

РЕЗЮМЕ. Методами УФ- и ИК-спектроскопії досліджено спектральні та фотохімічні властивості 3,6-діазидофлуорана, 3-азидо-6-гідроксифлуорана і 3-азидо-6-амінофлуорана в спиртових розчинах і полімерних плівках. Обнаружено, що в результаті вторинних фотохімічних перетворень в полімері і етанолі виникають окрашенні продукти амінного типу, подібні до родамінових фарбників, а при невеликому часі облучення — переважно продукти імінного типу. Утворення сполучень амінного типу відбувається швидше, з великим квантовим виходом в протонодонорних середовищах (етанол, ВАМ) і при облученні більш «м'яким» світлом. Квантовий вихід фоторозкладання азидогрупи в плівках становить 0,03—0,4 і не залежить від типу полімерної матриці, а в разі 3-азидо-6-амінофлуорана протонодонорна полімерна матриця каталізує цей процес.

SUMMARY. By UV-and IR-spectroscopic methods spectral and photochemical properties of 3,6-diazidofluorane, 3-azido-6-hydroxyfluorane and 3-azido-6-aminofluorane were studied in ethyl alcohol solution and polymeric films. As a result of secondary photochemical reactions in polymer and in ethanol the coloured amine-type products similar to rhodamine dyes are found to be produced and for a short time of irradiation imine-type products

are obtained. The production of amine-type compounds is observed to have more high velocity and quantum yield in proton-donor media (ethanol, VAM-copolymer) and in presence of more "soft" irradiation. The quantum yields of photodestruction of azidogroup in films is 0.03—0.4 and doesn't depend on the polymeric matrix nature, and for 3-azido-6-aminofluorane proton-donor polymeric matrix catalyzes this process.

1. Новикова Е. А., Авраменко Л. Ф., Григоренко Т. Ф. // Журн. орган. хімії. -1998. -34, № 12. -С. 1835—1840.
2. А. с. 503137 (СССР). / Л. Ф. Авраменко, М. С. Бородкіна, Т. Ф. Григоренко і др. -Открытия. Изобрет. -1976. -№ 6.
3. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция. Фотоокисление. Фото-стабилизация полимеров. -М.: Мир, 1978.
4. Новикова О. О., Авраменко Л. Ф., Лисенко Н. С., Сиромятников В. Г. // Укр. хім. журн. -1998. -64, № 4. -С. 123—129.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М., 1963.
6. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. -Л., 1967.
7. Scriven E. F. Azides and nitrenes, reactivity and utility. -New York: Acad., 1984.

Київський університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 27.11.98

УДК 678.1:537.3.3:536.2.21

Є. П. Мамуна

ЕЛЕКТРИЧНА ТА ТЕРМІЧНА ПРОВІДНІСТЬ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ З ДИСПЕРСНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ *

Розглянуто концентраційні залежності електропровідності та теплопровідності в полімерних композиціях, що вміщують дисперсний наповнювач. Показано, що перколяційна провідність у наповненій полімерній системі виникає, коли відношення провідностей наповнювача і полімера перевищує 10^5 . Теоретичні розрахунки були співставлені з експериментально одержаними даними для полімерних композицій з металевим та графітовим наповнювачами. Отримано добру відповідність результатів, що дає підставу використовувати запропоновану модель для опису процесів електро- та теплопереносу в полімерних композиціях.

При введенні в полімерну матрицю, яка має електропровідність σ_p та теплопровідність λ_p , дисперсного наповнювача з високими відповідними характеристиками σ_f і λ_f композиція набуває електропровідності σ та теплопровідності λ . Таке наповнення можна визначити як функціональне, а наповнювач з високою питомою характеристикою як функціональний [1]. Групу властивостей, до яких відносяться σ та λ , прийнято інтерпретувати в термінах теорії узагальненої провідності, що базується на формальному співпаданні рівнянь, які описують стаціонарні потоки тепла, електричного струму і т. д. [2]. Але в реальних полімерних системах залежності електропровідності та теплопровідності від об'ємного вмісту наповнювача φ

принципово розрізняються. Перша з них має перколяційний характер, тобто при досягненні критичного вмісту наповнювача φ_c (так званого порогу перколяції) вона виникає раптово і швидко зростає на багато порядків від σ_c до максимального значення σ_F зі збільшенням концентрації наповнювача від φ_c до границі наповнення F .

Нижче порогу перколяції зростання провідності незначне і σ_c знаходиться на рівні електропровідності полімеру σ_p або ненабагато перевищує його. Теплопровідність λ цих же композицій монотонно зростає в усьому інтервалі наповнення $0 < \varphi < F$. В координатах $\lg \sigma - \varphi$ електропровідність має S-подібний характер, тоді як залежність $\lg \lambda - \varphi$ лінійна або близька до лінійної. Концентраційні

* Роботу виконано при підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України (проект № 4.4/306).

залежності σ та λ до цього часу розглядалися з принципово різних позицій і для їх опису використовували різні рівняння [3, 4].

В цій роботі запропонований підхід до опису залежності σ та λ від вмісту наповнювача, який передбачає використання одного узагальненого рівняння $G=f(\varphi)$, где $G=\sigma, \lambda$. Це рівняння вміщує параметр N , котрий залежить від відношення електро- або теплопровідностей наповнювача і полімеру. Різниця величин цих відношень і визначає різний вигляд залежності $G=f(\varphi)$ для σ чи λ . Значення σ та λ для полімерів і деяких електро-, теплопровідних матеріалів, що використовуються як наповнювачі, наведені в таблиці.

Наповнювач	σ , См/м	λ , Вт/м·К
Мідь	$5.9 \cdot 10^7$	390
Нікель	$1.4 \cdot 10^7$	90
Графіт	$4.0 \cdot 10^4$	5
Полімери	$10^{-12} - 10^{-17}$	0.1—0.4

Отже, відношення σ_f/σ_p дорівнює $10^{16} - 10^{24}$, а відношення λ_f/λ_p лежить в інтервалі $10^1 - 10^3$.

Ліхтенекер запропонував [5] для опису провідності використовувати таку залежність, щоб одна і та ж функція описувала як провідність G , так і опір $1/G$: $G=f(G_p, G_f, \varphi)$; $1/G=f(1/G_p, 1/G_f, \varphi)$. Таким умовам задовольняє функція

$$G = G_p^{(1-\varphi)} \cdot G_f^\varphi$$

і при її логарифмуванні одержимо

$$\lg G = (1-\varphi) \lg G_p + \varphi \lg G_f$$

або

$$\lg G = \lg G_p + (\lg G_f - \lg G_p) \varphi. \quad (1)$$

Рівняння (1) являє собою лінійну залежність логарифмічної провідності $\lg G$ від концентрації φ . Чисельні дані вимірювань теплопровідності $G=\lambda$ показують добре узгодження цього рівняння з експериментальними результатами у двофазних гетерогенних системах [6].

Якщо розглядати електропровідність композиції $G=\sigma$, то вона зростає від σ_c до максимального значення σ_f при збільшенні вмісту наповнювача від φ_c до границі наповнення F , яка чисельно дорівнює коефіцієнту щільності пакування наповнювача:

$$F = \frac{V_a}{V_a + V_b},$$

де V_a — об'єм частинок наповнювача, V_b — об'єм вільного простору між ними, зайнятий полімером при максимальному вмісті наповнювача. Величина

F дорівнює 0.64 для монодисперсних сферичних частинок в разі їх статистичного пакування. Якщо форма частинок відрізняється від сферичної або вони утворюють розгалужені каркасні структури, значення F зменшується внаслідок зростання V_b , а перехід до полідисперсних частинок збільшує F . Таким чином, коефіцієнт F є параметром, який характеризує топологію фази кожного конкретного наповнювача [1].

Визначимо логарифмічну провідність як $L\sigma = \lg \sigma - \lg \sigma_c = \lg(\sigma/\sigma_c)$, а вміст наповнювача як $z = \varphi - \varphi_c$. Для лінійної залежності виконуються умови:

$$\frac{d(\lg G)}{d\varphi} = N \frac{\lg G}{\varphi},$$

при цьому $N=1$. У випадку нелінійної логарифмічної провідності, якою й є електропровідність, коефіцієнт N відрізняється від одиниці:

$$\frac{d(L\sigma)}{dz} = N \frac{L\sigma}{z}. \quad (2)$$

Після інтегрування рівняння (2) маємо:

$$L\sigma = \exp^{N \ln z + C_1} = C_0 z^N. \quad (3)$$

Визначаючи C_0 з краєвих умов $L\sigma = \lg(\sigma_f/\sigma_c)$ та $z = F - \varphi_c$ і вирішуючи рівняння (3), одержимо:

$$L\sigma = \lg \frac{\sigma_f}{\sigma_c} \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^N, \quad \text{звідки}$$

$$\lg \sigma = \lg \sigma_c + \left(\lg \sigma_f - \lg \sigma_c \right) \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^N \quad (4)$$

Якщо ж розглянути термічну провідність $G=\lambda$, то зростання провідності відбувається від λ_p до λ_f в інтервалі концентрацій φ від 0 до F . Тоді рівняння (4) виглядатиме таким чином:

$$\lg \lambda = \lg \lambda_p + \left(\lg \lambda_f - \lg \lambda_p \right) \left(\frac{\varphi}{F} \right)^N. \quad (5)$$

Видно, що при $N=1$ у випадку $F=1$ рівняння (5) ідентичне рівнянню (1), і поведінка такої системи підкоряється залежності, запропонованій Ліхтенекером. Величина $F=1$ означає, що друга фаза (фаза наповнювача) має такі властивості, що при граничному вмісті $\varphi = F$ вона заповнює весь об'єм композиції, тобто її вміст змінюється від 0 до 1 об'ємних долей. Це здійснюється у системах із безперервною другою фазою, наприклад у сплавах чи розчинах, і тоді $\lambda_f = \lambda_f$. У випадку, коли друга фаза дискретна (наприклад, використовується дисперсний наповнювач), значення границі наповнення F для даного наповнювача враховується величиною φ/F , яка також змінюється від 0 до 1, що передбачає рівняння Ліхтенекера.

Залежність (4) є аналогом відомого рівняння перколяції, яке у приведеному вигляді записується таким чином [7]:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_F - \sigma_c) \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^t \quad (6)$$

Відміни полягають у тому, що в (4) використана логарифмічна провідність $\lg \sigma$ замість провідності σ в (6), і це приводить до заміни критичного індексу t , який є константою із значенням 1.6—1.9, на коефіцієнт N , величина якого залежить від параметрів композицій [8].

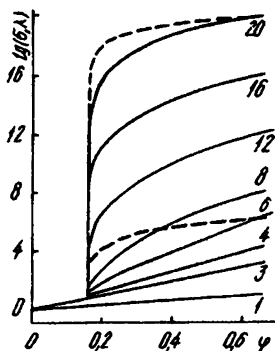


Рис. 1. Теоретичні залежності електро- (σ , См/м) та тепло- провідності (λ , Вт/м·К) від об'ємного вмісту наповнювача (φ) для різних співвідношень σ_f/σ_c та λ_f/λ_p . Цифри біля кривих до- рівнюють значенню логарифмів співвідношень. Пунктирні криві — розрахунки по рівнянню (6) для випадків, коли $\lg(\sigma_f/\sigma_c)$ до-рівнює 6 та 20. Тут та на рис. 2 $\varphi_c = 0.16$, $F = 0.64$.

На рис. 1 показані розрахункові залежності логарифмічної провідності σ та λ для різних співвідношень σ_f/σ_c та λ_f/λ_p . Розрахунки проводили за рівняннями (4) та (5). Величину λ_f/λ_p змінювали від 10^0 до 10^3 , в цьому випадку функція $\lg \lambda = f(\varphi)$ була лінійною. Співвідношення σ_f/σ_c варіювалося від 10^3 до 10^{20} , причому для функції $\lg \sigma = f(\varphi)$ були задані параметри $\varphi_c = 0.16$ та $F = 0.64$, що від-повідають випадку статистичного розподілу про-відних монодисперсних сфер у непровідному об'ємі [9]. Коефіцієнт N мав такий вигляд:

$$N = \frac{k}{0.03y^2 - 0.1y + 1},$$

де $y = \lg(\sigma_f/\sigma_c)$ або $\lg(\lambda_f/\lambda_p)$, $k = 1$. Взагалі k є функцією багатьох параметрів [8], але в даному випадку для спрощення картини k можна прийняти за константу. Як видно з рисунку, при спів-відношенні σ_f/σ_c , $\lambda_f/\lambda_p \leq 10^3$ залежності для елект-ропровідності та теплопровідності є лінійними, для $\sigma_f/\sigma_c = 10^4$ функція близька до лінійної і тільки для $\sigma_f/\sigma_c > 10^5$ залежність $\lg \sigma = f(\varphi)$ має чітко виражений

перколяційний характер. Чим більше співвід-ношення σ_f/σ_c , тим більше виражений ефект пер-коляції. Слід відмітити, що розрахунки по рівнянню перколяції (6), дають залежності (пунктирні криві), які відрізняються від залежностей, розрахованих за рівнянням логарифмічної провідності, особливо для невеликих значень $\lg(\sigma_f/\sigma_c)$. У роботах [7, 8, 10—12] показано, що рівняння (6) при значенні критичного індексу $t = 1.6—1.9$ не узгоджується з експеримен-тальними даними в багатьох системах, і розглянуто причини цього ефекту.

Отримані дані вказують на те, що причиною різного характеру залежностей для σ та λ є відмінні умови проходження потоку (електричного або термічного) через гетерогенну полімерну систему. Фізичною основою рівняння Ліхтенекера є процес переносу термічного потоку за рахунок сумарної ґраткової (фононової) провідності двох фаз. Оскільки наповнювач являє собою дисперсну фазу, тобто провідні частинки статистично розподілені в суцільному середовищі полімеру, то передача термічного потоку від частинки до частинки відбувається через прошарки полімеру. Таким чи-ном, електронна компонента теплопровідності, яка існує в металах (і яка є більша за фононову), не є носієм термічного потоку в композиції, бо в по-лімері реалізується тільки фононова провідність. Виникнення провідного кластеру з контактуючих частинок у фазі наповнювача на порозі перколяції φ_c не впливає на вигляд залежності $\lg \lambda = f(\varphi)$. Причиною цього є те, що саме провідний скелет кластеру складає незначна кількість частинок, яка за даними авторів [13] не перевищує 1 % (інші знаходяться у непровідних розгалуженнях), і вклад електронної компоненти теплопровідності за ра-хунок контактної провідності у кластері є незнач-ний. Тобто, лімітуючим фактором для тепло-провідності є провідність полімерної матриці.

У випадку електропровідності провідність по-лімерної матриці також обмежує передачу елект-ричного заряду в області нижче порогу перколяції $\varphi < \varphi_c$. При збільшенні об'ємного вмісту наповнювача до $\varphi \geq \varphi_c$ виникає контактна електронна про-відність через фазу наповнювача внаслідок появи провідного кластеру. Велика різниця провідностей полімерної матриці та наповнювача, тобто велика величина відношення σ_f/σ_p на відміну від λ_f/λ_p , приводить до різкого зростання електропровідності композиції, незважаючи на малу долю частинок, які входять до провідного скелету кластера.

На рис. 2 зображені концентраційні залежності σ і λ та їх складових σ_p , λ_p і σ_f , λ_f , розраховані по рівняннях (4) та (5). Дійсно, теплопровідність полімерної фази λ_p більше теплопровідності фази

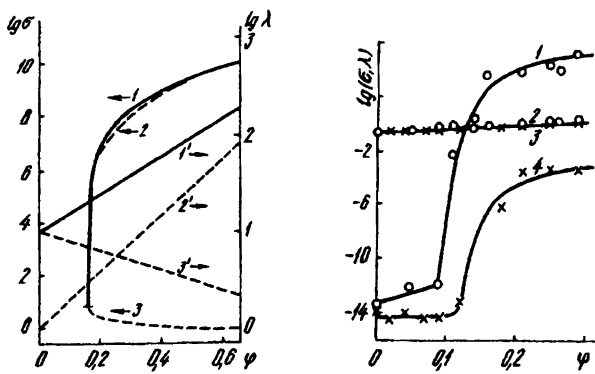


Рис. 2. Розрахункові концентраційні залежності електро- (1—3) та теплопровідності (1'—3') полімерних композицій σ , λ (1, 1') та їх складових — фази наповнювача σ_f , λ_f (2, 2') та полімерної фази σ_p , λ_p (3, 3'). $\lambda_p = \sigma_c = 10$, $\lambda_f = 10^3$, $\sigma_f = 10^{11}$, $\lambda_f/\lambda_p = 10^2$, $\sigma_f/\sigma_c = 10^6$.

Рис. 3. Концентраційні залежності електро- (1, 4) та теплопровідності (2, 3) для композицій поліетилен—дисперсна мідь (1, 2) та поліетилен—графіт (3, 4). Точки — експериментальні значення, лінії — розрахунки за рівняннями (4), (5). Величини σ та λ для композиції поліетилен—графіт взято з роботи [14].

наповнювача λ_f при його невеликій концентрації (прямі 2' і 3') і лише при $\varphi > 0.25$ теплопровідність фази наповнювача λ_f перевищує λ_p . В той же час електропровідність фази наповнювача σ_f на багато порядків перевищує електропровідність полімерної фази σ_p в усьому інтервалі наповнення $\varphi_c < \varphi < F$ (криві 2, 3) і практично співпадає з електропровідністю композиції σ .

За допомогою запропонованого рівняння модель враховує перехід від фононової провідності у випадку термічного потоку до контактної електронної провідності по фазі наповнювача при електропереносі. Провідність полімерної композиції набуває перколяційного характеру, коли відношення провідностей фази наповнювача і полімерної фази перевищує 10^5 . Теоретичні розрахунки були співставлені з експериментально одержаними даними по електропровідності та теплопровідності різних полімерних композицій з дисперсними металевими та вуглецевими наповнювачами. Як приклад, на рис. 3 наведені результати такого співставлення для композиції поліетилен—мідь та поліетилен—

графіт. Видно, що розрахункові залежності добре співпадають з експериментальними результатами, що дає підставу використовувати запропоновану модель для опису процесів електро- та теплопереносу в полімерних композиціях.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены концентрационные зависимости электропроводности и теплопроводности полимерных композиций с дисперсными наполнителями. Показано, что перколяционная проводимость в наполненной полимерной системе возникает при отношении проводимостей наполнителя и полимера, превышающем 10^5 . Экспериментально полученные результаты для полимерных композиций с металлическим и графитовым наполнителями были сопоставлены с теоретическими расчетами. Получено хорошее соответствие результатов, что дает основание использовать предложенную модель для описания процессов электро- и теплопереноса в полимерных композициях.

SUMMARY. The influence of filler concentration on electrical and thermal conductivity is considered. The model using the only equation for describing these dependences is suggested. It is shown that percolation conductivity appears when ratio filler conductivity and polymer conductivity is above 10^5 . This case is realized for electrical conductivity. On the contrary thermal conductivity does not have percolation threshold because this ratio is less 10^5 and conductivities of polymer matrix and of filler phase are much the same. It is stated a good agreement of the results of calculations with experimental data for metal-filled and graphite-filled polymer composites.

1. Мамуня Е. П., Давиденко В. В., Лебедев Е. В. // Композиц. полимер. материалы. -1991. -№ 50. -С. 37—47.
2. Оделевский В. И. // Журн. теорет. физики. -1951. -21, № 6. -С. 667—685.
3. Lux F. // J. Mater. Sci. -1993. -28, № 3. -P. 285—301.
4. Progelhof R. C., Throne J. L., Ruetsch R. R. // Pol Eng. Sci. -1976. -16, № 9. -P. 615—625.
5. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. -Л.: Энергия, 1974.
6. Ratcliffe E. H. // J. Appl. Chem. -1968. -18, № 1. -P. 25—32.
7. Мамуня Е. П., Давиденко В. В., Лебедев Е. В. // Polym. Compos. -1995. -16, № 4. -P. 319—324.
8. Мамуня Е. П., Давиденко В. В., Лебедев Е. В. // Compos. Interfaces. -1997. -4, № 4. -P. 169—176.
9. Мамуня Е. П., Давиденко В. В., Лебедев Е. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1991. -№ 5. -С. 127—130.
10. Quivy A., Deltour R., Jansen A. G. M., Wyder P. // Phys. Rev. B. -1989. -39, № 2. -P. 1026—1030.
11. Wu J., McLachlan D. S. // Phys. Rev. B. -1997. -56, № 3. -P. 1236—1248.
12. Chen In-G., Johnson W. B. // J. Mater. Sci. -1991. -26, № 4. -P. 1565—1575.
13. Bridge B., Folkes M. J., Jahankhani H. // J. Mater. Sci. -1989. -24, № 10. -P. 1479—1485.
14. Agari Y., Uno T. // J. Appl. Polym. Sci. -1985. -30, № 5. -P. 2225—2235.