

01; 05.2; 05.3

© 1992

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

А.Х. З а й н у т д и н о в, А.А. К а с ы м о в,

М.А. М а г р у п о в

Эффект резкого изменения проводимости с температурой, который происходит благодаря структурному фазовому переходу в материалах, широко используется в электронной технике: терморезисторы [1], нагревательные элементы [2]. Однако описание основной характеристики таких материалов – зависимости электропроводности (σ) от температуры T до сих пор находится на уровне аппроксимаций.

Целью данной работы явилось построение количественной теории, позволяющей рассчитать зависимость σ электропроводящих композитов от T .

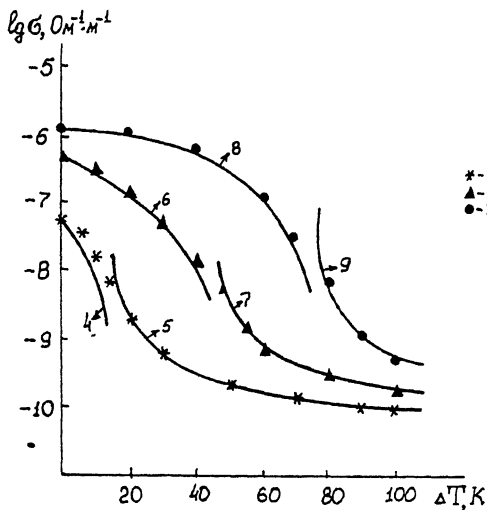
Объектами исследований были композиционные полимерные материалы на основе карбонильного железа марки Р-100 и фторсодержащего полимера марки Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом), полученные механическим перемешиванием в агатовой шаровой мельнице [3]. На рисунке приведены температурные зависимости композитов с объемной долей наполнителя $V_f = 0.236, 0.238, 0.240$.

Большинство авторов [2] придерживается мнения, что основной причиной характера зависимости $\sigma(T)$ композитов является тепловое расширение матрицы, приводящее к увеличению расстояния между частицами наполнителя, образующими бесконечный кластер (БК). По мере роста температуры происходит изрежение БК вплоть до некоторой критической температуры T_K , при которой БК распадается.

Как известно, характер изменения структуры бинарных композиционных полимерных материалов в зависимости от объемной доли наполнителя дает в настоящее время теория протекания [4]. Согласно этой теории, зависимость $\sigma(V_f)$ композиционных полимерных материалов с резко различающимися σ описывается формулами

$$\sigma(V_f) = \sigma_1 \left(\frac{V_f - V_c}{1 - V_c} \right)^{\xi} \quad V_f > V_c = 0.15, \quad (1)$$

$$\sigma(V_f) = \sigma_2 \left(\frac{V_c - V_f}{V_c} \right)^{-\xi} \quad V_f < V_c, \quad (2)$$



Экспериментальная зависимость электропроводности σ композиций от температуры ΔT , для композитов с объемными содержаниями наполнителя $V_f = 0.236$ (1), $V_f = 0.238$ (2), $V_f = 0.240$ (3) при $T = 293$ К. Расчетная зависимость $\sigma(\Delta T)$ по формулам (4) и (5) соответственно для композитов: 4, 5 - с $V_f = 0.236$; 6, 7 - с $V_f = 0.238$; 8, 9 - с $V_f = 0.240$.

где σ_1 - электропроводность БК; σ_2 - электропроводность полимера; q и t - критические индексы теории протекания, соответственно равные 0.98 и 1.6; V_c - критическая объемная доля, при которой образуется БК из частиц наполнителя.

Однако применение этих соотношений в системах, претерпевающих фазовый переход металл-диэлектрик при изменении температуры, остается открытым, т.к. еще не удалось найти и увязать объемную долю V_f наполнителя с температурой $V_f = V_f(T)$. Считаем, что термическое расширение композиции приводит к уменьшению объемной доли наполнителя, которое связано с разностью коэффициентов объемного расширения полимера β_2 и наполнителя β_1 . С учетом выше сказанного, получена формула для V_f от T , которая имеет вид

$$V_f(\Delta T) = \frac{1}{1 + \frac{1 - V_{01}}{V_{01}} \left(\frac{1 + \beta_2 \Delta T}{1 + \beta_1 \Delta T} \right)}, \quad (3)$$

где ΔT - температура измерения, $V_f = V_{01}$ - объемная доля наполнителя при комнатной температуре $T_0 = 293$ ($\Delta T = 0$). Из (3) следует, что при $\beta_1 = \beta_2$ зависимость $\sigma(T)$ определяет σ БК, т.е. $V_f(\Delta T) = \text{const.}$ С целью выяснения зависимости $\sigma_1(T)$ был проведен эксперимент в камере, позволяющей сохранять гео-

метрические размеры образца при изменении температуры. Опыт показал, что зависимость $\sigma(T)$ в камере фиксированного объема отличается от аналогичной зависимости, снятой в обычных условиях: с ростом температуры значение σ непрерывно растет, тогда как при нагревании с тепловым расширением образцов уменьшается. Этот факт объяснить нетрудно, если допустить, что при нагревании полимерных электропроводящих композитов имеет место два конкурирующих процесса: уменьшение σ , обусловленное увеличением среднего расстояния между частицами наполнителя, которое учитывает соотношение (3), и увеличение σ за счет увеличения активации тепловой эмиссии электронов в БК, т.е. подчиняется зависимости $\sigma_1(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ [5].

Таким образом, учитывая выше сказанное и уравнение (1) и (2), получили расчетную зависимость $\sigma(T)$ полимерных электропроводящих композитов, которая имеет вид

$$\sigma(\Delta T) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k(T_0 + \Delta T)}\right) \cdot \left[\frac{V_1(\Delta T) - V_c}{1 - V_c}\right]^t, \quad \Delta T < T_k, \quad (4)$$

$$\sigma(\Delta T) = \sigma_2 \left(\frac{V_c - V_1(\Delta T)}{V_c}\right)^{\varphi}, \quad \Delta T > T_k, \quad (5)$$

где A - предэкспоненциальный множитель, ΔE - энергия активации, k - постоянная Больцмана.

Следует упомянуть, что T_k определяется из равенства $V_1(T) = V_c$. Для исследуемых образцов значения A и ΔE соответственно равны 0.6 и $9.72 \cdot 10^{-21}$ Дж. Значения величин V_c, t, φ взяты из работы [3]. Как видно из рисунка, удовлетворительное совпадение расчета с экспериментом дает возможность применять предлагаемый метод расчета $\sigma(T)$ при структурных фазовых переходах в электропроводящих композитах. Таким образом, формулы (5) и (6) можно использовать для получения композиционных полимерных терморезисторов и нагревательных элементов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

[1] Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 247 с.

[2] Гуль В.Е., Шенфильд Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.

[3] Зайнутдинов А.Х., Касымов А.А., Магруппов М.А. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 2.

- [4] Ш к л о в с к и й Б.И., Э ф р о с А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [5] М о т т Н., Д э в и с Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. / Пер. с англ. под ред. Б.Т. Коломийца. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.

Ташкентский
государственный
университет

Поступило в Редакцию
20 апреля 1992 г.