

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕРОВII. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ОТВЕРЖДЕННЫХ СМОЛ

*В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, А. Н. Каменский,
Н. М. Фодиман*

В предыдущем исследовании были прослежены основные закономерности образования токопроводящих систем неотвержденных смол [1].

В задачу настоящей работы входило рассмотрение самого процесса отверждения, когда исследуемый объект во время работы переходил постепенно из вязко-текучего состояния в твердое. Авторы проследили за структурными изменениями, происходящими в процессе отверждения композиций на основе фенолформальдегидной смолы резольного типа и эпоксидной смолы Э-40 с различным содержанием ацетиленовой сажи, и сопоставили полученные результаты с результатами измерения электрических свойств.

При испытании отвержденных смол образцы выдерживали соответствующее время при повышенной температуре — фенолформальдегидные композиции при $+150^{\circ}$, эпоксидные при $+80^{\circ}$.

С целью исследования структурных изменений, происходящих в процессе отверждения, был сконструирован прибор, который в сочетании с динамометром типа Поляни и микротвердомером ПМТ-3 позволил проследить изменение вязкости полимерных систем при термообработке. Прибор представлял собой модификацию сдвигового динамометра Воларовича и Толстого [2] в сочетании с динамометром типа Поляни. Определяя предельную нагрузку P , при которой происходит выдергивание стержня из отверждаемой композиции, можно вычислить абсолютное значение напряжения сдвига.

На рис. 1, *а* и *б* приведены кривые изменения удельного сопротивления фенолформальдегидной и эпоксидной смолы с различным содержанием ацетиленовой сажи в зависимости от времени отверждения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс отверждения оказывает существенное влияние на электропроводность композиции. Тот факт, что удельное электросопротивление смесей падает с термообработкой, указывает на то, что механизм действия термообработки в обоих случаях одинаков. Он может быть связан как с изменением концентрации вследствие уменьшения объема системы при отверждении, так и с изменением (вероятнее всего с диспергированием) структур, образованных частичками сажи, происходящим вследствие поперечного сшивания цепных молекул. Авторы употребляли термин «электропроводящие» смеси, исходя из классификации, предложенной Норманом [3]. Согласно указанной классификации резина, имеющая активное удельное сопротивление ниже 10^5 ом·см, называется проводящей, свыше 10^5 ом·см не проводящей. Обращает на себя внимание, что электропроводность композиций проявляется, начиная с определенных значений концентраций сажи, поэтому если концентрация сажи близка к этому граничному значению, то увеличение фактической концентрации, например за счет уменьшения общего объема при отверждении, должно привести к существенному уменьшению значений ρ .

Из приведенных данных рис. 1, *а* и *б* видно, что удельное сопротивление композиций на основе эпоксидной смолы Э-40 выше, чем удельное со-

ротивление фенолформальдегидных композиций; при этом максимальное изменение удельного сопротивления в процессе отверждения тем больше, чем больше концентрация сажи.

На рис. 2 приведены кривые изменения удельного сопротивления композиций в зависимости от содержания ацетиленовой сажи в системе (время отверждения 70 мин.). Тот факт, что значение удельных электро-сопротивлений ненаполненных смол на несколько порядков отличается от соответствующих значений композиций, содержащих ацетиленовую

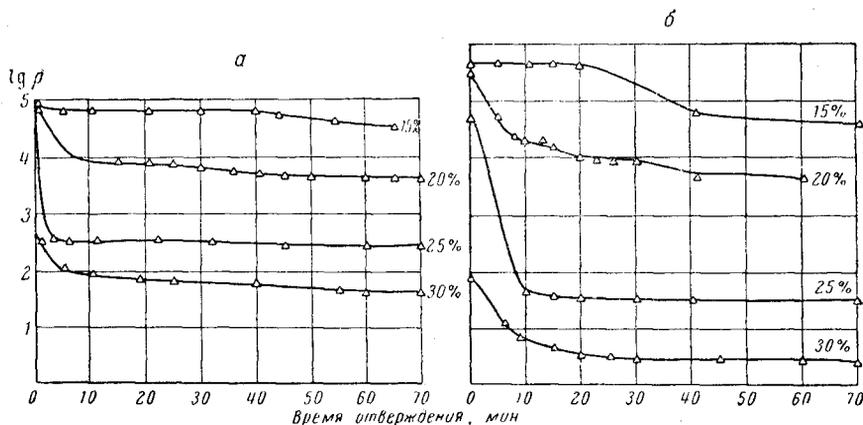


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления эпоксидных (а) и фенолформальдегидных (б) композиций от времени отверждения.

Цифры у кривых на рис. 1 и 3 соответствует содержанию сажи на смолу

сажу, а также то, что увеличение процентного содержания сажи сопровождается уменьшением электросопротивления, свидетельствует об определяющей роли указанного типа сажи в электропроводности таких систем.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что по мере увеличения содержания сажи электросопротивление смеси уменьшается сначала быстро, а затем достигает (в пределах 5—15% содержания сажи) неизменного значения. Дальнейшее увеличение содержания сажи сопровождается образованием сажевых непрерывных токопроводящих путей. Это сопровождается новым скачкообразным уменьшением электросопротивления.

Однако отличие значений электропроводности отвержденных систем на основе фенолформальдегидной смолы от эпоксидных композиций является еще одним подтверждением существенной роли химической природы связующего. В данном случае, по-видимому, имеет значение лучшая совместимость фенолформальдегидной смолы с сажей. Высказанное авторами положение о происходящем в процессе отверждения диспергировании структур, образованных частичками сажи, и вследствие этого повышении электропроводности системы находит подтверждение в результатах структурно-механических и электронно-микроскопических исследований композиций.

На рис. 3, а и б показаны кривые изменения напряжения сдвига со временем отверждения композиций на основе фенолформальдегидной и эпоксидной смол с различным содержанием сажи. Как видно из рис. 3, а, влияние степени наполнения сажей полимера на процесс отверждения композиций на основе фенолформальдегидной смолы отличается от такового для композиций на основе эпоксидной смолы. Увеличение степени наполнения первой композиции сопровождается увеличением ее скорости отверждения. Для второй — наблюдается обратная картина. Следует

отметить также не только уменьшение скорости отверждения эпоксидной смолы по мере увеличения степени наполнения сажей, но также и то, что абсолютные значения времен отверждения в случае эпоксидных композиций значительно больше, чем в случае фенолформальдегидных.

Большая скорость развития трехмерной структуры в случае фенолформальдегидной смолы, по-видимому, способствует дополнительному диспергированию ацетиленовой сажи, увеличению фактической частичной концентрации последней и образованию токопроводящих структур при меньших весовых степенях наполнения.

Вероятно, решающую роль в определении конечного значения удельного сопротивления играет распределение сажи до отверждения, в процессе которого происходят существенные изменения главным образом за счет замыкания ранее подготовленных элементов сажевых структур. На это указывает, например, тот факт, что эпоксидные композиции, несмотря на увеличение скорости отверждения с уменьшением содержания сажи, все же проявляют необходимые значения удельного сопротивления только после достижения больших степеней наполнения.

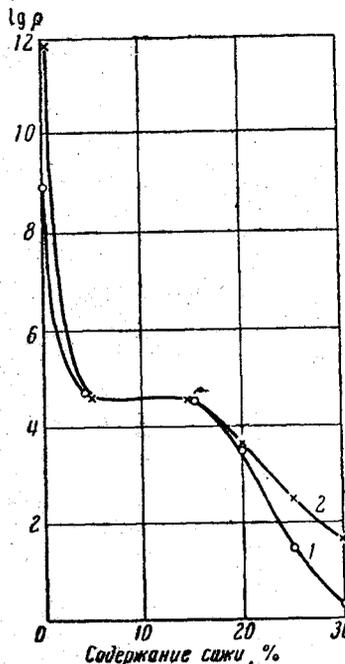


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления фенолформальдегидных (1) и эпоксидных (2) композиций в зависимости от содержания сажи

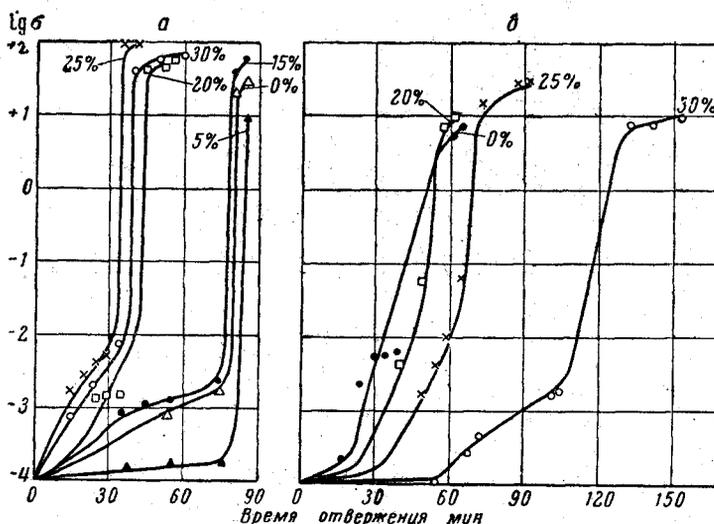


Рис. 3. Изменение напряжения сдвига фенолформальдегидных (а) и эпоксидных (б) композиций со временем отверждения

Тот факт, что проводимость смесей растет с термообработкой, установлен в случае смесей на основе и эпоксидной и фенолформальдегидной смол, так что, по-видимому, механизм действия термообработки в обоих случаях одинаков.

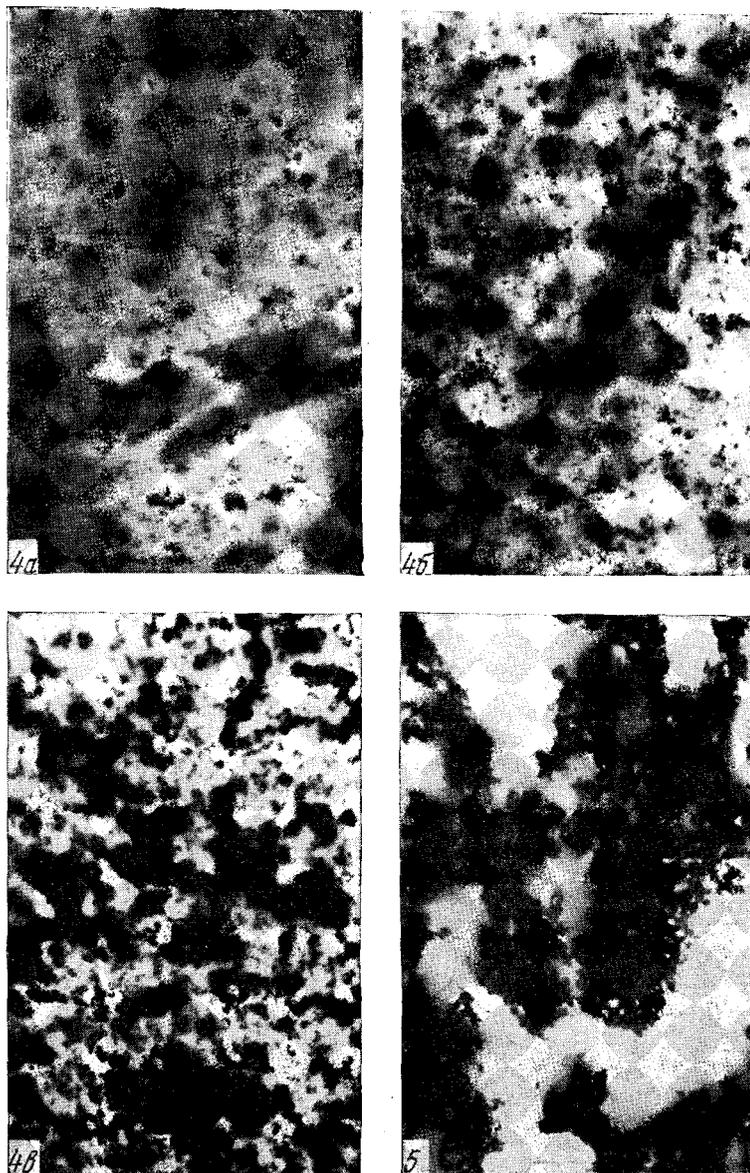


Рис. 4. Электронные микрофотографии пленок термообработанной фенолформальдегидной смолы:

a — с 20% ацетиленовой сажи. Время термообработки 30 мин. ($\times 6000$);
б — с 25% ацетиленовой сажи. Время обработки 2 часа ($\times 60\ 000$); *в* — с 30% ацетиленовой сажи. Время термообработки 30 мин. ($\times 6000$)

Рис. 5. Электронная микрофотография пленки термообработанной эпоксиной смолы с 25% ацетиленовой сажи. Время термообработки 1,5 часа ($\times 6000$)

Как известно, в процессе термообработки чистых фенолформальдегидной и эпоксиной смол идет образование пространственных структур в этих смолах за счет возникновения новых химических связей между молекулами. Несомненно, этот процесс и сказывается на структуре полученной смеси.

Описанным ранее методом [1] были приготовлены пленки термообработанной смеси фенолформальдегидной и эпоксидной смол с сажей и изучено их строение с помощью электронного микроскопа.

Электронно-микроскопическое исследование термообработанных фенолформальдегидной и эпоксидной смол Э-40 с различным содержанием сажи показало рост концентрации мелких частиц (рис. 4, а, б, в и 5). Из рассмотрения фотографий отвержденных композиций и их сравнения с соответствующими фотографиями для неотвержденных смол [1] можно заключить, что образование новых химических связей между молекулами в смолах приводит к дроблению крупных частичек сажи на более мелкие. При этом число мелких частиц в процессе термообработки растет. Таким образом, можно заключить, что при термообработке растет частичная концентрация и, следовательно, увеличивается вероятность соприкосновения частиц сажи и образования цепочечных и пространственных структур, а это, в свою очередь, является существенным фактором роста электропроводности. Сравнение электронных микрофотографий эпоксидной смолы с сажей (рис. 5) с микрофотографиями фенолформальдегидной смолы с соответствующим содержанием сажи (рис. 4, б) показало, что абсолютное количество мелких частиц в смеси у эпоксидной смолы значительно меньше, образование токопроводящих путей за счет контактов сажа — сажа происходит менее интенсивно, поэтому и проводимость этих смесей ниже.

Сделанное выше предположение, что процесс отверждения, связанный с развитием пространственной структуры, воздействует на образование сажевых токопроводящих структур, находит при электронно-микроскопическом исследовании прямое экспериментальное подтверждение. Механизм этого воздействия представляется нам в следующем виде: с одной стороны, образование разветвленных макромолекул, рост разветвлений и соединение макромолекул в трехмерную сетку не может не сопровождаться дроблением агрегатов, состоящих из частичек сажи. Это по существу процесс увеличения частичной концентрации (т. е. количества частичек сажи, приходящихся на единицу объема), который увеличивает при прочих равных условиях вероятность контактов сажа — сажа.

С другой стороны, процесс отверждения, происходящий при высоких температурах, сопровождается испарением растворителя и низкомолекулярных фракций, а также уменьшением объема вследствие поперечного сшивания.

Уменьшение объема также способствует увеличению контактов сажа — сажа и, следовательно, увеличению электропроводности.

Выводы

1. Установлено, что режим отверждения играет существенную роль в образовании токопроводящих структур. Отверждение сопровождается увеличением фактической концентрации сажевых частичек вследствие улетучивания растворителя и низкомолекулярных фракций, уменьшения объема при поперечном сшивании макромолекул и, возможно, за счет образования перемычек между подготовленными ранее элементами сажевых структур.

Одновременно с этим поперечное сшивание макромолекул сопровождается дроблением агрегатов, состоящих из сажевых частичек, что приводит к увеличению концентрации частичек сажи.

2. Увеличение концентрации частичек сажи и уменьшение объема способствуют увеличению контактов сажа — сажа и увеличению электропроводности системы. Эти процессы развиваются тем глубже, чем быстрее осуществляется процесс структурирования, а также чем интенсивнее протекают процессы улетучивания низкомолекулярных компонентов и увеличение степени поперечного сшивания.

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 исследования.

Московский институт тонкой
химической технологии имени
М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, *Высокомолек. соед.*, 4, 642, 1962.
2. М. П. Воларович, Д. М. Толстой, *Коллоидн. ж.*, 6, 409, 1940.
3. R. H. Norman, *Rubber J.*, 31, 24, 1956.

ELECTROCONDUCTING SYSTEMS WITH POLYMER BASE. II. INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF ELECTROCONDUCTING COMPOSITIONS ON A HARDENED RESIN BASE

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

S u m m a r y

Structural changes have been followed, taking place in the process of hardening of a composition with a phenol formaldehyde resole type or epoxide 3—40 type base and varying amounts of acetylene black. The results were compared with changes in the electrical properties of the mixtures. Electron microscope studies of the mixtures showed that the hardening of the resin has a considerable influence on the nature of the carbon black structures arising during the process. It has been found that the higher rate of development of a three-dimensional structure in the case of the phenol formaldehyde resin than the epoxide resin composition Promotes greater dispersion of the acetylene black.