

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИЙ  
НА ОСНОВЕ НЕОТВЕРЖДЕННЫХ СМОЛ

*B. E. Гуль, H. C. Майзель, A. H. Каменский,  
H. M. Фодиман*

Большое практическое значение, которое приобрели в последнее время токопроводящие полимерные материалы, обусловили постановку ряда серьезных исследований факторов, определяющих электропроводность этих материалов. Наиболее изученными оказались электропроводящие системы на основе вулканизатов [1—7].

Было показано влияние структуры вулканизатов каучуков на их диэлектрические свойства. Было также установлено, что электропроводность наполненных сажей вулканизатов обусловлена образованием цепочечных структур из частичек сажи. Различные типы саж характеризуются различными формой и размером частиц и способностью к образованию структур [8].

В последнее время круг полимерных материалов, используемых для получения электропроводящих систем, непрерывно расширяется. Однако серьезных исследований токопроводящих структур материалов, созданных на основе синтетических смол, до сих пор не предпринималось.

В настоящей работе исследовали структуру композиций, состоящих из фенолформальдегидной смолы резольного типа с различным содержанием ацетиленовой сажи и композиции, состоящей из эпоксидной смолы Э-40 с различным содержанием ацетиленовой сажи. Для облегчения введения сажи были использованы растворы смол: 56% раствор фенолформальдегидной смолы в спирте и 45% эпоксидной смолы Э-40 в ацетоне. Сажу вводили в раствор небольшими порциями и затирали с раствором в ступке.

Исследование неотверждаемых смол, наполненных сажей, производилось на вискозиметре Павлова. При исследовании реологических свойств дисперсных систем при условии, когда измеряется напряжение, а  $d\sigma/dt = \text{const}$ , было обнаружено, что при малых скоростях деформации происходит монотонное возрастание напряжения до предельного значения, соответствующего установившемуся процессу течения. При больших скоростях деформации для изменения напряжения во времени характерна немонотонная зависимость со временем. Величина напряжения, соответствующая установившемуся процессу деформации, характеризует прочность структуры, разрушающейся в ходе этого процесса.

Одновременно с исследованием структурно-механических свойств наполненных сажей фенолформальдегидной и эпоксидной смол представлялось целесообразным использовать метод электронной микроскопии. Использование этого метода могло помочь выяснить влияние концентрации введенной сажи и химической природы связующего на распределение сажи в смоле. С помощью электронного микроскопа, при изучении тонкой пленки смолы на просвет, исследовали структуру неотверждаемых и отверждаемых саженаполненных смол.

Образцы для электронной микроскопии представляли собой тонкие пленки смолы, нанесенные на сетку. Получали эти пленки нанесением тонкого слоя смолы на медную фольгу; после подсушки или термообработки смолы фольгу растворяли в персульфате аммония (10%-ный раствор), промывали, вылавливали и исследовали на просвет в электростатическом электронном микроскопе типа Д-2 при электрооптическом увеличении в 6000 раз.

Результаты, полученные описанными выше методами, сопоставляли с непосредственным измерением электропроводности исследуемых композиций. Для этого на текстолитовые пластинки с предварительно наложенным проволочными электродами наносили раствор соответствующей смолы. Раствор наносили слоями кистью в одном направлении.

При исследовании неотверженных смол оказалось, что их электропроводность зависит от количества введенной сажи. Сначала увеличение содержания сажи не оказывает существенного влияния на электропроводность. При достижении концентрации сажи примерно около 30% наблюдается скачкообразное уменьшение удельного сопротивления (рис. 1).

Результаты исследования структурно-механических свойств неотверженных композиций приведены на рис. 2, 3, 4, 5. Из рис. 4 и 5 следует, что с увеличением содержания сажи наблюдается резкое увеличение напряжения сдвига, соответствующего установленвшемуся процессу деформации. Рост напряжения сдвига со временем объясняется тем, что деформация со

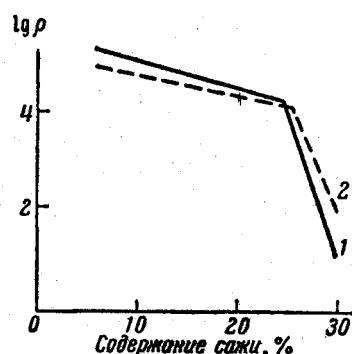


Рис. 1

Рис. 1. Изменение удельного электрического ( $\text{ом} \cdot \text{см}$ ) сопротивления в зависимости от содержания сажи в фенолформальдегидной смоле (1) и эпоксидной смоле (2)

Рис. 2. Изменение напряжения сдвига сuspензии сажи в растворе фенолформальдегидной смолы со скоростью деформации.

Цифры у кривых на рис. 2—5 соответствуют содержанию сажи на смолу

временем увеличивается, при этом происходит разрушение связей межмолекулярного взаимодействия. Разрушение структуры, естественно, тем больше, чем больше деформация. Это обуславливает возрастание напряжения до величины, соответствующей полному разрушению сажевых структур. Напряжения сдвига ненаполненных смол имеют один и тот же порядок величин. Различие проявляется при достаточно больших степенях наполнения, т. е. различие обусловлено наполнителем (его струк-

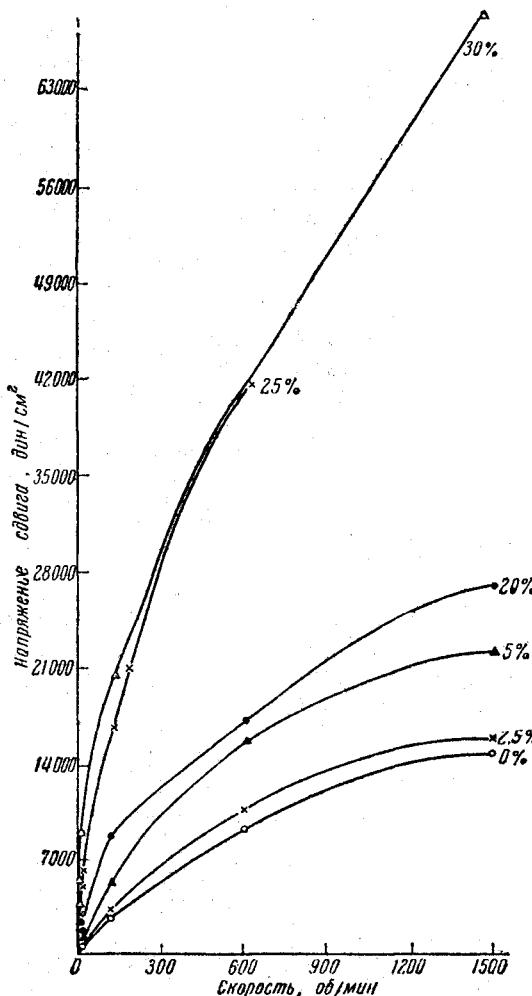


Рис. 2

турой в композиции) и напряжение сдвига при установившемся процессе характеризует прочность этой структуры. Напряжение сдвига при содержании сажи 30% в случае эпоксидной смолы в 3 раза выше, чем в случае фенолформальдегидной смолы (рис. 4, 5). Это указывает на то, что в сдвиге участвуют в первом случае более громоздкие обломки структуры сажи, чем во втором.

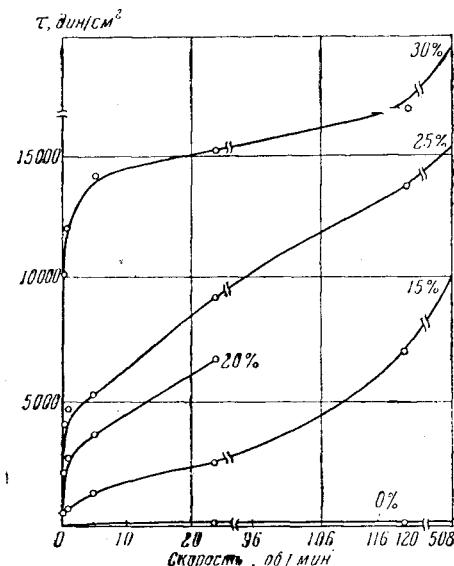


Рис. 3. Изменение напряжения сдвига суспензии сажи в растворе эпоксидной смолы в зависимости от скорости деформации

прочную структуру в композициях смолы.

Несмотря на то, что частички сажи в эпоксидной композиции образуют более крупные образования, не разрушаемые при малых скоростях сдвига, в случае больших скоростей деформации они разрушаются, причем легче, чем более мелкие исходные образования в фенолформальдегидной композиции.

Электронно-микроскопические исследования неотверженных композиций фенолформальдегидной смолы подтвердили, что добавление сажи к смоле ведет не просто к увеличению ее количества в смеси, но и к качественному изменению структур смеси.

На рис. 6, а, б, в видно, что при концентрации сажи до 30% она распределяется в виде отдельных не связанных между собой частиц, количество и размер которых увеличиваются пропорционально увеличению концентрации вводимой сажи, т. е. до определенного значения концентрации сажи смола является дисперсной фазой, в которой распределены частички сажи. При концентрации 30% (рис. 6, г) наступает качественное изменение структуры. Частички сажи приходят в соприкосновение, образуя цепочечные структуры, которые в достаточно толстом слое смолы могут дать единую пространственную сетку, что, по-видимому, является причиной резкого уменьшения электросопротивления.

Причина лучшей электропроводности композиций на основе фенолформальдегидной смолы по сравнению с эпоксидной смолой при одинаковом содержании сажи, очевидно, связана с химической природой самих смол. Электронно-микроскопические исследования неотверженных композиций показали, что в случае фенолформальдегидной смолы (рис. 6, в) сажа распределяется в смеси в виде частиц, обладающих большей удельной поверхностью.

Это выражается в том, что сажевые частицы не имеют резкой границы

из сравнения кривых, изображенных на рис. 2, 3, следует, что зависимость напряжения сдвига от скорости деформации плавно увеличивается в случае наполненных фенолформальдегидных смол, стремясь к значению напряжения, практически не зависящему от скорости. Это значение сильно зависит от степени наполнения сажей и, следовательно, определяет прочность структуры, образованной сажевыми частичками. Рассматриваемое значение напряжения значительно выше в случае сажевых композиций на основе фенолформальдегидных смол, чем в случае аналогичных композиций на основе эпоксидных смол. Следовательно, сажевые частички образуют более

на основе фенолформальдегидной

раздела вследствие наличия большого числа мелких частиц сажи, многие из которых по величине лежат ниже разрешающей способности микроскопа ( $25 \text{ \AA}$ ). Этого не наблюдается в случае эпоксидной смолы (рис. 7). Здесь граница раздела смола — сажа выражена резко и мелких частиц значительно меньше.

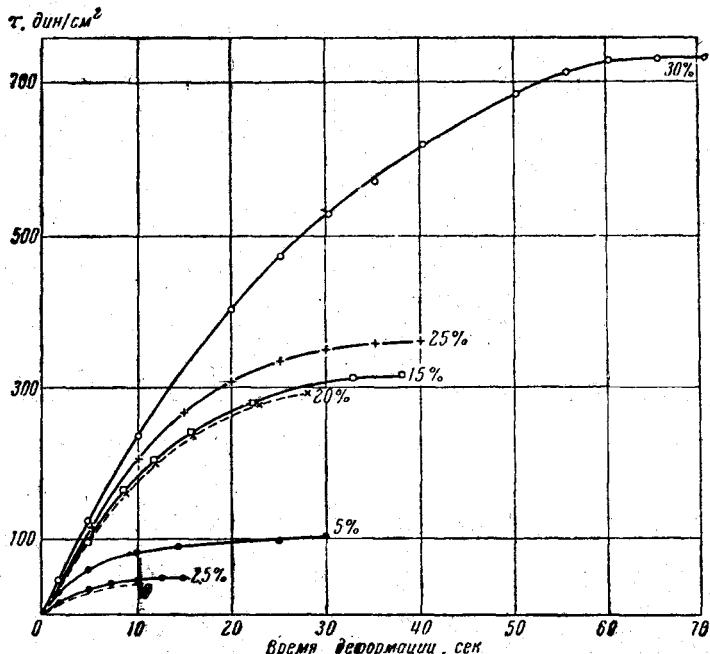


Рис. 4. Изменение напряжения сдвига сусpenзии сажи в растворе фенолформальдегидной смолы со временем деформации

В случае эпоксидной смолы (рис. 7) частицы стремятся иметь минимальную удельную поверхность. Это указывает на лучшую совместимость фенолформальдегидной смолы с сажей. Подтверждением этого положения

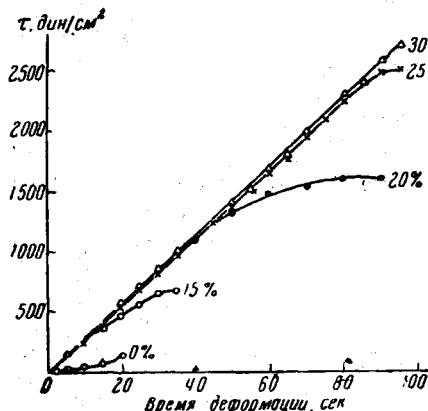


Рис. 5. Изменение напряжения сдвига сусpenзии сажи в растворе эпоксидной смолы со временем деформации

является стремление сажи и эпоксидной смолы разделиться в процессе испарения растворителя из пленки, нанесенной на предметном стекле. Такого стремления к разделению в случае фенолформальдегидной смолы не наблюдалось.

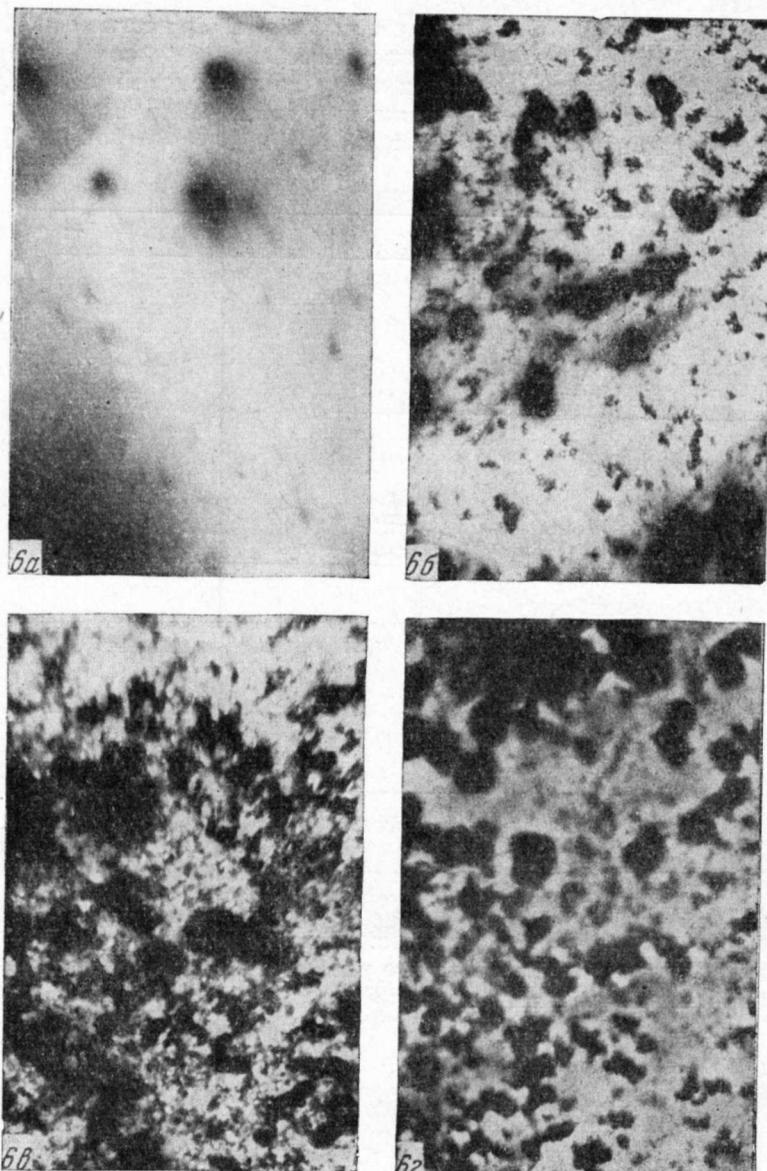


Рис. 6. Электронные микрофотографии пленок фенолформальдегидной смолы:

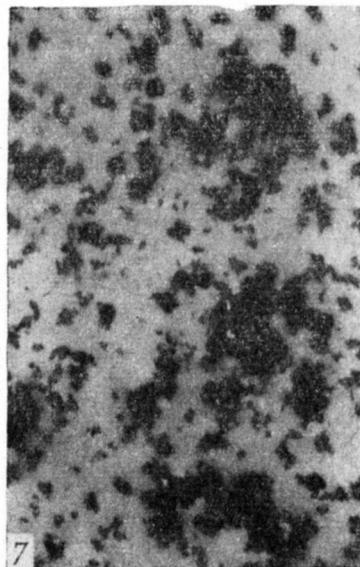
*a* — с 2,5% ацетиленовой сажи ( $\times 2000$ ); *b* — с 20% ацетиленовой сажи ( $\times 6000$ ); *c* — с 25% ацетиленовой сажи ( $\times 6000$ ); *d* — с 30% ацетиленовой сажи ( $\times 2000$ )

В случае фенолформальдегидной композиции мы имеем равномерную смесь смолы и сажи. В случае эпоксидной смолы ярко выражено расслоение двух компонентов эпоксидной смолы с небольшим количеством сажи и смесь сажи с небольшим количеством смолы. Таким образом, электронно-микроскопическими исследованиями неотверженных саженаполненных композиций с очевидностью показано, что химическая природа связующего оказывает существенное влияние на электро проводность композиций. Плохая совместимость эпоксидной смолы Э-40 с ацетиленовой сажей способствует образованию крупных агрегатов сажи со сложенными контурами и является препятствием для возникновения цепочечных структур. Все указанные причины обусловливают меньшую проводимость сажевых смесей на основе эпоксидных смол.

В настоящем исследовании сопоставлялись результаты определения структурно-механических свойств систем, включавших растворитель (в отличие от объектов электронно-микроскопического исследования и исследования электросопротивления). Однако в данной работе сопоставлялось влияние концентраций сажи на различные свойства и характеристики. Во всех случаях имело место резкое изменение исследуемых свойств в одной и той же области концентраций. Поэтому сделанные нами сравнение и выводы объективно отражают закономерности влияния сажевых структур на свойства электропроводящих полимерных материалов.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность П. А. Ребиндеру за ценные советы по методикам определения структурно-механических свойств дисперсных систем полимер—сажа, а также Я. М. Парнасу за ценные советы по выбору объектов.

Рис. 7. Электронная микрофотография пленки эпоксидной смолы с 25% ацетиленовой сажи ( $\times 6000$ )



### Выводы

С помощью методов определения структурно-механических свойств, электронно-микроскопических и определения электропроводности показано, что различный характер взаимодействия макромолекул смеси смолы с частичками сажи обусловливает образование различных сажевых структур. В одном случае частички сажи тонко диспергируются по всему объему смеси и при достижении определенной концентрации обеспечивается образование непрерывной токопроводящей структуры. В случае плохой совместимости компонентов образуются крупные частички сажи и для образования токопроводящих цепных структур необходимо достижение большей концентрации сажи. Увеличение содержания сажи лимитировано пределом смешения.

Московский институт тонкой химической технологии имени  
М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
20 II 1961

### ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, Л. О. Черникова, Коллоидн. ж., 8, 31, 1946.
- Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, М. О. Дашевский, Коллоидн. ж., 10, 357, 1948.
- Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, В. О. Мильман, Коллоидн. ж., 14, 250, 1952; 14, 346, 1952.
- Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, Сб.: Старение и утомление каучуков и резин, М., 1956.
- Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, Докл. АН СССР, 88, 1015, 1953; Коллоидн. ж., 15, 183, 1953; 15, 259, 1953; 16, 34, 1954.
- В. В. Вонстра, Е. М. Данненберг, Industr. and Engng. Chem., 46, 218, 1959.
- R. H. Ногман, Rubber J., 407, March, 1957; Rubber J., 8, 236, February, 1957; Rubber J., № 4, 108, January, 1957.
- Cabot Carbon, Blacks under the Electron Microscope, 6, № 12, 1953.

**ELECTROCONDUCTING SYSTEMS WITH POLYMER BASE.****I. INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF CURRENT CONDUCTING COMPOSITIONS ON A NON-SOLIDIFIED RESIN BASE**

*V. E. Gul, N. S. Maizel, A. N. Kamenskii,  
N. M. Fodiman*

**S u m m a r y**

The structure of current conducting compositions consisting of unsolidified phenol formaldehyde resin of the resol type and of epoxide resin E-40 together with varying amounts of acetylene black has been investigated. It has been shown that when the concentration of the black reaches a value of 30% an abrupt fall in the specific electrical resistance takes place. The structural and mechanical properties of the composition showed that at sufficiently high degrees of filling a difference arises in the yield value of the filled resins. This indicates structuration of the black. The structure formation was confirmed by electron microscope studies which revealed chain structures of the black particles at a concentration of about 30% carbon black. The reason for the higher conductivity of compositions based on phenol formaldehyde resin than upon epoxide resin for equal black contents is due to better compatibility of the former resin with the black. Electron microscope studies confirmed the fact the the chemical nature of the binder has an important influence on the electroconductivity of the composition.