

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОДНОРОДНОГО  
ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОНАПОЛНЕННЫХ  
ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК**

***В. Е. Гуль, М. Г. Голубева, В. М. Засимов,  
В. И. Голубев, В. А. Монаков***

При создании электропроводящих наполненных термопластов, перерабатываемых в пленки и волокна, лимитирующим фактором является степень наполнения электропроводящим наполнителем, существенно влияющая на пленко-, волокнообразующие и механические свойства наполненного полимера. Поэтому направленно изменять электросопротивление наполненных материалов за счет концентрационного фактора возможно лишь в ограниченных пределах. Однако при малых степенях наполнения

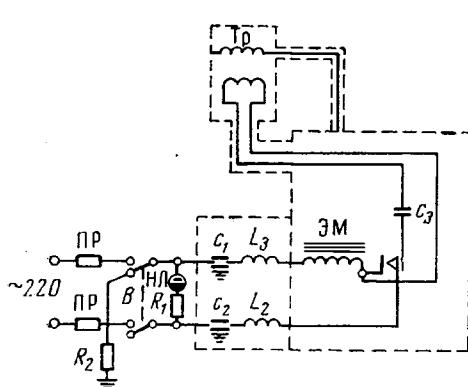


Рис. 1

Рис. 1. Электрическая схема прибора ИО-60-010

Рис. 2. Влияние времени обработки искровым разрядом на электросопротивление полипропиленовых пленок, содержащих порошок карбонильного никеля (ПНК) и электролитического никеля (ПНЭ)

1 — ПП+90, 2 — ПП+100, 3 — ПП+200 вес. ч. ПНЭ, 4 — ПП+40 вес. ч. ПНК (в магнитном поле)

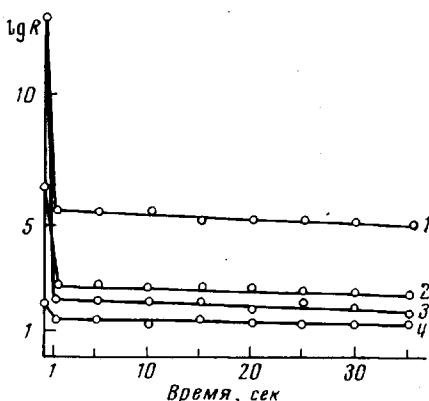


Рис. 2

неструктурирующимся металлическим порошком между частицами металла имеют место значительные полимерные прослойки, обусловливающие высокое электросопротивление материала в целом. Следовательно, необходимо искать способы уменьшения электросопротивления этих прослоек за счет каких-то внешних воздействий. В данном исследовании в качестве такого внешнего фактора было использовано неоднородное высокочастотное электрическое поле, создаваемое искровым течеискателем типа ИО-60-010, представляющим собой вариант резонансного высокочастотного трансформатора Тесла, электрическая схема которого представлена на рис. 1. Применение указанного прибора для обработки металлонаполненных полимерных композиций для уменьшения их электросопротивления не является случайным. Первые указания об эффективности использования электрического поля для обработки металлонаполненных эпоксидных композиций имеют место в работе [1].

В качестве объектов исследования использовали образцы пленок из волокнообразующего стабилизированного ПП, наполненного порошками электролитического никеля и карбонильного никеля (ГОСТ 9722-61). Образцы формировали на специальном

прессе [2], позволяющим в случае необходимости создавать в полипропиленовых пленках направленную цепочечную структуру наполнителя.

Ввиду того, что при обработке металлонаполненных полипропиленовых пленок искровым течеискателем невозможно выделить одиночные импульсы, исследовали зависимость электросопротивления образцов от продолжительности воздействия искрового разряда.

Острие течеискателя укрепляли над поверхностью отформованного и охлажденного до комнатной температуры образца ( $30 \times 30 \text{ мм}$ ), находящегося на столике из диэлектрического материала, на расстоянии 5 мм. Кроме того, все образцы, подвергаемые обработке неоднородным высокочастотным электрическим полем, заземляли.

Из данных рис. 2 следует, что независимо от концентрации и способа формирования структуры наполнителя характер изменения электросопротивления обработанных искровым разрядом образцов одинаков. Наибольший эффект уменьшения электросопротивления всех пленок ПП, так называемый эффект «микропробоя», наблюдается в первую секунду их обработки. В то же время значение этого эффекта существенно зависит от концентрации и способа формирования структуры наполнителя (обычное и формирование в магнитном поле), в конечном счете определяющих толщину полимерных прослоек между частицами наполнителя.

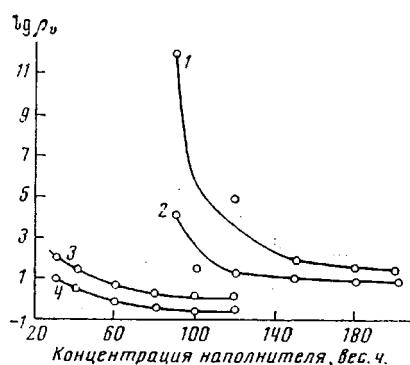


Рис. 3. Влияние обработки искровым разрядом на зависимость  $\lg \rho_v = f(c)$  для пленок на основе ПП, содержащих ПНК:

1 — до и 2 — после обработки (пленки сформированы обычным способом); 3 — до и 4 — после обработки (пленки сформированы в магнитном поле)

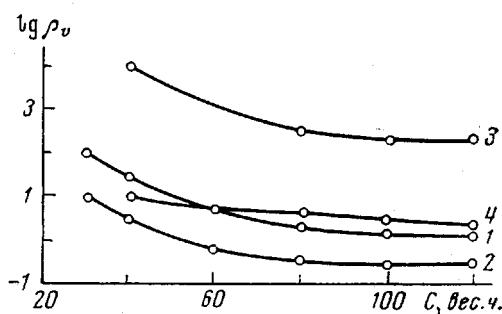


Рис. 4. Влияние обработки искровым разрядом на зависимость  $\lg \rho_v = f(c)$  для полипропиленовых пленок, сформированных в магнитном поле и содержащих никелевый порошок различной степени окисления:

1 — до и 2 — после обработки (ПП+ПНК); 3 — до и 4 — после обработки (ПП+ПНЭ)

В свете вышеизложенного наблюдаемый эффект микропробоя металлонаполненных пленок ПП в неоднородном высокочастотном электрическом поле может быть вызван в основном двумя причинами: микропробоем полимерных прослоек между частицами металлического наполнителя, с одной стороны, и микропробоем окисных пленок на поверхности металлических частиц — с другой.

Представляет существенный научный и практический интерес оценить долю участия в наблюдаемом эффекте каждого из перечисленных факторов.

Толщина диэлектрических прослоек полипропилена между частицами неструктурингующегося никелевого порошка есть функция от концентрации последнего. При определенных концентрациях частицы никелевого порошка образуют пространственные цепочечные структуры в результате непосредственного контакта друг с другом. При этом полимерные прослойки либо выдавливаются вовсе, либо становятся минимальными. Аналогичная картина имеет место в пленках на основе ПП при малых концентрациях наполнителя при формировании в магнитном поле [3], которое принудительно структурирует наполнитель в цепочечные структуры [4].

Полученные экспериментальные зависимости приведены на рис. 3, из которого следует, что при самопроизвольном формировании токопроводящих путей из частиц наполнителя (кривые 1, 2) эффект микропробоя появляется при концентрациях ( $\sim 90 : 100$ ), при которых удельное электросопротивление полипропиленовых пленок снижается до  $10^{11} - 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$ . При этом значение эффекта микропробоя максимально. При концентрациях наполнителя до 90 вес. ч. электропроводность полипропиленовых пленок незначительно отличается от таковой для ненаполненного полимера, поскольку частицы наполнителя разделены полимерными прослойками значительной толщины. Последнее обстоятельство обуславливает отсутствие эффекта микропробоя для таких пленок после обработки их прибором Д'Арсанвала.

При концентрациях  $> 90$  вес. ч. толщина полимерных прослоек между частицами никелевого порошка уменьшается, электросопротивление пленок снижается до  $\sim 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$ , и после обработки их искровым разрядом

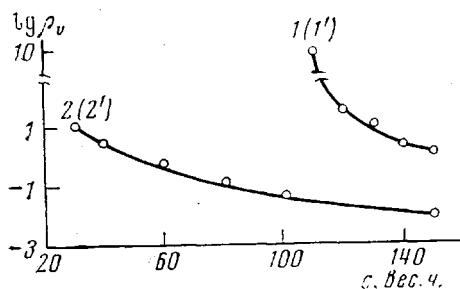


Рис. 5. Влияние обработки искровым разрядом на зависимость  $\lg \rho_0 = f(c)$  для полипропиленовых пленок, содержащих посеребренный никелевый порошок:

1, 1' — до и после обработки соответственно (пленки сформированы обычным способом);  
2, 2' — соответственно до и после обработки (пленки сформированы в магнитном поле)

появляется максимальный по значению эффект микропробоя. Внешнее неоднородное высокочастотное электрическое поле, изменяя структуру в полимерных прослойках определенной толщины, способствует значительному снижению потенциального барьера электропроводности, что приводит к резкому уменьшению электросопротивления указанных пленок (на  $\sim 8$  порядков) при данной концентрации наполнителя. С увеличением концентрации наполнителя, сопровождающимся дальнейшим уменьшением толщины полимерных прослоек, уменьшается и величина эффекта микропробоя. Начиная с концентраций, достаточных для формирования из частиц наполнителя пространственной цепочечной структуры по всему объему исследуемой системы ( $160 - 180 : 100$  вес. ч. связующего), значение эффекта становится минимальным в условиях опыта и практически не меняется с дальнейшим ростом концентрации наполнителя. Некоторое уменьшение электросопротивления пленок после искрового разряда в данном интервале концентраций обусловлено, по-видимому, микропробоем окисных пленок на поверхности металлических частиц.

Справедливость приведенных рассуждений подтверждают зависимости, выраженные кривыми 3 и 4 (рис. 3), для образцов с искусственно структурированным в цепочки наполнителем (формование пленок в магнитном поле). В этом случае толщина полимерных прослоек, по-видимому, соизмерима с толщиной прослойки при естественном концентрационном структурировании наполнителя в пространственные цепочки. Указанное обстоятельство определяет и одинаковое (в пределах одного порядка) значение эффекта, обусловленного микропробоем поверхностных окисных пленок на частицах никелевого порошка.

Влияние поверхностных окисных пленок никелевых частиц на эффект микропробоя представлено на рис. 4 и 5. Из зависимостей, приведенных на рис. 4, следует, что при использовании в качестве наполнителя более окисленных порошков никеля электролитического (кривые 3, 4) эффект микропробоя на уровне только окисных пленок (формование образцов

производили в магнитном поле) значительно превышает соответствующую величину для образцов, содержащих менее окисленный порошок карбонильного никеля (кривые 1, 2). И, наконец, пленки, содержащие устойчивый к окислению посеребренный никелевый порошок (рис. 5), практически не меняют своего электросопротивления под действием искрового разряда во всем исследованном диапазоне концентраций независимо от способа формирования, т. е. для них эффект микропробоя практически не наблюдается.

Указанный факт позволяет сделать вывод о том, что процесс образования токопроводящих путей из частиц посеребренного никелевого порошка существенно отличается от аналогичного процесса, характерного для обычных порошков никеля. Можно предположить, что наблюдаемые электрические свойства пленок, наполненных посеребренным никелевым порошком, определяются особенностями его структурирования в полимерном связующем, обусловленными склонностью посеребренных никелевых частиц к залипанию [5], и при этом наполнитель становится как бы «самоструктурирующимся» во всем объеме исследуемой системы.

Московский институт инженеров  
гражданской авиации

Поступила в редакцию  
20 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, В. А. Монахов, В. А. Осипов, И. А. Остряков, Докл. АН СССР, 194, 632, 1970.
2. В. Е. Гуль, Н. Н. Туркова, М. Г. Голубева, Докл. АН СССР, 199, 135, 1971.
3. В. Е. Гуль, М. Г. Голубева, Коллоидн. ж., 30, 13, 1968.
4. В. Е. Гуль, Н. Н. Туркова, М. Г. Голубева, Высокомолек. соед., Б13, 341, 1971.
5. Р. Хольм, Электрические контакты, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.64:539.2:546.21

### ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

С. Г. Кирюшин, О. Е. Якимченко, Ю. А. Шляпников,  
Г. Б. Нарийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев

Скорость окисления полимеров сильно зависит от концентрации растворенного в них кислорода. Известно, что растворимость и коэффициент диффузии газа в полимере зависят от степени кристалличности [1], способа приготовления образцов и связанной с ним надмолекулярной структуры [2, 3]. Даже образцы аморфного полистирола, приготовленные из раствора и имеющие рыхлую дефектную структуру, при одинаковых условиях растворяют в 5–6 раз больше кислорода, чем образцы, полученные из расплава [4]. В настоящей работе двумя независимыми методами изучено влияние степени кристалличности, микротактичности и надмолекулярной структуры на растворимость кислорода в полипропилене.

Для получения образцов с различной надмолекулярной структурой использовали порошок полипропилена (ПП) «Моплен» с  $M=88\ 000$  (таблица, образец 1). Пленки толщиной  $l \approx 0,07$  мм мелкосферолитной структуры (диаметр сферолитов 5–10 мкм, образец 2) и крупносферолитной структуры (100–150 мкм, образец 3) приготовляли регулированием режима охлаждения расплава образца 1 [3]. Были также использованы пленка  $l \approx 0,07$  мм из ПП марки DL-4 (т. пл. нерастворимой при  $90^\circ$  в гептане фракции  $160^\circ$ , теплота кристаллизации  $\Delta H=7,7$  кал/г, образец 4) и пленка  $l \approx 0,12$  мм марки DL-3 (т. пл.  $167^\circ$ ,  $\Delta H=14,7$  кал/г; образец 5), приготовленные охлаждением от  $220^\circ$  со скоростью 2 град/мин.