

05.2;08;12

©1995

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Дж.Н.Анели

Известно, что электропроводящие свойства полимерных материалов, содержащих электропроводящие наполнители, существенно зависят от ряда физических факторов (например, механические деформации, температура и др.). Объяснение наблюдаемых явлений сводится главным образом к характеру изменения взаиморасположения проводящих частиц наполнителя в полимерной матрице при воздействии на систему того или иного фактора. С другой стороны, известно также, что распространение в веществе ультразвуковых волн связано со смещением его частиц с точек равновесия [3].

Представляло интерес определить влияние ультразвука на электропроводящие свойства композитов на основе различных диэлектрических полимерных матриц и электропроводных дисперсных наполнителей.

Эксперименты были поставлены с использованием двух типов полимерных композитов резин и пластмасс, наполненных углеродными материалами. В качестве связующих были выбраны соответственно силиконовый каучук полидиметилвинилсилоксан марки СКТВ и полипропилен, а в качестве наполнителей — высокопроводящая сажа марки ПЗ57-Э и низкопроводящая сажа марки П803. Образцы из резины получали методами пероксидной вулканизации и холодного (при комнатной температуре) отверждения, которые активировались соответственно пероксидам дикумила и диэтиламинометилтриэтоксисиланом [4]. Образцы с габаритами $4 \times 10 \times 1$ мм, оснащенные токовыводящими электродами, которые были нанесены на поверхности образцов вакуумным напылением, облучали в среде дважды дистиллированной воды ультразвуком от источника с магнитострикционным излучателем при фиксированной частоте 30 кГц с регулируемой мощностью излучения. Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом [5]. Опыты проводили преимущественно при комнатной температуре. В отдельных случаях температуру облучаемой среды доводили до 80°C.

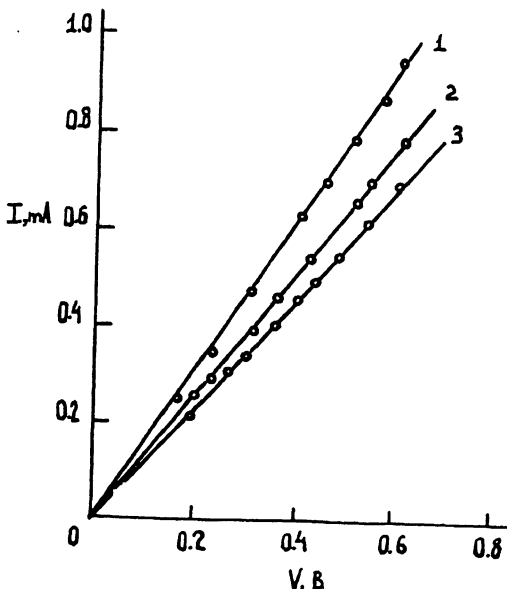


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики резины на основе СКТВ и П803 (80 мас.ч.), снятые при мощностях УЗ излучения 0 (1), 2 (2), 3 (3) Вт при комнатной температуре.

Влияние ультразвука (УЗ) на электропроводящие свойства полимерных композитов прежде всего отражается на их вольт-амперной характеристике (ВАХ). Хотя ультразвук не нарушает ВАХ, однако наклон соответствующих кривых относительно оси напряжения увеличивается с увеличением мощности излучения (рис. 1). При этом эффект УЗ поля, заключающийся в уменьшении электропроводности образца, проявляется практически мгновенно. Увеличение температуры среды ослабляет эффект УЗ вплоть до полного исчезновения (рис. 2). Опыты показали, что влияние УЗ поля на величину электропроводности γ (рассчитанную по ВАХ) существенно зависит от таких структурных факторов, как плотность поперечных макромолекулярных сшивок (в частности, от плотности вулканизационной сетки в резинах), степени наполнения и дисперсности наполнителя, степени кристалличности полимерной матрицы, а также от характера взаимодействия полимер-наполнитель (рис. 2).

Обсудим полученные экспериментальные результаты более подробно.

1. На рис. 1, в приведена ВАХ для резины марки СКТВ, наполненной техническим углеродом (сажей) марки П803, содержание которой в композите составляет 80 массовых частей (масс.ч.) при разных мощностях УЗ излучения. Сле-

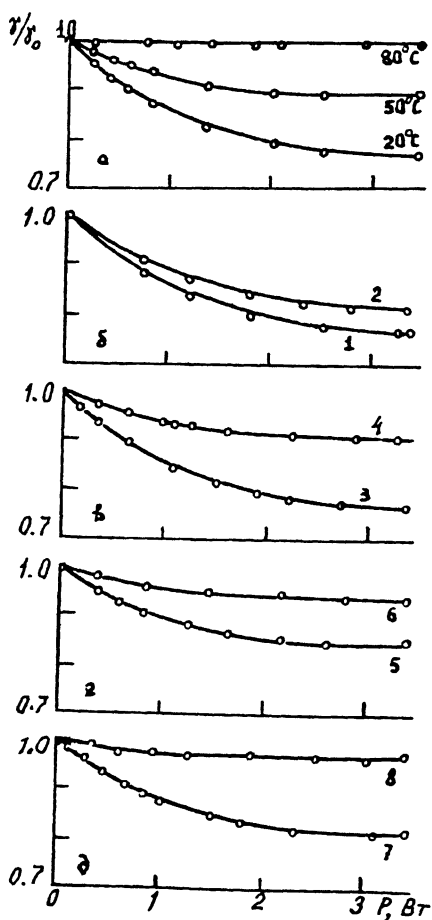


Рис. 2. Влияние температуры (а), плотности вулканизационной сетки (б), степеней наполнения (в), взаимодействия (г) и кристалличности (д) композитов на зависимость относительной удельной объемной электропроводности от мощности УЗ излучения для резин на основе СКТВ, наполненного сажей П803, при содержании 80 (1-3, 5), 120 (4) мас.ч. и сажей П357-Э (6) 60 мас.ч., для пластмасс на основе полипропилена, наполненного сажей П357-Э (60 мас.ч.) со степенью кристалличности 37 (7) и 56 (8). Кривые 1, 3, 4 соответствуют резинам, вулканизованным с применением реагента диэтиламинометилтриэтоксисилана, а кривые 2, 5, 6 — резинам, вулканизованным с применением реагента пероксида дикумила. Кривые 1-8 сняты при 20°С.

дует отметить, что величина тока в ВАХ при фиксированном напряжении практически не зависит от УЗ облучения (при постоянстве температуры среды, помещенной в термостате). Увеличение наклона прямых ВАХ к оси напряжения (т. е. уменьшение электропроводности), вероятно, обусловлено усилением сегментальной подвижности макромолекул в поле УЗ, что может стать причиной увеличения интенсивности броуновского движения частиц наполнителя и их смещения с точек равновесия. В соответствии с [1,2] изменение конфигурации частиц токопроводящего наполнителя за счет их смещения с точек равновесия эквивалентно нарушению исходной электропроводящей системы и, следовательно, электропроводности композита. Таким образом, УЗ поле как фактор возмущения токопроводящей системы увеличивает удельное объемное электросопротивление всего материала. ВАХ у всех образцов в используемом диапазоне напряжений (с учетом предотвращения эффективного доулевского тепла) носит обратимый характер, что очевидно указывает на полное восстановление исходной конфигурации или эквивалентной к ней ориентации частиц наполнителя в полимерной матрице. Результаты, полученные для других образцов, качественно совпадают с рассмотренными, но различаются количественно в соответствии с особенностями их строения.

2. ВАХ, снятые при температурах выше комнатной, характеризуются уменьшением электропроводности образцов, что связано с увеличением броуновского движения частиц токопроводящего наполнителя и с разрушением в определенной мере электропроводящей системы. При одновременном воздействии УЗ и нагрева из-за однонаправленности влияния на электропроводность композитов этих двух факторов (в обоих случаях возрастает молекулярное движение, растет интенсивность броуновского движения частиц наполнителя) с ростом температуры среды УЗ эффект сглаживается (рис. 2, а).

3. Влияние микроструктуры полимерной матрицы хорошо проявлено в резинах, вулканизованных двумя способами, отмеченными выше [4]. При холодной вулканизации сшивание макромолекул СКВТ проходит только по концевым группам, а при пероксидной вулканизации — с участием ненасыщенных функциональных групп. Такое различие в характере сшивания макромолекул существенно влияет на ряд свойств полученных вулканизатов. Так макромолекулы, сшитые по концевым группам, характеризуются низкой плотностью сшивков, т. е. они более подвижные, гибкие, чем поперечно сшитые молекулы, которым соответствует вулканизационная сетка с более высокой плотностью. Поэтому частицы наполнителя, “взвешенные” в более гибкой полимерной матрице, будут более подвижными, чем в резине с

поперечноспитыми молекулами. Этим объясняется различие, которое наблюдается при сравнении кривых зависимостей электропроводности от U_3 для резин с различной плотностью вулканизационной сетки (рис. 2, б).

4. Важным фактором, влияющим на подвижность макромолекул, является концентрация частиц наполнителя. Как известно из [6], при увеличении содержания дисперсных наполнителей в композите заметно уменьшается сегментальная подвижность макромолекул из-за увеличения плотности композита в целом, что приводит к уменьшению подвижности микрочастиц наполнителя и, следовательно, к ослаблению влияния U_3 на электропроводность материала (рис. 2, в).

5. Аналогично повышению плотности полимерной матрицы с увеличением содержания плотного наполнителя ведут себя композиты, содержащие кристаллическую фазу в молекулярной системе. Структурной особенностью композитов с определенной степенью кристалличности является "вытеснение" частиц наполнителя из кристаллической части в аморфную, что приводит к увеличению концентрации наполнителя в аморфной фазе, в результате которого возрастает электропроводность и плотность гетерогенной системы в целом [7]. Поэтому с ростом степени кристалличности и, соответственно, плотности материала, эффект U_3 в электропроводности уменьшается (рис. 3, г).

6. Согласно данным рис. 2, д, существенный вклад в эффект U_3 в проводимости гетерогенных систем вносит и величина взаимодействия между полимерными молекулами и наполнителем. Это взаимодействие обусловлено адсорбцией и имеет физико-химическую природу [8]. Так, частицы сажи П357-Э отличаются относительно сильным взаимодействием с макромолекулами каучука благодаря их сильно-развитой поверхности, а также ее обрамлению активными химическими группами. Такие взаимодействия значительно ослабляют сегментальное движение макромолекул. Резина, наполненная сажей П803, характеризуется меньшим взаимодействием с макромолекулами, что обуславливает большую подвижность частиц этого наполнителя и, соответственно, больший эффект U_3 на этой системе.

Резюмируя экспериментальные результаты проведенного исследования, можно сделать один общий вывод о том, что определяющим фактором в установлении влияния ультразвукового поля на электропроводящие свойства полимерных электропроводящих композитов является степень интенсивности броуновского движения частиц наполнителя, связанная с подвижностью сегментов макромолекул, определяемой характером микроструктуры материалов и величиной взаимодействия между компонентами композитов.

Список литературы

- [1] *Гуль В.Е., Шенфиль Л.З.* Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
- [2] *Крикоров В.С., Калмыкова Л.А.* Электропроводящие полимерные материалы. М.: Энергоатомиздат, 1984. 156 с.
- [3] *Бергман Л.* Ультразвук и его применение в науке и технике. М.: ИЛ, 1957. 480 с.
- [4] *Догадкин Б.А.* Химия эластомеров, М.: Химия, 1972. 392 с.
- [5] *Лущейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.
- [6] *Hopnold V.R., McCaffrey T., Mrowca V.A.* // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. P. 1219-1222.
- [7] *Гвенцадзе Д.И., Анели Дж.Н., Мамасагалисов И.Г., Каверкин И.П.* // Пластические массы. 1988. В. 3. С. 31-33.
- [8] *Усиление эластомеров.* / Под ред. Дж. Крауса. Пер. с англ. М.: Химия, 1968. 516 с.

Институт механики машин
АН Грузии
Тбилиси

Поступило в Редакцию
30 мая 1994 г.
