

А.А. Беженар, В.С. Копань

Електропровідність фторопласту

Київський Національний університет імені Тараса Шевченка
просп. Акад. Глушкова, 6, Київ 03127
e-mail: TonyaBezhenar@bigmir.net

Запропонована трекова модель проходження електричного струму в фторопласті, коли рухливими носіями заряду в трековій ймовірно є незв'язані електрони вуглецевих атомів. Визначено середнє значення діаметру трека $d = (17 \pm 4,4)$ нм. Питомий електроопір трека в $2,03 \cdot 10^{16}$ рази менший за питомий електроопір об'єму.

Ключові слова: електроопір, фторопласт, трек.

Стаття поступила до редакції 09.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Композиційні матеріали (КМ) на основі діелектричної матриці і електропровідного наповнювача використовують в електротехніці і радіотехніці переважно для виготовлення електроопорів [1]. В ролі діелектричної матриці композицій використовують різноманітні матеріали, наприклад, оксиди, нітриди, полімери (такі як фторопласт) тощо [2].

Для дослідження була обрана фторопластова плівка (ФПП), оскільки фторопласт являється одним з найкращих матеріалів для матриці КМ діелектрик – провідник [3]. Зокрема, шаруватий композиційний матеріал фторопласт – нанотрубки, що складається з шарів нанотрубок, розділених фторопластовими плівками, забезпечує чистий перколяційний режим електропровідності. В КМ такого типу шляхи проходження струму через області контакту електропровідних частинок дають малий вклад в загальний електроопір, коли струм проходить в нормальному до шарів напрямку. Основний опір визначається опором діелектричного шару.

Метою роботи було дослідження електропровідності фторопластової плівки.

Доведено [4], що в великих електричних полях у локальних областях ФПП електричний струм проходить по треках, які мають рухливі носії заряду.

Досліджувана ФПП є полімером тетрафторетилену, тобто повністю фторованого етилену. Тетрафторетилен має густу зовнішню оболонку з атомів фтору. Великий розмір атома фтору і спіральне розташування атомів фтору навколо вуглецевого ланцюга роблять недоступною атаку хімічними реагентами зв'язку С–С [5]. Енергія зв'язку атомів F–C у фторопласті велика – 460,5 кДж/моль [6]. Висока міцність цього зв'язку не дозволяє проходити струму за рахунок розриву

ланцюга F–C і появи вільних електронів.

Якщо не досить добре очистити тетрафторетилен від водовмісних з'єднань, то при полімеризації можуть бути реакції розриву ланцюга [5].

Структурна формула має вигляд $(-CF_2CF_2-)_n$. В ідеалі молекула фторопласту являє собою нескінченний ланцюг. Насправді молекули мають скінченний розмір. Якщо кінці молекул з певного боку співпадуть, то на кінцях ланцюга буде незв'язаний електрон вуглецю (рис. 1). Так виникає провідний шлях (трек), де рухливими носіями заряду будуть розпарені електрони вуглецю. У масивному фторопласті такі треки не можуть утворитись по всьому зразку через великі розміри останнього. ФПП має малу товщину (~ 25 мкм) і тому є можливість перетину треками всієї плівки.

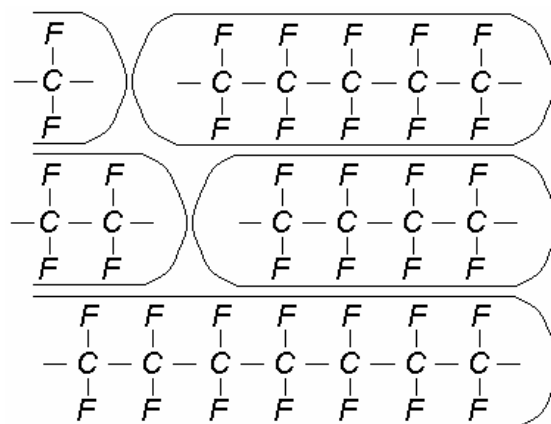


Рис. 1. Схематичне зображення будови ФПП.

Визначимо розмір (діаметр) трека d_{mp} , по якому проходить електричний струм.

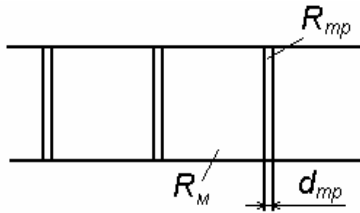


Рис. 2. Схематичне зображення ФПП як КМ.

Для цього розглянемо ФПП як КМ, де роль наповнювача грають треки, які проводять електричний струм, а матрицею є об'єм фторопласту (рис. 2). Тоді електроопір півки R_{nl}

$$\frac{1}{R_{nl}} = \frac{1}{R_{об}} + \frac{n}{R_{мп}}, \quad (1)$$

де $R_{об}$ – електроопір бездефектного об'єму фторопласту ($R_{об} = 10^{16} \text{ Ом}$ [5]); $R_{мп}$ – електроопір трека; n – кількість треків. Ми визначили експериментально електроопір ФПП $R_{nl} = 1,35 \cdot 10^6 \text{ Ом}$ (при напрузі на зразку $U = 30 \text{ В}$ та напруженості $E = 12 \text{ кВ/см}$).

Визначимо кількість треків в нашому зразку. Оскільки густина треків у ФПП становить $160\,000 \text{ см}^{-2}$ [7], а площа поперечного перерізу зразка $S = 5,675 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, то кількість треків у зразку буде $n = 90\,800$.

Використовуючи (1) та підставляючи числові значення, маємо

$$R_{мп} = \frac{n}{\frac{1}{R_{nl}} - \frac{1}{R_{об}}} = 1,23 \cdot 10^{11} \text{ Ом}. \quad (2)$$

З іншого боку електроопір трека визначається як

$$R_{мп} = \rho_{мп} \frac{l}{S_{мп}}, \quad (3)$$

де $\rho_{мп}$ – питомий електроопір трека; l – товщина ФПП ($l = 25 \text{ мкм}$); $S_{мп}$ – площа поперечного перерізу трека.

Взагалі трек може являти собою складну циліндричну поверхню, що обмежує бездефектний об'єм. Це своєрідна внутрішня границя. Питомий електроопір границі, тобто трека $\rho_{мп} = 1,12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [8]. Можна обчислити питомий електроопір ФПП і він буде $\rho_{nl} = 3,06 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що є в $2,74 \cdot 10^6$ рази більше за питомий електроопір трека.

Якщо трек має форму правильного циліндра і струм проходить по ньому як по трубці, то площу поперечного перерізу трека можна визначити так

$$S_{мп} = \pi \frac{d_{мп}^2}{4}. \quad (4)$$

Тоді розмір (діаметр) трека

$$d_{мп} = 2 \sqrt{\frac{S_{мп}}{\pi}}. \quad (5)$$

З формули (3) визначаємо площу поперечного перерізу трека

$$S_{мп} = \rho_{мп} \frac{l}{R_{мп}} = 2,28 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2. \quad (6)$$

Підставляємо це значення в (5) і отримуємо $d_{мп} = 17 \text{ нм}$. Це є середня поперечна величина трека, по якому проходить електричний струм.

Оскільки площа поперечного перерізу трека $S_{мп}$ є досить малою величиною, то площа поперечного перерізу бездефектного об'єму фторопласту $S_{об}$ приблизно рівна площі нашого зразка S , тобто $S_{об} \approx 5,675 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Використовуючи значення $R_{об}$, можна обчислити значення питомого електроопору бездефектного об'єму фторопласту $\rho_{об} = 2,27 \cdot 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Тобто, питомий електроопір трека в $2,03 \cdot 10^{16}$ рази менший за питомий електроопір об'єму.

Для перевірки правильності розрахунку величини трека проведемо подібні розрахунки для фторопластових зразків із певною кількістю дірок (проколів, наприклад, голкою).

Нехай k – це кількість дірок. Тоді електроопір ФПП з дірками R'_{nl} буде

$$\frac{1}{R'_{nl}} = \frac{1}{R_{об}} + \frac{n}{R_{мп}} + \frac{k}{R_{о}}. \quad (7)$$

Звідси електроопір дірки

$$R_{о} = \frac{k}{\frac{1}{R'_{nl}} - \frac{n}{R_{мп}} - \frac{1}{R_{об}}}. \quad (8)$$

З іншого боку електроопір дірки

$$R_{о} = \rho_{о} \frac{l}{S_{о}}, \quad (9)$$

де $\rho_{о}$ – питомий електроопір дірки; l – товщина ФПП ($l = 25 \text{ мкм}$); $S_{о}$ – площа провідної поверхні дірки.

Дірка являє собою поверхню, що обмежує пустоту. Але $\rho_{о} = \rho_{мп} = 1,12 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, бо струм проходить по поверхні в обох випадках. Оскільки роль провідного шару грає молекула фторопласту з розірваними зв'язками, то поперечну площу провідної поверхні дірки визначаємо так

$$S_{о} = 2\pi r d, \quad (10)$$

де r – радіус дірки; d – середній розмір молекули фторопласту ($d = 1,127 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ [8]).

З формули (10) визначаємо радіус дірки

$$r = \frac{S_{о}}{2\pi d}. \quad (11)$$

Розглянемо три фторопластових зразки з різною кількістю дірок:

В зразку проколото 50 дірок ($k = 50$). Експериментально визначили електроопір зразка $R'_{nl} = 7,8 \cdot 10^5 \text{ Ом}$. Тоді підставивши всі значення в (8), отримаємо $R_{о} = 9,24 \cdot 10^7 \text{ Ом}$. Виразивши з формули (9) $S_{о}$ і підставивши значення електроопору дірки, отримуємо значення площі провідної поверхні дірки $S_{о} = 3,03 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$. Тоді, використавши формулу (11), маємо $r = 0,04 \text{ мм}$.

$k = 20$. З експерименту визначили $R'_{nl} = 11 \cdot 10^5 \text{ Ом}$. Аналогічно, електроопір дірки $R_{о} = 1,19 \cdot 10^8 \text{ Ом}$. Площа провідної поверхні дірки буде $S_{о} = 2,35 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$, а отже, розмір дірки $r = 0,033 \text{ мм}$.

$k = 10$. З експерименту маємо $R'_{nl} = 12 \cdot 10^5 \text{ Ом}$. Тоді електроопір дірки $R_{о} = 1,08 \cdot 10^8 \text{ Ом}$, площа провідної поверхні дірки $S_{о} = 2,59 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$, розмір

дірки $r = 0,037$ мм.

Визначимо середній розрахований розмір дірки

$$\bar{r} = \frac{0,04 + 0,033 + 0,037}{3} = 0,037(\text{мм}). \quad (12)$$

Насправді ж дірки в зразках мали радіус $r = 0,05$ мм, що на 26 % більше від розрахованого значення. Якщо вважати, що така похибка є і в значенні величини трека, то $d_{mp} = (17 \pm 4,4)$ нм.

наскрізь всю плівку. Рухливими носіями заряду ймовірно є незв'язані електрони атомів вуглецю, що виникли внаслідок механічного порушення цілісності плівки.

2. Діаметр трека становить $(17 \pm 4,4)$ нм.

3. Питомий електроопір трека $\rho_{mp} = 1,12$ Ом·м, що є в $2,74 \cdot 10^6$ рази менше питомого електроопору ФПП і в $2,03 \cdot 10^{16}$ рази менше за питомий електроопір об'єму.

Висновки

1. Електричний струм у фторопластовій плівці проходить переважно по треках, що пронизують

Беженар А.А. – аспірант;

Копань В.С. – доктор фіз.-мат. наук, професор.

- [1] T.I. Lewis. Nanometric Dielectrics // *IEEE, Trans. Diel. El. Insul.*, **1**(5), pp. 812-825 (1994).
- [2] В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. *Электропроводящие полимерные композиции*. Химия, М. 314 с. (1984).
- [3] A. Motori, A. Saccani, L. Sisti. Electrical properties of poly(propyleneterephthalate) // *Journal of Applied Polymer Science*, **85**(11), pp. 2271-2275 (2002).
- [4] А.А. Беженар., В.С. Копань, Н.І. Півень. Електроопір композиційного матеріалу фторопласт-вуглецеві нанотрубки // *Вісник Київського університету, С.: фіз.-мат. науки*, **3**, сс. 410-415 (2006).
- [5] Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. *Фторопласты*. Химия, Л. 232 с. (1978).
- [6] Ч. Коулсон. *Валентность*. Мир, М. 427с. (1965).
- [7] А.А. Беженар, В.С. Копань, Н.І. Півень. Електроопір шаруватого композиційного матеріалу фторопласт-вуглецеві нанотрубки // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **6**(1), сс. 25-30 (2008).
- [8] А.А. Беженар, В.С. Копань. Вплив внутрішніх границь на електроопір порошкового фторопласту // *Вісник Київського університету, С.: фіз.-мат. науки*, **1**, сс. 208-212 (2008).

A.A. Bezhenar, V.S. Kopan

Electroconductivity of Fluoroplastic

Kyiv National Taras Shevchenko University

In this article a track model of transit of electric current through fluoroplastic when free electrons of carbon may be mobile charge carriers in tracks is suggested. It is revealed that average value of diameter of track is $d = (17 \pm 4,4)$ nm. Resistivity of track is $2,03 \cdot 10^{16}$ times less than resistivity of bulk fluoroplastic.

Key words: electrical resistance, fluoroplastic, track.