка к полимеру даже небольшого количества (1:9) электропроводящего вещества значительно увеличивает электропроводность полимера.

Методика и результаты эксперимента. Полимерные композиции с электропроводящими наполнителями можно произвести различными способами: либо высаживанием полимера из раствора [2,3], либо получением его непосредственно на металле путем инициирования полимеризации на свежей поверхности, возникающей на вибропомоле металлического порошка в среде мономера [4]. Можно получить композиции также прессовкой металлического порошка в полимерную массу.

В наших опытах мы получали композиции из полихлоропренового каучука добавлением данного электропроводящего вещества (в виде порошка с размером частиц порядка 1μ) в бензольный раствор полихлоропрена. Образованные смеси выпаривались, при этом их помешивали периодически до загустения.

В качестве наполнителя брались Al, Ag, C (графит) в разных количествах. В табл. 1 приведены количества взятых наполнителей и значения электросопротивлений полученных композиций при комнатной температуре. За-

меры электросопротивлений проводились на образцах сечением 1–2 мм с площадью в 1 см^2 на тераомметре Е6–13А. После определения электросопротивлений образцы с графитовым наполнителем помещались в термоустановку и нагревались от 30 до 45°C с интервалом в $3\text{--}4^\circ\text{C}$. При каждой из установленных температур определялись электросопротивления композиций. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 1

Количества взятых наполнителей и значения электросопротивлений полученных композиций при комнатной температуре

Наполнитель	Количество, мг	Эл. сопрот., Ом	Уд. сопрот., Ом·м
чистый наирит	1200	$5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^8$
Al	200	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^4$
	300	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^4$
C	100	3	3,3
	500	$9 \cdot 10^2$	0,9
	1000	$6 \cdot 10^2$	0,6
Ag		$8 \cdot 10^2$	0,8

Таблица 2

Удельные электросопротивления композиций при разных температурах

Наполнитель	Количество, мг	Температ., $^\circ\text{C}$	Эл. сопрот., Ом	Уд. сопрот., Ом·м
C	100	33	$0,9 \cdot 10^3$	0,9
		39	$2,5 \cdot 10^3$	2,5
	500	33	$0,75 \cdot 10^3$	0,75
		40	$2,7 \cdot 10^3$	2,7
	1000	33	$0,45 \cdot 10^3$	0,45
		37	$0,45 \cdot 10^3$	0,45
Ag			$8 \cdot 10^2$	0,8

Как следует из табл. 1, при комнатной температуре сопротивления образцов с Al-евым наполнителем на 4 порядка меньше электросопротивления чистого наирита, для образцов с графитовым наполнителем – на 8, а с серебряным – на 9.

Значения электросопротивлений понижаются с увеличением количества добавленного проводящего вещества, что согласуется с данными, приведенными в [5–8]. Если сравнить удельные сопротивления чистого наполнителя (графита, алюминия, серебра $\rho_C = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\rho_{Al} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, $\rho_{Ag} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$) и чистого полимера, то можно заметить, что в полученных композициях электросопротивления по своему порядку стоят между ними.

Такое значение удельных электросопротивлений в композициях можно объяснить тем, что концентрация частиц порошка, благодаря структуре полимера, в разных местах образца различная. Ввиду того, что размеры частиц наполнителя намного больше постоянной решетки кристаллита полихлоропрена (порядка $10 \text{ \AA}$), им труднее проникнуть внутрь последних, чем в область образца, где полимерные цепи сложены хаотично.

Как следует из табл. 2, с ростом температуры от комнатной до $T_{пл.}$ в композициях замечается незначительное увеличение электросопротивления которое тем менее заметно, чем больше количество наполнителя.

Известно [9], что с повышением температуры в полимерных веществах наблюдается небольшое увеличение электропроводности за счет увеличения колебаний макромолекул, что способствует большей подвижности носителей тока (свободных ионов). Однако наблюдаемое увеличение электропроводности с ростом температуры можно объяснить следующим образом. При температурах ниже $T_{пл.}$ усиливаются тепловые колебания макромолекул, что приводит к перестройке в надмолекулярной структуре полимера. Область температурных изменений не может сколько-нибудь воздействовать на электропроводность чистого вещества наполнителя. Однако для надмолекулярной структуры полихлоропрена эта область температур приводит к увеличению температурных колебаний, благодаря чему макромолекулы, находящиеся в хаотических областях, начинают разворачиваться и перестраиваться, что и может привести к механической перестройке проводящих частиц графита.

При температурах, близких к $T_{пл.}$, происходит и разрушение кристаллической фазы полихлоропрена, что также увеличивает сопротивление композиции.

Таблица 3

Удельные сопротивления композиций с графитовым наполнителем через месяц

Наполнитель	Количество, мг	Эл. сопрот., Ом	Уд.сопрот., Ом·м
С	100	$8 \cdot 10^3$	8,0
	500	$3,6 \cdot 10^3$	3,6
	1000	$1,5 \cdot 10^3$	1,5

Было исследовано изменение удельного сопротивления композиций с графитовым наполнителем в зависимости от старения (см. табл. 3). Сравнение этих результатов с данными табл. 1 и 2 позволяет заметить, что электросопротивление со временем растет. По нашему мнению, со временем в образцах продолжается процесс кристаллизации, что и приводит к выталкиванию частиц наполнителя.

Для определения надмолекулярно-структурных изменений от композиций с графитовым наполнителем были получены рентгенограммы (см. рисунок).



Рентгенограммы, полученные от композиций с содержанием графита:
а) 100мг, б) 500мг, в) 1000мг.

Сравнение рентгенограмм показывает, что увеличение количества графита приводит к уменьшению доли кристаллической фазы полихлоропрена, что можно заметить по исчезновению трех колец, обусловленных кристаллической фазой, и к перераспределению интенсивности во втором широком кольце (б). На рентгенограмме (в) кольца от полимера сливаются в два аморфных гало. Очевидно, большое число макрочастиц графита порядка $10^4 - 10^5$ см, обволакивая полимерное волокно, препятствует образованию кристаллитов.

Выводы.

1. Удельные сопротивления композиций полихлоропрен–проводящие вещества даже при небольших количествах наполнителя уменьшаются на несколько порядков по сравнению с удельным электросопротивлением полихлоропрена.
2. Увеличение температуры приводит к увеличению удельного электросопротивления, причем чем больше количество наполнителя, тем меньше изменение электросопротивления.
3. Старение образцов приводит к увеличению электросопротивления.
4. Удельное электросопротивление полученных композиций занимает промежуточное значение между удельными сопротивлениями проводника и полимера, что можно объяснить проникновением частиц проводящего вещества в хаотически расположенные области полимера и невозможностью их проникновения внутрь кристаллических областей.
5. Увеличение концентрации частиц наполнителя препятствует образованию кристаллической фазы.

Кафедра ФТТ

Поступила 26.12.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Органические полупроводники. Под ред. Топчиева А.В., М., 1963.
2. Левина С.Д. и др. – Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 1140.
3. Левина С.Д. и др. – Там же, 1961, т. 141, с. 662.
4. Каргин В.А., Плата А.Ф. – Высоком.соед., 1959, т. 1, с. 330.
5. Glig R.G. In Elektrisch leitende Kunststoffe (H.J. Mair and S. Roth. eds.), Carl Hanser, Berlin, 1986, p. 55–76.
6. Wessling B. – Macromol. Symp., 1991, v. 78, p. 71–82.

7. Wessling B. – Adv Mater, 1993, v. 5(4), p. 300–305.
8. Proc. Workshop on the Metallic Phase of Conducting Polymers, Synthetic Metals, 1994, 65, (2–3).
9. Tarep A.A. Физико-химия полимеров. М., 1978.

Ա.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ն. ԱԴԱԲԵԿՅԱՆ, Պ.Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

**ՆԱԻՐԻՏ ՊՈԼԻԿԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱԴԻՄԱԴՐՈՒԹՅԱՆ
ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԽՎԱԾ ԼՅՈՆՎԱԾ ՆՅՈՒԹԻ ՏԵՍԱԿԻՑ,
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ ՈՒ ԾԵՐԱՆԱԼՈՒՑ**

Ամփոփում

Աշխատանքում կատարված է տարբեր էլեկտրահաղորդականության նյութերով լցոնված կաուչուկի թաղանթների ստանալու և դրանց էլեկտրադիմադրության որոշման փորձեր:

Պարզաբանված է էլեկտրադիմադրության փոփոխության կախվածությունը լցոնված էլեկտրահաղորդիչ նյութերի տեսակից: Որոշված է ստացված թաղանթների էլեկտրադիմադրության կախվածությունը ջերմաստիճանից և ծերացումից:

A.H. MARTIROSYAN, V.N. AGHABEKYAN, P.A. GRIGORYAN

**THE NAIRIT POLYCHLOROPREN ELECTRORESISTANCE CHANGE
DEPENDING ON THE FILLING SUBSTANCE, TEMPERATURE AND
AGEING**

Summary

In the present work the experiments on obtaining polychloropren nairit films with different electroconductive fillers were made and their electroresistance is investigated. The character of the electroresistance change depending on the type of conductor filler is revealed.

The electroresistance changes of these films are determined depending on the temperature and ageing.