

В. Е. ГУЛЬ

ЭЛЕКТРО- ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1969 • СЕРИЯ



5

ХИМИЯ

В. Е. ГУЛЬ,
доктор химических наук

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ» МОСКВА 1969

ВАЛЕНТИН ЕВГЕНЬЕВИЧ ГУЛЬ родился 23 августа 1919 г. Он возглавляет научно-исследовательские работы по проблеме создания и применения полимерных материалов в отраслях промышленности, производящих продукты питания. В. Е. Гулем опубликовано свыше 250 научных работ в области физико-химии и технологии переработки полимеров. Работы, выполненные В. Е. Гулем с сотрудниками по изучению электрической прочности и электрического сопротивления вулканизатов, имеют большое народно-хозяйственное значение. В 1959 г. за них (полимерные нагревательные элементы) В. Е. Гуль был удостоен Большой серебряной медали ВДНХ СССР.

Несколько позже под руководством В. Е. Гуля Г. А. Луцейкиным был открыт новый тип электретов из эластомеров и разработан способ их получения.

Профессором В. Е. Гулем с сотрудниками были разработаны принципы создания электропроводящих структур в полимерах, наполненных дисперсным наполнителем. Особый интерес представляет случай искусственного создания электропроводящих структур тогда, когда характер межмолекулярного взаимодействия компонентов препятствует созданию нужного типа структур. Научные разработки в области создания новых электропроводящих полимерных материалов с заданным комплексом свойств, выполненные под руководством профессора В. Е. Гуля, успешно внедряются в народное хозяйство.

Электропроводящие полимерные материалы в отличие от применяемых в настоящее время металлических проводников имеют преимущества: большая коррозионностойкость, легкая обрабатываемость при изготовлении изделий сложной формы, меньший удельный вес, эластичность и изгибоустойчивость, возможность эксплуатации при многократных деформациях, дешевизна и большая доступность по сравнению с металлами; они могут заменять дефицитные цветные и драгоценные металлы — свинец, медь, алюминий, серебро и др. [1—6].

Известно несколько основных направлений использования электропроводящих полимерных материалов, например, нагрев электрическим током различных сред.

В качестве примеров применения электропроводящих полимерных материалов для целей нагрева можно назвать следующие: изготовление нагревательных резиновых или пластмассовых элементов при обогреве помещений (рис. 1, 2) вместо пароводяных радиаторов; обогрев рабочих мест на буровых нефтяных вышках, на открытых установках химических заводов; электропрогрев бетона и железобетонных конструкций; изготовление подогревательных плит и т. п.; изготовление эластичных электродов, применяемых в медицинской практике для физиотерапии, вместо свинцовых, нагрев инкубаторов теплиц и т. д.

Развитие таких отраслей народного хозяйства, как сельскохозяйственное машиностроение, авиационная промышленность, а также развитие железнодорожного транспорта при одновременном резком росте энергетической базы, поставило задачу по разработке и созданию новых материалов, с помощью которых можно было бы обеспечить точное безопасное термостатирование различных агрегатов и систем, а также обогрев помещений и различных устройств с высокой степенью надежности в течение значительных промежутков времени.

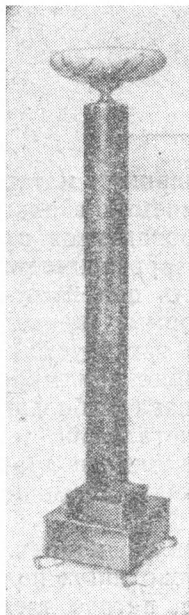


Рис. 1. Осветитель-отопитель. Прибор, предназначенный для одновременного отопления и освещения части жилого или производственного помещения. Выполнен из листового электропроводящего полимерного материала с полимерным декоративным и электроизолирующим покрытием.

Применявшиеся ранее для целей электротермостатирования сплавы и металлы высокого сопротивления не могли обеспечить работоспособность систем в соответствии с новыми требованиями. Эта задача наиболее успешно решается путем использования электронагревательных элементов на основе полимеров.

Электропроводящие полимерные материалы являются также незаменимыми при отводе статического электричества и заземления различных объектов. В качестве конкретных примеров применения электропроводящих полимерных материалов для целей отвода образующегося электричества можно назвать следующие: изготовление резиновых деталей к наркозным аппаратам и другим приборам, применяемым в операционных помещениях; изготовление неэлектризующихся транспортерных лент для угольных шахт и цехов, работающих с применением растворителей, где электризация может вызвать искрение и вследствие этого пожары и взрывы; изготовление неэлектризующихся триерных полотен из полимерных материалов взамен металла (рис. 3, 4); неэлектризующихся воздухопроводов в угольных шахтах, которые в настоящее время являются источником искрения и пожаров вследствие трения проходящего по ним воздуха; токопроводящих оболочек аэростатов и дирижаблей; неэлектризующихся покрытий печатных пластин и валов в полиграфической промышленности; изготовление токопроводящих авиационных шин, позволяющих заземлять самолет на стоянках, а также изготовле-

ние токопроводящих автомобильных шин бензовозов и бензо-заправщиков; покрытие валиков прядильных машин в текстильной промышленности; изготовление токопроводящей резиновой обуви и защитной одежды для работающих в условиях тока высокого напряжения.

Не менее важно использование электропроводящих полимерных материалов для монтажа деталей в электронной и приборостроительной промышленности.

Электропроводящие краски и эмаль для изготовления пленочных фотопреобразователей солнечной энергии изготавливаются в настоящее время из электропроводящих полимерных материалов. Эти материалы используются также для получения точных копий металлических изделий сложного профиля гальванопластическим методом (рис. 5, а, 5, б); для изготовления гибких экранов и эластичных датчиков и мембран, для изготовления прозрачных антистатических покрытий.

Широкое применение во всех отраслях хозяйства электронной аппаратуры заставило отечественных исследователей (А. А. Берлин, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. А. Остряков, Я. М. Паушкин и другие) вести активные поиски дешевых и малоемкостных материалов с полупроводниковыми свойствами.

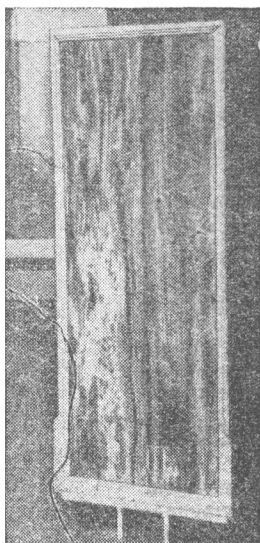


Рис. 2. Греющая ширма. Изготовлена из того же материала, что и изделие, представленное на рис. 1,

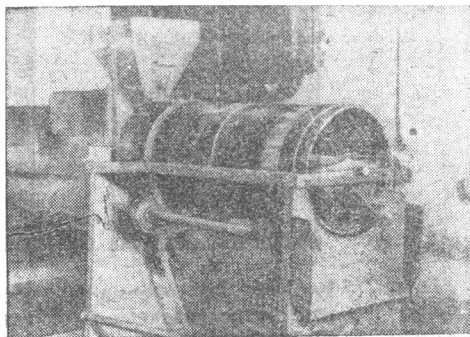


Рис. 3. Триер с барабаном, выполненным из электропроводящего полимерного материала, предотвращающего прилипание зерна к барабану вследствие электризации.

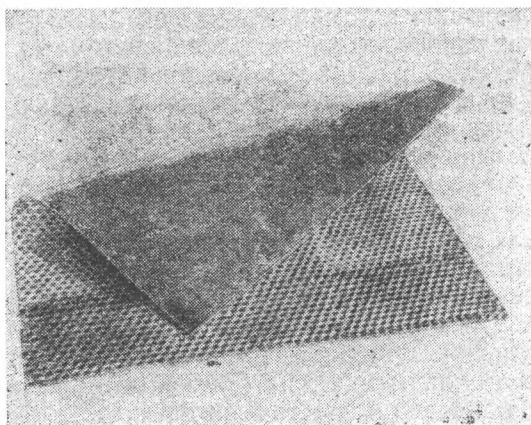


Рис. 4. Триерное полотно, изготовленное из электропроводящей резины.

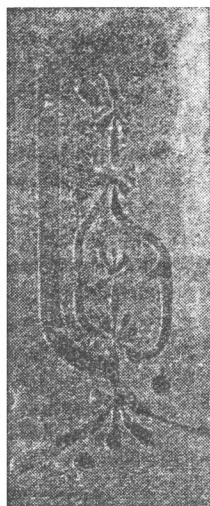


Рис. 5, а. Форма из электропроводящего пластичного материала.



Рис. 5, б. Отпечаток, снятый с электропроводящей антиадгезионной формы из полимерного материала.

В зависимости от назначения и области использования изделий к таким материалам предъявляются разнообразные требования. Самым главным из них является способность проводить электрический ток.

В растворах, в полярных растворителях и в расплавах солей, а также во многих твердых веществах прохождение тока сопровождается переносом частиц вещества.

В металлах электрический ток не сопровождается перемещением атомов самого вещества: он обуславливается движением электронов. В соответствии с квантовой теорией электрон может пребывать в строго определенных состояниях. При переходе электрона из одного квантового состояния в другое излучается или поглощается свет строго определенной частоты. В каждом квантовом состоянии в данный момент может находиться только один электрон атома. Если в системе имеется электрон, находящийся в одном из возможных состояний, то в этой системе не может быть еще одного электрона в таком же квантовом состоянии.

Полимеры, как правило, состоят из молекул, атомы которых обладают законченным внешним слоем электронов, все возможные квантовые уровни внешнего слоя электронов заполнены. Например, если в атомах углерода или кремния, составляющих основную цепь макромолекул, четыре электрона внешнего (L-уровень) слоя связываются с двумя электронами ближайших соседей по цепи и с двумя электронами атомов заместителей, то электронами оказываются заполнены все возможные квантовые уровни внешнего слоя атомов, составляющих цепь. В таком теле нельзя вызвать электрический ток. Электрический ток мог бы возникнуть, если бы в электрическом поле электроны, движущиеся в направлении действующей на них электрической силы, ускорились бы, а электроны, движущиеся в противоположном направлении — замедлились. Но ускорение и замедление — это переход электронов в новое квантовое состояние с большей или меньшей скоростью их движения. Однако в описываемых полимерах, несмотря на наличие большого числа электронов и наличие электрической силы, состояние движения электронов не может измениться. Для того чтобы по рассматриваемому полимеру пошел электрический ток, данное состояние электрона должно замениться другим, характеризующимся большей или меньшей скоростью движения данного электрона. Но вследствие того, что каждое из возможных квантовых состояний движения уже «занято», то как до наложения электрического поля, так и после его появления в полимере будет одинаковое число электронов, движущихся в одном из возможных направлений и в противоположном ему. Таким образом, полимер ведет себя как изолятор. Если тело состоит из молекул или атомов, внешние электронные слои которых не заполнены электронами, например в металлах, то во внешнем электронном слое каждого атома имеется меньше электронов, чем соответствующих квантовых состояний. Например, у одновалентных металлов на внешнем электронном слое каждого атома имеется по одному электрону, а квантовых состояний больше. Если в таком теле имеется N атомов, то в результате их взаимодействия каждое квантовое состояние электрона расщепляется на несколько различных состояний. В каждом из этих состояний может находиться только один из N электронов. Электроны, входящие в состав тела, займут N уровней с наименьшей энергией. Остальные уровни, характеризующиеся большей энергией, останутся незанятыми. При наложении внешнего электрического поля электрон может ускорить движение по направлению поля, т. е. перейти в новое состояние с большей скоростью, если оно свободно от других электронов, что возможно, так как в теле осталось большое число свободных состояний. В соответствии с квантовой теорией свободными электронами следует считать такие электроны, состояния движений которых мало отличаются от квантовых состояний незанятых другими электронами.

Мы рассмотрели два типа материалов: металлы со свободными электронами и полимеры со связанными электронами. Первые являются хорошими проводниками электрического тока, а вторые — изоляторами. Однако полимерные изоляторы также проводят ток [7]. Только если напряже-

ние в 1 в создает в 1 см^3 металла токи, измеряемые сотнями тысяч ампер, то в полимерном изоляторе в тех же условиях сила тока составляет 10^{-12} — 10^{-17} а . Механизм электропроводности полимеров в настоящее время не известен. Характеристикой способности образца проводить ток является сопротивление (или электропроводность), рассчитанное с учетом *з.д.е.* поляризации [8].

Истинная электропроводность полимерных изоляторов, как и всех жидких и твердых диэлектриков, обусловлена движением ионов или электронов и поэтому должна зависеть от концентрации, подвижности и заряда носителей. Значение силы тока, проходящего в момент времени t через образец полимера, кроме того, должно зависеть от тока смещения, возникающего в результате изменения напряжения на образце и изменения диэлектрической проницаемости его вследствие поляризации.

В последние годы обнаружен целый ряд полимеров, обладающих свойствами полупроводников [9—22].

Если учесть, что в отдельном атоме, кроме нормальных состояний электрона, возможны также возбужденные состояния, характеризующиеся большей энергией, то при переходе к твердому телу каждый из возбужденных уровней также должен расщепляться на N отдельных уровней. В полимерном полупроводнике электрон может быть переведен (за счет теплоты) из полностью заполненной электронами зоны нормальных состояний в свободную от других электронов зону возбужденных состояний (зоной называют совокупность тесно расположенных энергетических уровней).

Такие электроны окажутся среди незанятых — близких к ним — квантовых уровней и смогут участвовать в образовании электрического тока. Если тепловое движение достаточно интенсивно и невелика работа перехода электрона в свободное состояние, то тело станет проводником электрического тока. Такие тела мы называем полупроводниками. С повышением температуры число свободных электронов в полупроводнике должно возрастать, в то время как в металлах способность электронов участвовать в прохождении тока не зависит от кинетической энергии теплового движения, наоборот, помехи потоку электронов в металлах с повышением температуры возрастают.

В полупроводниках возможно не только движение свободных электронов, но и перенос положительных зарядов. В соответствии с квантовой теорией это равнозначно перемещению незанятых электронами уровней — «дырок».

Полимерными полупроводниками обычно называют полимеры, проводимость которых возрастает при нагревании и освещении. Кроме того, электропроводность полимерных полупроводников должны обуславливать не ионы, а электроны или дырки. Значения удельного объемного сопротивления полимерных полупроводников при комнатной температуре лежат в интервале, характерном для типичных полупроводников, $\rho_v = 10^5$ — $10^{13} \text{ ом} \cdot \text{см}$. В силу последнего обстоятельства часто к полупроводникам относят и электропроводящие полимерные материалы с дисперсными проводящими наполнителями, так как они при известном соотношении компонентов характеризуются значениями ρ_v , лежащими в указанном выше интервале. Однако из изложенного выше ясно, что это недостаточное основание для того, чтобы относить электропроводящие полимерные материалы к проводникам или полупроводникам.

При изучении электропроводности встает вопрос, какова природа носителей заряда? С этой точки зрения особый интерес представляет изучение эффекта Холла.

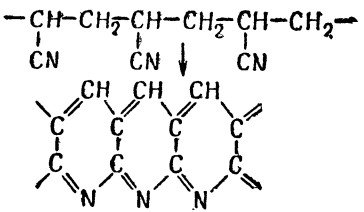
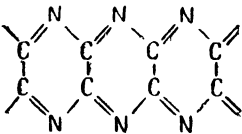
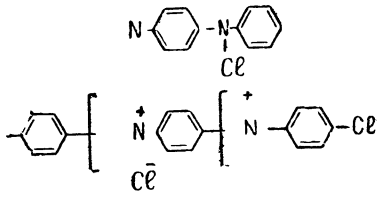
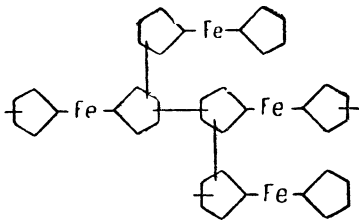
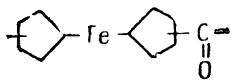
Эффекты Холла наблюдаются лишь тогда, когда электрический ток обусловлен только движением электронов или «дырок».

Цепи полимерных полупроводников, как правило, состоят из чередующихся двойных или тройных связей. Эти связи могут образовываться между двумя атомами углерода $>C=C<$, углерода и азота $-C=N-$, двумя атомами азота $-N=N-$ между такими атомами ароматических

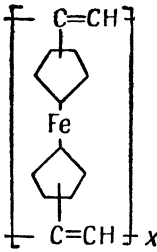
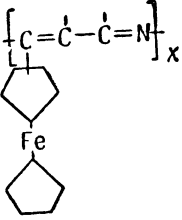
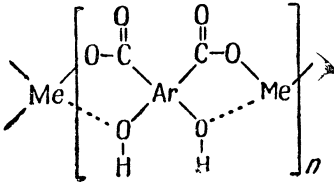
Таблица 1

Характеристика полимеров с системой сопряженных связей

Структура цепей макромолекул	Электро- провод- ность при 20°C, ом ⁻¹ · см ⁻¹	Ширина запрещен- ной зоны, эв	Число неспарен- ных электро- нов в 1 г полимера (ЭПР)
1	2	3	4
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	$10^{-6}-10^{-12}$	0,4	10^{19}
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$3 \cdot 10^{-19}$ $3 \cdot 10^{-16}$	2,2 1,4	10^{17} 10^{19}
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	10^{-10}	—	—
$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \\ \quad \quad \\ -\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \end{array}$	10^{-6} 10^{-6}	—	10^{18} 10^{19}
$-\text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \equiv \text{C} -$	$5 \cdot 10^{-11}$	0,86	10^{18}
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	$10^{-5}-10^{-11}$	0,21—0,35	10^{18}
$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	$10^{-6}-10^{-11}$	—	—
$=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	1,06—2,4	10^{17}
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{R}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$ $7 \cdot 10^{-12}$ $1,29-10^{-14}$	1,2—2,1	$10^{17}-10^{18}$
$\text{C}_6\text{H}_4 - \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_n - \text{C}_6\text{H}_4$	10^{-10}	—	—
$\left[\begin{array}{c} \text{Ar} - \text{R} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]_n - \left[\begin{array}{c} \text{Ar} - \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]_m$	$10^{-11}-10^{-15}$	—	$10^{18}-10^{19}$
R = H, CH ₃ , COOH R = —O—, —(CH ₂) ₂ —, —CH=CH—			

1	2	3	4
	$10^{-5}-10^{-8}$	$0,3-0,7$	$10^{19}-10^{20}$
	10^{-5}	—	—
	—	—	$4 \cdot 10^{18}$
	$6 \cdot 10^{-11}$	—	—
	10^{-7}	—	—

1	2	3	4
$\left[\begin{array}{c} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_x$	10 ⁻¹²	0,27	1 · 10 ¹⁷
$\left[\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}=\overset{\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}} \right]_n$	$\begin{array}{l} 1 \cdot 10^{-1} \\ -1 \cdot 10^{-2} \end{array}$	—	—
$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_x$	3 · 10 ⁻⁸	0,47	1 · 10 ¹³
$\begin{array}{c} \text{—C=N—} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{—C=N—} \end{array}$	1 · 10 ⁻⁴	0,012	3,5 · 10 ¹⁹
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{—C=N—} \end{array}$	—	—	1 · 10 ¹⁹
$\begin{array}{c} \text{—HC=CH—CH=CH—} \\ \\ \text{—C=N—} \end{array}$	1 · 10 ⁻⁹	0,9	—
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \\ \text{Fe} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array} \right]_x$	—	—	—

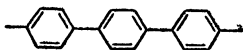
1	2	3	4
	$6 \cdot 10^{-6}$	—	—
	$6 \cdot 10^{-6}$	—	—
	$10^{-8}-10^{-12}$	0,3—0,8	$10^{19}-10^{20}$

ядер циклических структур. Подобные структуры обеспечивают сопряжение по макромолекулярной цепи.

В бензоле π -электронные облака соседних атомов углерода перекрываются и образуется единая система электронов; необходимым условием сопряжения электронов является параллельность осей облаков π -электронов.

В полиацетилене —C=C=C=C=C=C— все σ -связи расположены в одной плоскости, а π -связи перпендикулярны ей. Облака π -электронов соседних атомов углерода перекрываются.

В полифениленах



ароматические ядра
повернуты друг

к другу на 33° , вследствие чего сопряжение π -электронов между фенильными ядрами меньше, чем в самих ароматических ядрах.

Органические соединения при нагревании до $500\text{—}800^\circ\text{C}$ в отсутствие воздуха образуют системы из поликонденсированных ядер без изменения первоначальной формы образца, например, волокна. Такой процесс называют графитизацией. Образующиеся путем графитизации материалы имеют малое удельное объемное электросопротивление — от 10^{11} до 10^{-3} ом \cdot см.

В табл. 1 приведены основные полимерные полупроводники с системой сопряженных связей.

Как следует из вышеприведенного, в полимерах, характеризующихся полисопряжением двойных или тройных связей, электронные облака π -электронов соседних атомов перекрываются, образуя единую систему делокализованных π -электронов. Эти электроны способны переносить электрический ток в пределах контура макромолекулы. Вследствие того что число π -электронов не зависит от температуры, механизм электропроводности в пределах контура макромолекул полимерных материалов должен соответствовать механизму электропроводности металлов. Для того чтобы электрический ток проходил по всей массе вещества, необходимы переходы электронов между соседними макромолекулами. Преодоление потенциального барьера межмолекулярного взаимодействия осуществляется за счет кинетической энергии теплового движения, поэтому электропроводность таких полимерных полупроводников зависит от температуры.

В полимерном полупроводнике донорами электронов являются не отдельные атомы или молекулы, а макромолекулы, масса которых на несколько порядков выше атомов или молекул неорганических полупроводников. Тем не менее в свойствах неорганических и полимерных полупроводников имеется много общего. Электропроводность полупроводниковых полимеров находится в тех же пределах $\sigma_T = 10^{-2}\text{—}10^{-11}$ ом $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$, что и у обычных неорганических полупроводников. Их электропроводность повышается с температурой, как и у неорганических полупроводников по экспоненциальному закону $\sigma_T = \sigma_0 e^{E/kT}$, причем значение энергии активации E (ширина запрещенной зоны) порядка 0,1—1,5 ккал/моль. Некоторые полимерные полупроводники способны выпрямлять электрический ток, что свидетельствует о неомическом поведении у контактов (n — p -переход). Для полимерных полупроводников характерно возникновение термоэдс в пределах от 3 до 300 мВ/град, как и у неорганических полупроводников. Концентрация носителей тока у полимерных неорганических полупроводников в зоне проводимости с повышением температуры сильно возрастает, в то время как у металлов она не изменяется. Полимерные полупроводники в отличие от обычных полимеров парамагнитны, вследствие чего в полимерных полупроводниках наблюдается магнитная восприимчивость. Магнитная проницаемость полимерных проводников >1 (для ферромагнитных тел магнитная проницаемость $\gg 1$, а для диамагнитных полимеров <1).

На основании перечисленных выше фактов к полимерным полупровод-

никам применяли модифицированную зонную теорию. Согласно представлениям этой теории π -электроны из соединений ароматического характера образуют полузаполненную зону или энергетическую полосу с малыми расстояниями между энергетическими уровнями. Расстояние между уровнями определяется также перекрыванием орбит. Вследствие этого ароматические соединения являются сверхпроводимыми вдоль цепи сопряжения. В случае полимеров с полисопряженными связями различают два случая проводимости. Первый случай, когда зона макромолекулы заполнена наполовину. В этом случае будет иметь место механизм проводимости, как у металлов. Второму случаю соответствует полное заполнение зоны. Тогда механизм проводимости соответствует таковому для полупроводников.

При образовании твердого тела соседние атомы могут настолько сближаться, что их внешние электронные оболочки начинают перекрываться. При сближении на расстояние менее 10^{-7} см имеет место перекрывание орбит соседних атомов и молекул. Это обуславливает возможность безактивационных переходов электронов от одной молекулы к другой — «туннельный эффект». Разумеется, что такой переход может не порождать электрического тока, если макромолекула не имеет подвижных электронов, которые могут перемещаться вдоль нее. Однако в полупроводниковых полимерах с системой полисопряженных связей имеются подвижные π -электроны, которые являются носителями электрического тока в контуре макромолекулы. Электрический ток между полупроводниковыми макромолекулами идет за счет обменных электронов. С увеличением молекулярного веса число обменных электронов будет увеличиваться. Этому способствуют наличие подвижных π -электронов и упорядоченное расположение цепей макромолекул в пачках и кристаллической решетке. Экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры у полимерных полупроводников может определяться концентрацией обменных электронов (число π -электронов цепи полисопряжения постоянно).

Некоторая аналогия между механизмами имеет место у полимерных полупроводников и металлонаполненных полимеров. На основании анализа опытных данных создается впечатление, что в пределах определенных значений температур в случае пластмасс, наполненных электропроводящим наполнителем, имеет место механизм электропроводности, характерный для металлов. Для достаточно строгого суждения о природе носителей тока В. Е. Гулем и В. П. Соколовой была исследована пластмасса на основе эпоксидной смолы с графитом и примесью каолина. У пластмассы, не под-

Таблица 2

Тип образца	Концентрация носителей тока, N/cm^3	Подвижность в см, см/сек	Постоянная Холла	ρ ом · см
Нетермообработанный, с 22% содержанием графита; p -тип	$2 \cdot 10^{17}$	11,0	32	4,3
Термообработанный, с 22% содержанием графита, p -тип	$3 \cdot 10^{18}$	12,0	4,9	0,4
Нетермообработанный, с 10% содержанием графита; p -тип	$9 \cdot 10^{15}$	3,9	1406	280
Термообработанный, с 10% содержанием графита: n -тип	$4,5 \cdot 10^{16}$	3,0	157	51
p -тип	$5 \cdot 10^{17}$	0,2	12	56
Термообработанный в вакууме, с 10% содержанием графита: n -тип	$6 \cdot 10^{16}$	3,5	140	39
p -тип	$1,1 \cdot 10^{17}$	1,0	57	57

вергавшейся термообработке, механизм проводимости оказался характерным для полупроводников (p -тип) как внутри образца, так и на его поверхности. Что касается образцов, подвергавшихся термообработке как в вакууме, так и на воздухе, то для них характерен p -тип проводимости по поверхности образца и n -тип (электронная проводимость) внутри. Постепенно стачивая поверхность и контролируя при этом характер проводимости, авторы установили, что проводимость p -типа распространяется на глубину образца 400—500 мк. Для определения эффекта Холла образцы готовились таким образом, чтобы на одном образце наблюдать с одной его стороны p -тип, а с другой — n -тип проводимости. Кроме того, готовили образцы только с p - или n -типом проводимости с обеих сторон.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таким образом, проблема создания полимерных материалов, сочетающих специфически полезные свойства полимеров и электропроводность, присущую проводникам и полупроводникам, представляется нам состоящей из трех частей.

Во-первых, необходимо достаточно полно изучить механизм электропроводности самих полимеров и его связь с их структурой.

Во-вторых, надо исследовать законы, определяющие зависимость ρ_v от состава материала, природы наполнителей, способа их диспергирования, размеров и формы частиц, а также структур характера наполнителя, образующихся в системе.

В-третьих, следует разобраться, какие особенности химического строения надмолекулярных структур, образующихся в электропроводящем полимерном материале, ответственных за то или иное свойство, например, прочность, деформируемость, химическую стойкость и т. п.

Вопрос о механизме проводимости наполненных электропроводящих полимеров является важным, ибо его правильное понимание дает возможность управлять факторами, определяющими электропроводность этих материалов. Поскольку наиболее изученными являются саженаполненные проводящие резины, то вполне естественно, что они служили и первыми объектами для исследования.

Саженаполненные резины начинают в достаточной мере проводить ток только при определенной концентрации сажи [23]. Одним из существенных факторов, определяющих их проводимость, является природа и характер распределения наполнителя в системе. Естественно предположить, что прохождение электрического тока в саженаполненных системах осуществляется в результате контактов между отдельными частичками сажи, иначе за счет связей сажа — сажа. Однако по этому вопросу есть различные точки зрения.

Считают, что существует непосредственное касание между сажевыми частичками с образованием непрерывных сажевых сетчатых структур [23]. Утверждают также, что контакт между сажевыми частичками осуществляется посредством тонкой пленки полимера, через которую возможна эмиссия электронов [24].

В основу первой предпосылки были положены работы по изучению природы и свойств сажи. В них отмечается, что некоторые типы саж (в особенности ацетиленовая, антраценовая и др.) обладают способностью образовывать развитую цепочечную или сетчатую структуру, о чем свидетельствуют данные электронной микроскопии. Это объясняется тем, что поверхность частиц таких саж имеет участки с повышенной адсорбционной энергией. Например, измерение дифференциальных теплот адсорбции различных веществ показало, что на поверхности усиливающих саж имеются участки, где адсорбция происходит в первую очередь и с наибольшим тепловым эффектом ($15\text{--}20 \text{ ккал/моль}$) [25]. Существование таких свободных сил на поверхности частиц обусловлено различием в степени плотности упаковки [26] и тем, что атомы в слоях не находятся в состоянии, соответствующем минимальной энергии.

Активные участки на поверхности сажевых частиц можно представить как места выхода на поверхность торцов параллельно-торцовых групп, образованных графитоподобными пластинками. Возможность существования таких мест вытекает из особенностей кристаллической структуры активных саж, которая была детально исследована путем изучения рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [27]. Вследствие известной ненасыщенности краевых атомов углерода торцы и углы кристаллов обладают повышенной энергией.

Б. А. Догадкин с сотрудниками [23] предположил, что подобные сажевые структуры образуются и при диспергировании сажи в полимере при определенной концентрации сажи; при этом систему следует рассматривать как совокупность двух непрерывных фаз: каучука и сажи.

Это предположение подтверждается расчетом средних расстояний между частицами сажи при данной концентрации. Они оказываются равными $100\text{--}180 \text{ \AA}$ и значительно большими расстояния между частицами, полученного Я. И. Френкелем исходя из наблюдаемой электропроводности.

Таким образом, в смесях с наблюдаемой электропроводностью порядка $10^{-2}\text{--}10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ имеет место значительное сближение сажевых частиц по сравнению со средним, рассчитанным расстоянием. Если сближение частиц сажи приводит к непосредственному контакту между ними с образованием цепочных структур, то соблюдается линейная зависимость силы тока от приложенного напряжения, т. е. соблюдается закон Ома. Если же сближение частиц сажи не заканчивается их непосредственным контактом и прохождение электрического тока осуществляется через некоторую прослойку полимера, то связь между силой тока и напряжением уже не должна быть линейной и в уравнении должен появляться показатель степени n :

$$I = CV^n, \quad (1)$$

Чем больше доля частиц, разделенных каучуковой прослойкой, т. е. чем больше доля связей типа сажа — каучук, тем больше показатель степени n .

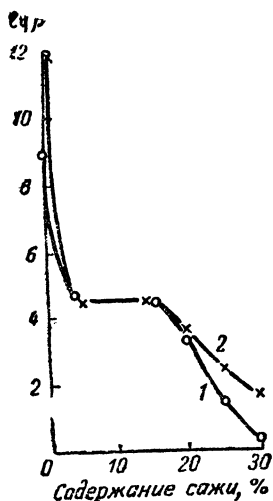


Рис. 6. Изменение удельного объемного электросопротивления фенолформальдегидных (1) и эпоксидных (2) композиций в зависимости от содержания сажи.

Уравнение (1) справедливо для всех исследованных резин, содержащих различные сажи, о чем свидетельствует то, что для всех видов саж зависимость $j=f(V)$ в логарифмических координатах линейна.

В табл. 3 приведено изменение электрических характеристик в зависимости от типа сажи в резинах, изготовленных из стержневого натрийбутадиенового каучука.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что наиболее развитые сажевые структуры с преобладанием связи сажа — сажа ($n \approx 1$) образуют канальная и антраценовая сажи, наименее развитые структуры с малой долей связей данного типа образует форсуночная ($n \approx 3$). Важно заметить, что в таком же порядке перечисленные сажи располагаются и по степени усиления ими каучука.

В работах В. Е. Гуля с сотрудниками [28, 29] было показано, что наличие цепочечных структур является необходимым условием хоро-

шей проводимости не только при наполнении резин определенными сортами сажи, но также и в случае термореактивных смол, наполненных сажей. В качестве примера рассмотрим результаты исследования структур композиций, состоящих из фенолформальдегидной смолы резольного типа и эпоксидной смолы Э-40 с различным содержанием ацетиленовой сажи.

При исследовании неотвержденных 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 (см. кривую 1 на рис. 6).

Таблица 3

Сажа	n
Канальная	1,26
Антраценовая	1,18
Печная	1,83
Форсуночная	2,73
Ламповая	2,77

Из результатов исследования структурно-механических свойств неотвержденных композиций, представленных на рис. 7 и 8, следует, что значение напряжения сдвига τ с увеличе-

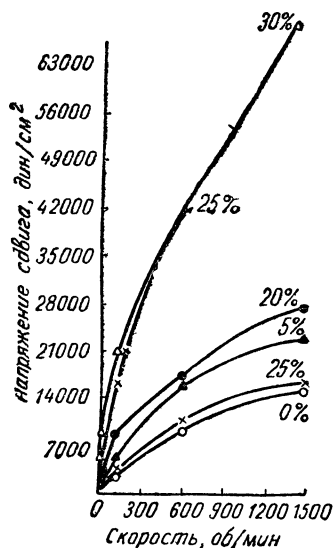


Рис. 7. Изменение напряжения сдвига суспензии сажи в растворе фенолформальдегидной смолы со скоростью деформации. Цифры у кривых соответствуют содержанию сажи.

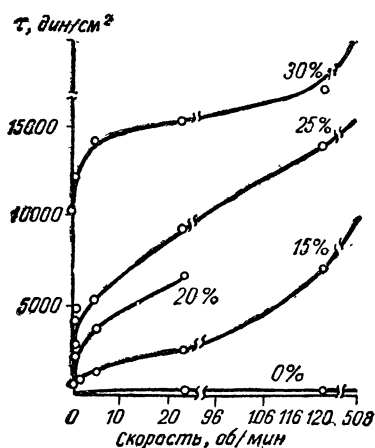


Рис. 8. Изменение напряжения сдвига суспензии сажи в растворе эпоксидной смолы в зависимости от скорости деформации. Цифры у кривых соответствуют содержанию сажи.

нием скорости деформации плавно увеличивается в случае наполненных фенолформальдегидных смол, стремясь к значению, практически не зависящему от нее. 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 прочную структуру в композициях на основе фенолформальдегидной смолы.

Электронно-микроскопические исследования неотвержденных композиций фенолформальдегидной смолы подтвердили, что добавление сажи к смоле ведет не просто к увеличению ее количества в смеси, но и к качественному изменению структуры смеси. То же самое наблюдается и при электронно-микроскопическом исследовании отвержденных композиций.

На рис. 9 видно, что при концентрации сажи до 30% она

распределяется в виде отдельных, не связанных между собой частиц, количество и размер которых увеличивается пропорционально увеличению концентрации вводимой сажи, т. е. до определенного значения концентрации сажи смола является дисперсной фазой, в которой распределены частички наполнителя (рис. 1 и 3).

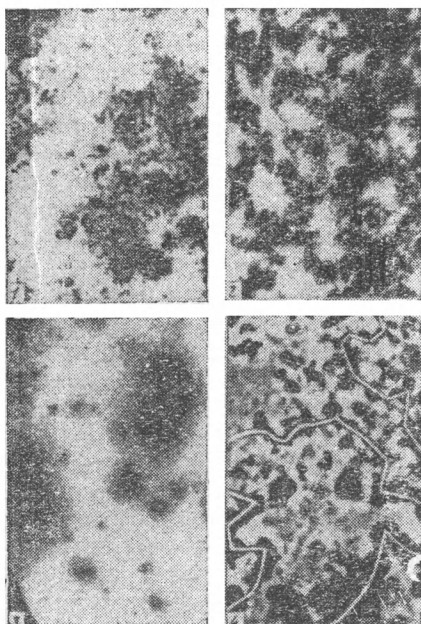


Рис. 9. Электронно-микрофотографии композиций на основе фуфуролацетного мономера (1, 2) и на основе фенолформальдегидной смолы (3, 4): 1 — неотвержденная композиция с 50% сажи; 2—4 — отвержденная композиция с 40, 20 и 30% сажи.

чае фенолформальдегидной смолы сажа распределяется в смеси в виде частиц, обладающих большей удельной поверхностью. Это выражается в том, что сажевые частицы не имеют резкой границы раздела, вследствие того, что они окружены большим числом мелких частиц сажи; величина многих из этих частиц лежит ниже разрешающей способности микроскопа (25 Å). Этого не наблюдается в случае эпоксидной смолы. Здесь граница смола—сажа выражена резко и мелких частиц сажи значительно меньше, чем их содержится в фенолформальдегидной композиции.

В случае эпоксидной смолы частицы стремятся иметь минимальную удельную поверхность. Это указывает на лучшую совместимость фенолформальдегидной смолы с сажой. Под-

При концентрации 30% наступает качественное изменение структуры. Частички сажи приходят в соприкосновение, образуя цепочечные структуры, которые в достаточно толстом слое могут дать единую пространственную сетку, что, по-видимому, является причиной резкого уменьшения электросопротивления (рис. 2, 4).

Причина лучшей электропроводности композиций на основе фенолформальдегидной смолы по сравнению с электропроводностью композиций на основе эпоксидной смолы при одинаковом содержании сажи, очевидно, заключается в химической природе самих смол. Электронно-микроскопические исследования неотвержденных композиций показали, что в слу-

тверждением этого положения 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.

В случае фенолформальдегидной композиции мы имеем равномерную смесь смолы и сажи, а в случае эпоксидной — ярко выраженное расслоение двух компонентов: эпоксидной смолы с небольшим количеством сажи и сажи с небольшой примесью смолы. Таким образом, электронно-микроскопическими исследованиями неотвержденных саженеполненных композиций с очевидностью установлено, что химическая природа связующего полимера оказывает существенное влияние на электропроводность композиций. Плохая совместимость эпоксидной смолы Э-40 с ацетиленовой сажой способствует образованию крупных агрегатов сажи со сглаженными контурами и является препятствием для возникновения цепочечных структур.

Удалось проследить 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 сопоставить полученные результаты с результатами измерения электрических свойств (см. рис. 6, а и 6, б, на которых приведены кривые изменения удельного сопротивления фенолформальдегидной и эпоксидной смол 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, что механизм действия термообработки в обоих случаях одинаков. Он может быть связан как с изменением концентрации сажи вследствие уменьшения объема системы при отверждении, так и с изменением (вероятнее всего, с диспергированием) структур, образованных частичками сажи, происходящим вследствие поперечного сшивания цепных молекул.

Обращает на себя внимание тот факт, что электропроводность композиций проявляется, начиная с определенных значений концентраций сажи: если концентрация сажи близка к этому граничному значению, то увеличение фактической концентрации сажи, например за счет уменьшения общего объема при отверждении, должно привести к существенному уменьшению значений ρ_v .

Из приведенных данных рис. 10, а и 10, б видно, что удельное сопротивление композиций на основе эпоксидной смолы Э-40 выше, чем удельное сопротивление фенолформальдегидных композиций: при этом максимальное изменение удельно-

го сопротивления в процессе отверждения тем больше, чем больше концентрация сажи.

Тот факт, что значение удельных электросопротивлений ненасыщенных смол на несколько порядков отличается от соответствующих значений для композиций, содержащих ацети-

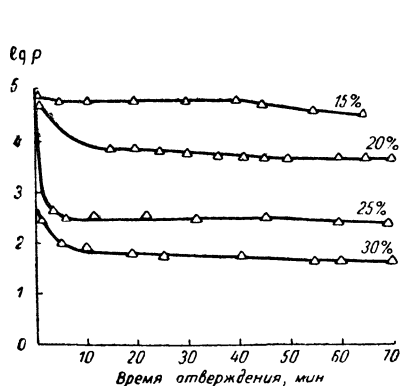


Рис. 10, а. Зависимость удельного сопротивления эпоксидных композиций от времени отверждения. Цифры у кривых соответствуют содержанию сажи.

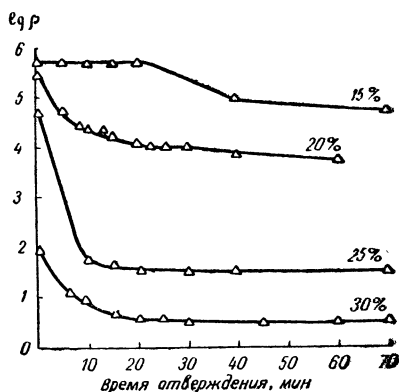


Рис. 10, б. Зависимость удельного сопротивления фенолформальдегидных композиций от времени отверждения. Цифры у кривых соответствуют содержанию сажи.

леновую 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 в рассматриваемом случае 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 и новым скачкообразным уменьшением электросопротивления.

Однако отличие значений электропроводности отвержденных систем на основе фенолформальдегидной смолы от значений электропроводности 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 повышение электро-

проводности системы подтверждается структурно-механическими и электронно-микроскопическими исследованиями композиций.

На рис. 11, а и 11, б показаны изменения напряжения сдвига со временем отверждения композиций на основе фенол-

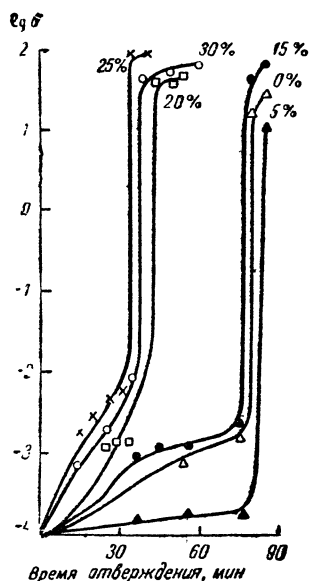


Рис. 11, а. Изменение напряжения сдвига фенолформальдегидных композиций со временем отверждения. Цифры у кривых соответствуют содержанию сажи.

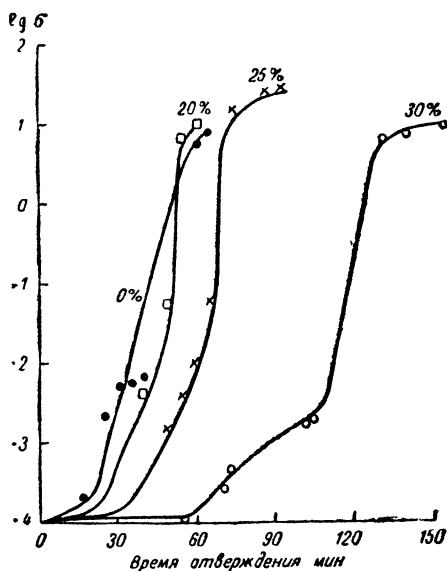


Рис. 11, б. Изменение напряжения сдвига эпоксидных композиций со временем отверждения. Цифры у кривых соответствуют содержанию сажи.

формальдегидной и эпоксидной смол с различным содержанием сажи. Из сравнения этих рисунков видно, что влияние степени наполнения сажей полимера на процесс отверждения композиций на основе фенолформальдегидной смолы отлично от такового для композиций на основе эпоксидной смолы. Увеличение степени наполнения первой композиции сопровождается увеличением скорости ее отверждения. Для второй наблюдается обратная картина. Следует отметить не только уменьшение скорости отверждения эпоксидной смолы при увеличении содержания сажи, но также и то, что время отверждения эпоксидных композиций значительно превышает продолжительность отверждения фенолформальдегидных полимерных материалов.

Большая скорость-развития трехмерной структуры в слу-

чае фенолформальдегидной смолы, по-видимому, способствует дополнительному диспергированию ацетиленовой сажи, увеличению фактической «частичной» концентрации последней и образованию токопроводящих структур при меньших весовых степенях наполнения.

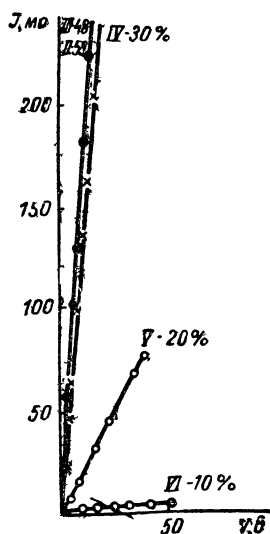


Рис. 12. Вольтамперная характеристика композиций на основе фурфуролацетонного мономера. Цифры у кривых соответствуют содержанию сажи.

Для того чтобы получить дополнительные сведения относительно механизма электропроводности таких систем, определяли вид зависимости силы тока от напряжения для отвержденных композиций с отчетливо выраженными цепочками сажевых структур.

На рис. 12 изображена такая зависимость для композиций на основе фурфуролацетонного мономера с различным содержанием сажи. Отверждение всех этих композиций проводилось при температуре 80°C. При более низких температурах отверждения наблюдались отклонения от линейной зависимости: сила тока — напряжение. Это отклонение происходило при достаточно больших значениях силы тока и напряжения. Оно, по-видимому, обусловлено локальным разогревом системы за счет джоулева тепла и связанными с этим процессом усадкой и разрушением токопроводящих цепочек.

При изучении температурной зависимости удельного электросопротивления температурный коэффициент сопротивления для систем с цепочечными

сажевыми структурами был всегда положителен до определенного значения температуры.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается столь значительной объемной усадкой материала, что число контактов сажа — сажа увеличивается и удельное электросопротивление начинает уменьшаться. При повторных циклах прогрева и охлаждения температурный интервал, соответствующий положительным значениям коэффициента сопротивления, увеличивается.

На рис. 13 изображена зависимость электросопротивления композиций на основе фурфуролацетонного мономера от температуры.

Если сформулированные выше представления верны, то отверждения при более высокой температуре должны уменьшить объемную усадку, происходящую при испытаниях ниже

этой температуры и, следовательно, уменьшить падение электросопротивления при достаточно больших температурах. Это было подтверждено экспериментом (рис. 14).

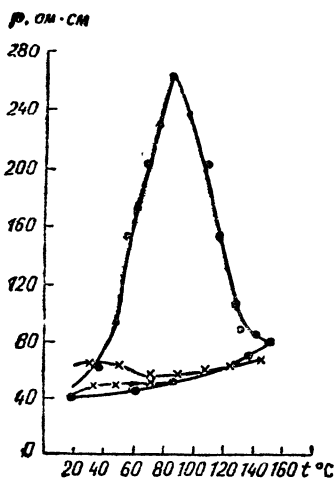


Рис. 13. Зависимость удельного электрического сопротивления композиции на основе фурфуролацетонного мономера (с 50% сажи) от температуры испытания. Температура отверждения 30°C.

Следует отметить, что повышение температуры отверждения не изменяет характер зависимости электросопротивления от содержания сажи, но значения электросопротивлений при прочих равных условиях оказываются меньшими, что согласуется с представлением об увеличении числа контактов сажа — сажа при объемной усадке материала.

Таким образом, введение ацетиленовой сажи в состав композиций на основе термореактивных смол с целью увеличения их электропроводности сопровождается существенным изменением времени отверждения и механических свойств материала.

Процесс отверждения, связанный с образованием и развитием пространственной структуры полимера, сопровождается диспергацией саже-

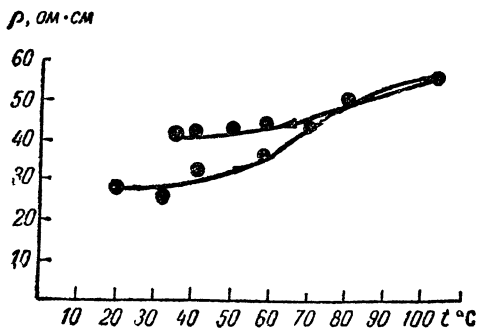


Рис. 14. Зависимость удельного электросопротивления композиции на основе фурфуролацетонного мономера (с 50% сажи) от температуры испытания. Температура отверждения 80°C.

вых частичек, а при известных концентрациях — образованием из них цепных электропроводящих структур.

Для создания электропроводящих структур наполнителя определяющими факторами являются: характер взаимодействия сажи со смолой, склонность сажи образовывать цепные структуры и достаточно большая фактическая концентрация сажевых частичек.

В зависимости от режима отверждения температурный коэффициент электросопротивления изменяет свой знак при более высокой или более низкой температуре, что связано с происходящими при этом усадками.

Локальный перегрев, обусловленный большой силой тока, приводит к разрушению электропроводящих структур и к соответствующему отклонению зависимости $J=f(V)$ от закона Ома.

Итак, установлено, что электропроводность вулканизатов и других полимерных материалов, наполненных сажей, обусловлена образованием цепочечных структур из частичек сажи. Сажевые агрегаты, связанные между собой или, возможно, разделенные тонкой пленкой связующего, образуют токопроводящие пути, причем чем больше таких путей в сечении образца, тем выше электропроводность. Такие же пространственные проводящие цепочечные структуры образуются и из частичек металла в наполненных металлическими порошками полимерных композициях, что определяет их высокую электропроводность.

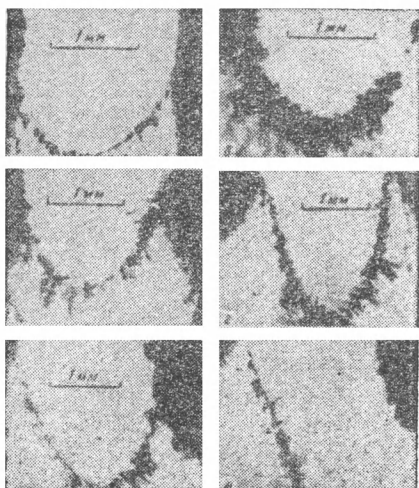


Рис. 15. Типы мостиков, образующихся при пропускании постоянного тока через суспензию алюминия в бензине.

Однако образование токопроводящих пространственных металлических структур возможно лишь при больших концентрациях металлического наполнителя (400—500 вес. ч. на 100 вес. ч. полимерного связующего), что приводит к ухудшению физико-механических свойств полимерного материала, уменьшению его прочности и эластичности. Поэтому возникла необходимость в разработке способов искусственного формирования токопроводящих цепочек из частичек металлического наполнителя в полимерном материале, по-

звolyющих получать высокую электропроводность данного полимерного материала при значительно меньших концентрациях металлического наполнителя.

Одним из таких способов является формирование электропроводящих структур в полимерном материале под действием электрического поля. Были обнаружены и детально исследованы металлические мостики, во многом напоминающие сажевые цепочки, возникающие в суспензиях металлов под влиянием электрического поля (рис. 15). Недавно Л. Г. Гиндиным, В. Е. Гулем и другими [30, 31] было показано, что аналогичные структуры возникают под действием электрического поля и в наполненных металлами полимерных материалах.

Другой способ формирования токопроводящих цепочечных структур в полимерном материале основан на ориентации и перемещении частичек металлического ферромагнитного наполнителя вдоль силовых линий магнитного поля и последующем отверждении наполненного полимерного материала с целью фиксации образовавшихся металлических цепочек. На рис. 16 изображена установка для получения электропроводящих материалов в магнитном поле.

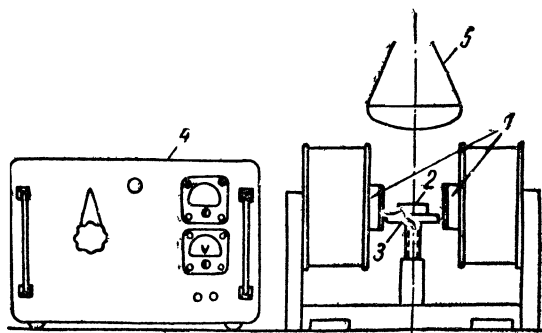


Рис. 16. Общий вид установки для получения анизотропных электропроводящих структур:
1 — полюса электромагнита; 2 — испытуемый образец;
3 — предметный столик; 4 — выпрямитель переменного тока, 5 — инфракрасная лампа.

В результате всех этих работ получены анизотропные токопроводящие полимерные материалы с удельным объемным электрическим сопротивлением $\rho = 1 \cdot 10^{-2} \text{ ом} \cdot \text{см.}$ вдоль сформированных металлических цепочек при концентрации металлического наполнителя только 10—20 вес. ч. на 100 вес. ч. полимерного связующего. При этом механическая прочность таких полимерных материалов не только не снижается, но даже несколько увеличивается. Поскольку указанные

анизотропные токопроводящие полимерные материалы представляют значительный практический интерес, то возникла необходимость более детально исследовать факторы, определяющие их электропроводность.

В. Е. Гулем и М. Г. Голубевой [33] установлена количественная зависимость удельного объемного электрического сопротивления полимерного материала, наполненного дисперсным ферромагнитным наполнителем, от напряженности магнитного поля, которая имеет следующий вид:

$$\rho = AH^{-K}, \quad (2)$$

где A — удельное сопротивление системы при $H=1$ э, или «эрстедное сопротивление системы»;

K — восприимчивость удельного сопротивления системы к магнитному полю, или «восприимчивость электросопротивления».

Показано, что для неотвержденных композиций K в зависимости от используемых интервалов величины H имеет два значения: K_1 и K_2 — соответственно области низких и высоких напряженностей магнитного поля. «Восприимчивость электросопротивления» K определяется количеством проводящих цепочечных структур, сформированных в 1 см^3 полимерного материала под действием магнитного поля, и их электропроводностью. Установлена зависимость «восприимчивости электросопротивления» от температуры, которая описывается двумя уравнениями:

$$K = a \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_K} \right); \quad (3)$$

$$K = a \frac{1}{T} + K_{T \rightarrow \infty}, \quad (4)$$

где a — угловой температурный коэффициент;

T_K — температура, при которой система утрачивает восприимчивость к магнитному полю;

$K_{T \rightarrow \infty}$ — «восприимчивость электросопротивления» системы при бесконечно большой температуре, которая имела бы место, если бы повышение температуры не сопровождалось развитием химических процессов.

Первое уравнение справедливо для систем, содержащих низкопроводящие ($\rho = 0,034—0,090 \text{ ом} \cdot \text{см}$) ферромагнитные порошки с $d_{\text{ср}} \leq 20 \text{ мк}$ и с $d_{\text{ср}} > 20 \text{ мк}$ при концентрации $C \leq 50 \text{ вес. ч.}$

Второе уравнение характерно для систем, содержащих высокопроводящие ($\rho = 0,001 \text{ ом} \cdot \text{см}$) ферромагнитные порошки с $d_{\text{ср}} > 20 \text{ мк}$. Установлена зависимость параметров a , $K_{T \rightarrow \infty}$, $\frac{1}{T_K}$ от среднего диаметра частиц $d_{\text{ср}}$ и весовой концентрации

наполнителя. Показано, что удельное объемное электрическое сопротивление проводящих полимерных композиций, наполненных ферромагнитными металлическими порошками и отвержденных в магнитном поле, определяется в первую очередь величиной переходных контактных сопротивлений.

В реальной системе частицы наполнителя неодинаковы по размеру и по форме (рис. 17, а и 17, б). При ориентации в

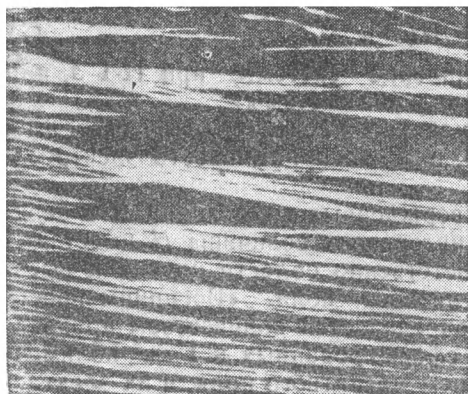


Рис. 17, а. Микрофотография частиц никеля, образующих токопроводящую цепочку.

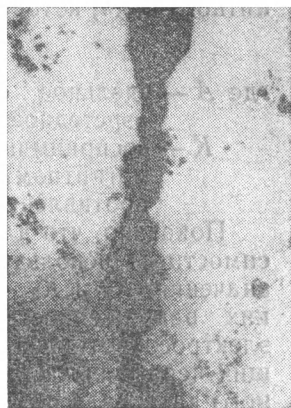


Рис. 17, б. Микрофотография частиц никеля, образующих токопроводящую цепочку.

магнитном поле частицы наполнителя соединяются друг с другом не только концами, но и боковыми поверхностями, образуя наряду с вытянутыми цепочками сетчатые структуры. Электрическое сопротивление токопроводящих цепочек, составленных из отдельных металлических частиц, зависит от площади контакта между этими частицами и контактного давления [32]. Возможен также иной механизм электропроводности, не подчиняющийся закону Ома.

Представляло интерес оценить влияние перечисленных факторов на электрическое сопротивление исследуемых систем. С этой целью сравнивали расчетное и опытное значения ρ_v эпоксидной смолы, наполненной порошком никеля с $d_{cp} = 0,005$ см и отвержденной в магнитном поле. Из этого сравнения следует, что одним из эффективных путей снижения электросопротивления исследуемых систем является уменьшение контактного сопротивления между частицами.

В результате проведенной работы по исследованию закономерностей, определяющих свойства электропроводящих полимерных материалов, были получены электропроводящие полимерные материалы не только в условиях лабораторий, но

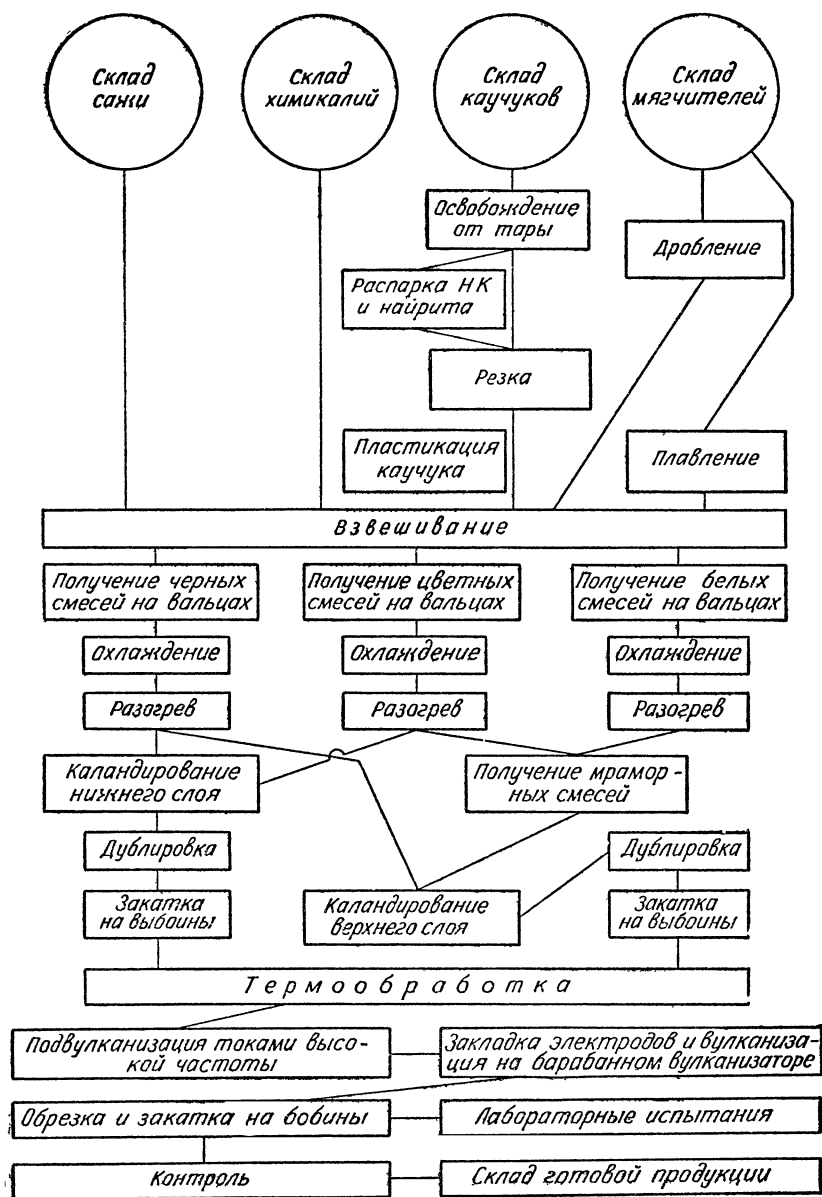


Рис. 18. Технологическая схема производства электронагревательных элементов.

также и в промышленном масштабе. Так, например, был разработан технологический процесс производства электропроводящих резин.

На рис. 18 изображена технологическая схема производства электронагревательных элементов, а на рис. 19 и 20 —

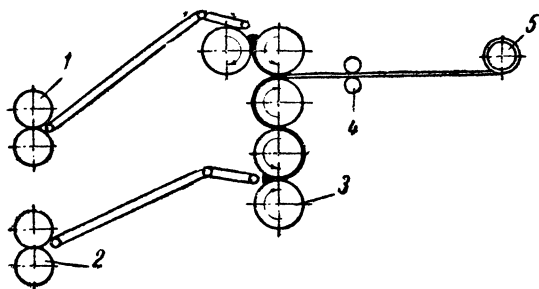


Рис. 19. Схема питания, каландирования и дублирования:

1 — питательные вальцы для изолирующей резины;
2 — питательные вальцы для электропроводящей резины;
3 — пятивалковый каландр; 4 — дублирующие вальки; 5 — закаточное устройство.

схема дублирования и вулканизации нагревательных элементов из электропроводящих резин [1].

Нагревательный элемент изготавливается целиком из полимерных материалов с использованием, кроме полимеров, толь-

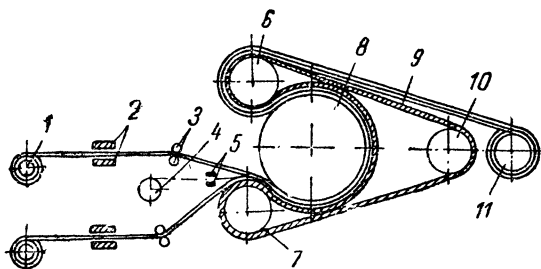


Рис. 20. Схема вулканизации:

1 — раскаточное устройство; 2 — устройство для нагрева; 3 — ролики; 4 — раскатка электродов; 5 — направляющая планка; 6 — приводной барабан; 7 — прессующая лента; 8 — натяжной барабан; 9 — закатка.

ко тонких металлических электродов для подвода электрического тока.

Электрические низкотемпературные нагревательные элементы представляют собой листы шириной 0,7 м и толщиной 3 мм. Длина может быть различной, в частности элемент может изготавливаться в виде полосы длиной около 30 м и за-

катываться при транспортировке в рулоны. Каждый такой лист состоит из трех слоев.

Средний слой представляет собой резину из натурального или синтетического каучука, содержащую около 80 процентов специальной сажи. Этот слой толщиной 2 мм проводит электрический ток и обладает электросопротивлением порядка 20—30 ом · см. В нем запрессованы на расстоянии 20 см металлические электроды в виде лент шириной 15—20 мм и толщиной 0,3 мм. Два наружных слоя изолирующие. Они также изготовлены из вулканизированного натурального или синтетического каучука.

Нагревательные элементы можно рассчитать применительно к постоянному и переменному току напряжением 36, 127 и 220 в. Подводимая мощность зависит от размера греющей поверхности элемента.

* * *

Таким образом, в очень сжатой форме были рассмотрены научные аспекты создания электропроводящих полимерных материалов, технология их переработки и применения в различных отраслях народного хозяйства. Подводя итоги, мы, вероятно, вправе заключить, что работа в области изучения электропроводности и создания новых электропроводящих материалов представляется весьма актуальной для народного хозяйства и несомненно интересной в научном отношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль. *Электропроводящие и электреты полимерные материалы*. Сб. «Полимеры», М, изд. МГУ, 1965.
2. В. Е. Гуль. *Журнал ВХО им. Менделеева*, 7, № 2, 200 (1962).
3. Сб. «*Электропроводящие полимерные материалы, их свойства и применение*». Под ред. проф. В. Е. Гуля. М, 1961.
4. R. N. Norgren, *Conductive rubber*, London, 1957.
5. В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль, Н. С. Майзель, Л. Н. Царский, Н. Г. Щибря, В. С. Журавлев. *Электропроводящие полимерные материалы* (получение, свойства, применение). М, «Химия», 1968.
6. Сб. «*Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями*». Под ред. проф. Я. М. Паушкина. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1966.
7. Б. И. Сажин. *Электропроводность полимеров*. М.—Л., «Химия», 1964.
8. Г. И. Скандави. *Физика диэлектриков (область слабых полей)*, М.—Л., ГИТТЛ, 1949.
9. А. А. Берлин, М. Н. Черкашин, О. Г. Сельская и В. С. Лиманов. — «*Высокомолек. соединения*», № 12, 1, (1959).
10. G. Natta, G. Mazzanti, P. Rno, *Angew. Chem*, 69, 685, (1959).
11. M. E. Green, Nehme, G. Wilkinson, *Chem. Jnd*, № 36, 1136, (1960).
12. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Г. И. Курочкин. — «*Докл. АН СССР*», 140, 122 (1961).

13. Л. М. Паушкин, Б. В. Бочаров, А. П. Смирнов, Т. П. Вишнякова, Ф. Ф. Мачус, И. С. Паниди. — *«Пластмассы»*, № 4, 3 (1963).
14. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев. *«Докл. АН СССР»*, 136, 1942 (1961).
15. В. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, — *«Высокомолек. соединения»*, № 6, 1676 (1964).
16. В. А. Кабанов, В. П. Зубов. *«Журнал ВХО им. Менделеева»*, 7, 7 (1962).
17. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. *«Высокомолек. соединения»*, № 6, 1914 (1964).
18. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Панова, А. В. Прокофьев. — *«Высокомолек. соединения»*, № 5, 321 (1963).
19. Б. Д. Давыдов, Э. М. Раскина, Б. А. Кренцель. — *«Высокомолек. соединения»*, № 4, 10 (1962).
20. *Сб. «Органические полупроводники»*. Под ред. А. В. Топчиева. М., Изд-во АН СССР, 1963.
21. D. E. Winkler, I. Polym. Sci., 35, 3 (1959).
22. Л. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Л. С. Полак, И. И. Паталах. — *Докл. на Международном симпозиуме по макромолекул. соед.* (Прага, 1965).
23. Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская. — *Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии*. М., 1956.
24. M. H. Poll, B. V. Boonsira, Rubb. Chem. Techn., 30, 625 (1957).
25. W. Smith, W. D. Scharffer, Rubb. Chem. Techn., 23, 625 (1950).
26. R. P. Rossman, W. R. Smith, Ind. Eng. Chem., 35, 972 (1943).
27. I. Bisciol, V. E. Warren. I. Appl. Phys., 13, 364 (1942).
28. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман. — *«Высокомолек. соединения»*, № 5, 642 (1962).
29. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, А. А. Пасынская. — *«Пластические массы»*, № 10, 38 (1963).
30. Л. Г. Гиндин, А. Е. Вольпян, И. Ф. Галкин, В. Е. Гуль. — *Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур»*. М., «Наука», 1966.
31. В. Е. Гуль, Л. Г. Гиндин, И. Ф. Галкин. — *«Колл. журнал»*, 29, 193 (1967).
32. В. Е. Гуль, М. Г. Голубева. — *«Колл. журнал»*, 29, 62 (1967).
33. В. Е. Гуль, М. Г. Голубева. — *«Колл. журнал»*, 30, 13 (1968).

Валентин Евгеньевич ГУЛЬ

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор В. А. ПОЗДЫШЕВ
Художник А. П. КУЗНЕЦОВ
Худож. редактор Е. Е. СОКОЛОВ
Техн. редактор Л. А. ДОРОДНОВА
Корректор Г. П. ЕФИМЕНКО

А 01531. Сдано в набор 26/XII 1968 г. Подписано к печати 26/III 1969 г. Формат бумаги 60×90¹⁶/₃₂. Бумага типографская № 3. Бум. л. 1,0. Печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,96. Тираж 47 400 экз. Издательство «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4. Заказ 3687. Типография изд. ва «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
Цена 6 коп.

**Уважаемые подписчики
серии «ХИМИЯ»!**

Нам кажется, что Вас могут заинтересовать брошюры нашей подписной серии «Радиоэлектроника и связь».

Они охватывают широкий круг проблем современной электроники, рассказывают о всем новом, что характерно с переднего края этой области техники.

Во втором полугодии 1969 года подписчики серии получат 6 брошюр, среди них:

Фирдман Г. Р., кандидат технических наук. **ИНТЕГРАЛЬНЫЕ СХЕМЫ.**

Артым А. Д., доктор технических наук. **КЛЮЧЕВЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ.**

Власенко А. Г., кандидат технических наук. **СОВРЕМЕННЫЕ РАДИОВЕЩАТЕЛЬНЫЕ ПРИЕМНИКИ.**

Юдин В. М., инженер. **ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЕ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ ЗВУКА.**

Олекс А. О., кандидат технических наук, Каплер А. А., инженер. **ФОТОЭЛЕМЕНТЫ.**

Серия «Радиоэлектроника и связь» в каталоге «Союзпечати» расположена в разделе «Научно-популярные журналы» под рубрикой «Брошюры издательства «Знание». Индекс серии 70077. Подписная цена на 6 месяцев 54 коп.

Издательство «ЗНАНИЕ»