

В. Е. ГУЛЬ, В. А. МОНАКОВ, В. А. ОСИПОВ, И. А. ОСТРЯКОВ
ОБ ЭФФЕКТЕ «МИКРОПРОБОЯ» ПОЛИМЕРОВ С ДИСПЕРСНЫМ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

(Представлено академиком К. А. Андриановым 31 III 1970)

При создании материалов с заранее заданными свойствами ⁽¹⁾ нередко встает задача повышения электропроводности полимерных материалов. Решение этой задачи для полимерных материалов, содержащих токопроводящие наполнители, достигается различными путями: правильным выбором наполнителя, увеличением его процентного содержания в системе ⁽²⁾, ориентацией частичек наполнителя с помощью магнитного поля ⁽³⁻⁵⁾ и т. д. Описано также создание коагуляционных цепочечных структур металлических порошков в жидких диэлектриках под влиянием постоянного электрического поля ^(6, 7).

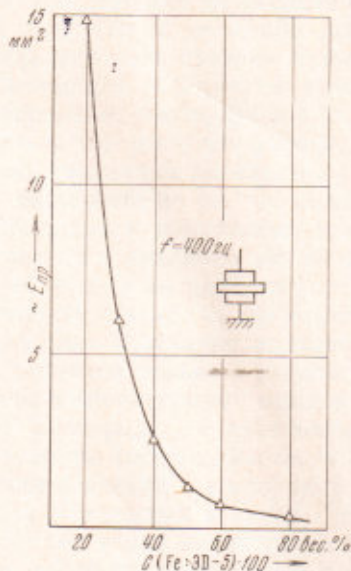


Рис. 1. Влияние концентрации карбонильного железа на электрическую прочность ферроэпоксидов (смола ЭД-5, отвержденная полиэтиленаминами). Измерения проведены по ГОСТ 6433-65, $f = 400$ гц

При достижении некоторой определенной величины напряженности электрического поля происходит пробой в одном из образовавшихся «мостиков», частички металла прочно свариваются, коагуляционная структура переходит в фазовую ⁽⁸⁾ и электропроводность системы в целом резко возрастает за счет одного металлического «мостика» при разрушении остальных структур ⁽⁹⁾. В твердых телах с дисперсной структурой возможность ориентации частичек наполнителя под действием внешних факторов исключается. В то же время коагуляционная структурная решетка, образующаяся при введении в высокополимер металлического порошка, обладает сравнительно невысокой электрической прочностью (рис. 1). Однако при обычных значениях поля тока электрический пробой сопровождается существенным изменением структуры и свойств полимерного связующего.

Учитывая это, были изучены некоторые закономерности повышения электропроводности металлонаполненных полимеров с помощью электрического пробоя с использованием слабых токов и большой разности потенциалов. В качестве объекта исследования были взяты композиции смолы ЭД-5 с различным содержанием карбонильного железа, которые отверждались полиэтиленполиаминами (ПЭПА) и затем подвергались воздействию видеопульсов высокого напряжения с амплитудой до 17—20 кв. Измерение пиковых значений импульсных напряжений проводили компенсационным методом с помощью импульсного киловольтметра.

Импульсы в виде искровых разрядов подавали в центр образца (в одну точку). Расстояние от точки приложения напряжения до каждого из двух электродов составляло около 1 см. Периодически измеряли общее сопротивление (R) образца. Эксперимент проводили при комнатной температу-

ре (20°). Учитывая импульсный характер напряжения, можно считать, что в данном эксперименте имела место электрическая форма пробы (10). Была исследована зависимость электрического сопротивления материалов от количества импульсов напряжения при различной концентрации наполнителя. Амплитуда импульсов была постоянной и равной 13,5 кв. Для рецептуры, содержащей 40 вес. ч. карбонильного железа на 100 вес. ч. смолы, после подачи более 1000 импульсов не наблюдали повышения электропро-

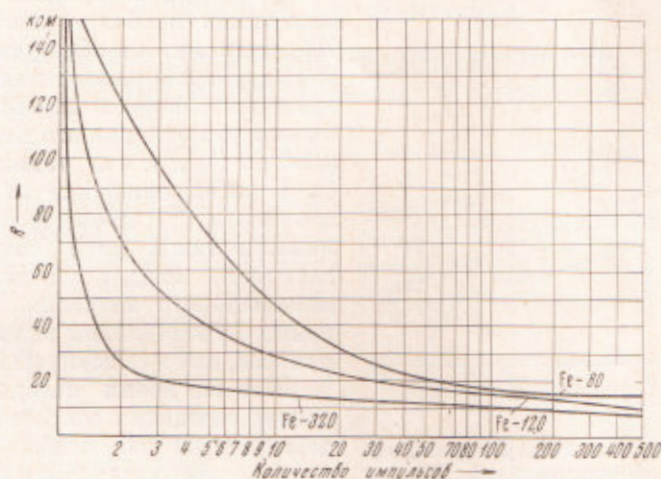


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления феррооксидов от количества импульсов напряжения. Цифры в обозначениях композиций — количество весовых частей карбонильного железа на 100 весовых частей смолы. Амплитуда импульсов 13,5 кв.

водности; импульсы проходили в виде скользящих разрядов вдоль поверхности образца к электродам; материал сохранял свойства диэлектрика ($R = 10^{12}$ ом).

Для рецептуры, содержащей 80 вес.ч. карбонильного железа на 100 вес.ч. смолы, уже после 1—2 импульсов в 50% случаев отмечали снижение общего сопротивления до величины порядка 100—150 ком, после 4—5 импульсов сопротивление падало в 100% случаев. Скользящих разрядов при этом не наблюдалось: импульсы, попадающие на поверхность образца, абсорбировались в его объеме.

Для более высоконаполненных рецептур резкое падение сопротивления наблюдали после 1—2 импульсов в 100% случаев. Степень падения сопротивления увеличивалась с ростом концентрации наполнителя, что особенно заметно для первых 20—30 импульсов. В дальнейшем скорость падения сопротивления снижалась у всех рецептур.

После 200—300 импульсов снижение сопротивления практически прекращалось. Результаты наблюдений представлены на рис. 2. Средняя квадратичная ошибка измерений не превышает 10%. Величина конечного сопротивления образцов R оказывалась разной в зависимости от величины амплитуды импульса и концентрации наполнителя (см. рис. 3). Эта величина R устойчиво сохранялась после ударных нагрузок до 10 г, вибрационных нагрузок до 6 г, снятия поверхностного слоя образцов.

При подаче импульсов последовательно в разные точки поверхности образца снижение сопротивления до предельного значения проходило быстрее, величина предельного значения ρ_0 оказалась меньше, чем при точечной обработке.

Температурный коэффициент сопротивления материалов после обработки положительный. Около 80° происходит быстрый рост ρ_0 до значений,

характерных для диэлектриков, при охлаждении величина ρ_v вновь уменьшается.

Механическая прочность образцов (удельная ударная вязкость) после обработки не изменилась. Это свидетельствует о том, что повышение электропроводности не связано с грубыми нарушениями микроструктуры материала, характерными при обычных типах пробоя диэлектриков⁽¹¹⁾.

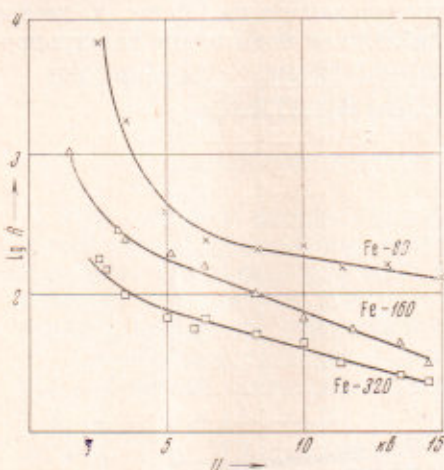


Рис. 3. Зависимость электрического сопротивления феррооксидов (R) от амплитуды импульсов напряжения (U) после подачи 1000 импульсов. Значения цифр у кривых — см. рис. 2.

По-видимому, канал импульсного пробоя в случае дисперсных структур с токопроводящими наполнителями развивается постепенно, сочетаясь в «слабых местах» с проводимостью за счет туннельного эффекта. Канал, видимо, имеет дендритообразную форму⁽¹²⁾ и разветвляется в сторону от точки приложения импульсов напряжения.

Такая разветвленная структура каналов микропробоев может рассматриваться как аналог цепочечной электропроводной структуры в полимерных материалах, наполненных ацетиленовой сажей, или в металлонаполненных пластмассах, подвергшихся структурированию в магнитном поле⁽²⁾.

Обработка металлонаполненных полимерных материалов импульсами напряжения (искровыми разрядами) является новым методом повышения электропроводности материалов, содержащих токопроводящие наполнители.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступило
16 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 П. А. Ребиндер, Физ. мех. матер., 1, № 1, 5 (1965).
- 2 В. Е. Гуль, Л. Н. Царский и др., Электропроводящие полимерные материалы, М., 1968.
- 3 В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль, Г. К. Мельникова, Пластич. массы, № 4, 46 (1965).
- 4 В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль, Г. К. Мельникова, Пластич. массы, № 3, 63 (1966).
- 5 В. Е. Гуль, М. Г. Голубева, Колл. журн., 29, № 1, 62 (1967).
- 6 Л. Г. Гиндин, Я. И. Френкель, О. А. Шпанская, Журн. технич. физики, 20, 937 (1950).
- 7 Л. Г. Гиндин, И. Н. Путилова, Колл. журн., 16, № 5, 325 (1954).
- 8 П. А. Ребиндер, В сборн. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3.
- 9 Л. Г. Гиндин, А. Е. Вольяни и др., там же, стр. 83.
- 10 К. С. Стефанов, Техника высоких напряжений, Л., 1967, § 3—4.
- 11 Г. И. Скани, Физика диэлектриков (область сильных полей), М., 1958.
- 12 В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, М., 1966.
- 13 Mitsui H. Toriyama, J. Electr. Eng. Japan, 87, 42, 57 (1967).