

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ ФИБРОИНА

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф.Агаева, 9, г. Баку, Аз-1143, Азербайджан*

Введение. Широкое использование натурального шелка в различных отраслях промышленности обусловлено его высокой прочностью, гигроскопичностью, эластичностью и изоляционными качествами. По прочности и устойчивости к радиации, электрическому полю, механической нагрузке и температуре натуральный шелк значительно превосходит искусственные волокна. Это позволяет успешно применять его в авиации и космической технике, в хирургии, а благодаря низкой диэлектрической проницаемости и малым диэлектрическим потерям – в СВЧ технике [1].

Основными параметрами, определяющими электрофизические свойства полимерных диэлектриков, в том числе натурального шелка, являются электрическая прочность $E_{пр}$ и электропроводность ρ [2]. Эти параметры прочно связаны со структурой и составом полимера и изменяются с изменением температуры и частоты питающего напряжения [3].

Изучение влияния структуры на $E_{пр}$ полимерных диэлектриков важно для создания новых изоляционных модифицированных материалов с заданными свойствами. Известно, что $E_{пр}$ определяется дефектами в аморфных и кристаллических участках полимера. Если полимер содержит крупные надмолекулярные образования, например сферолитов, то с ростом размера сферолитов R уменьшаются значения $E_{пр}$, причем, когда $R \cong h$ (h – толщина пленок), величина электрической прочности приобретает постоянное значение. Увеличение значений $E_{пр}$ может быть связано с ростом кристалличности и процессами релаксации внутренних напряжений.

Экспериментальная часть. В данной работе приводятся результаты исследования электрической прочности фиброина шелка, полученного из коконов, обработанных разными способами: жидким азотом (погружение в жидкий азот в течение 2 мин), нагретым воздухом (термообработка при 358 К за 60–90 мин) и СВЧ полем (915 МГц, до 6 мин).

Для определения электрической прочности образцы изготовлялись в виде плоских конденсаторов диаметром 13 мм и толщиной 0,5–1,5 мм. Полученный на шаровой мельнице мелкий порошок фиброина натурального шелка высушивали до постоянного веса. Затем он прессовался при одинаковых условиях (960 МПа, 10 мин) и под вакуумом (0,13 Па). Толщина таблеток измерена на установке ИЗВ-21.

Перед испытанием образцов на пробивное напряжение их выдерживали в течение 24 ч при температуре 293 ± 2 К и относительной влажности $65 \pm 2\%$. Испытания проводились с помощью цилиндрических электродов из латуни (верхнего диаметром 4 мм и нижнего – 8). Пробой проводили при плавном подъеме напряжения на установке АИМ-80.

Исследование прочностных свойств фиброина [1, 4] показало, что в зависимости от способа первичной обработки коконов в фиброине образуются различные дефекты (микротрещины и субмикротрещины), количество которых зависит от вида и параметров первичной обработки.

Электрические свойства полимеров характеризуются электропроводностью (или удельным объемным и поверхностным сопротивлениями) и электрической прочностью. Для реальных полимеров, применяющихся в качестве диэлектриков, электрическая проводимость зависит от их состава, а также от молекулярного строения и надмолекулярной структуры [5, 6]. Следует, однако, отметить, что для большинства полимерных диэлектриков основное значение имеет механизм ионной электропроводности.

Результаты и их обсуждение. По экспериментальным данным определяли зависимость логарифма удельного объемного сопротивления ρ от $1/T$ при одинаковых условиях для фиброина, полу-

ченного из коконов, обработанных различными способами – результат графически показан на рис. 1.

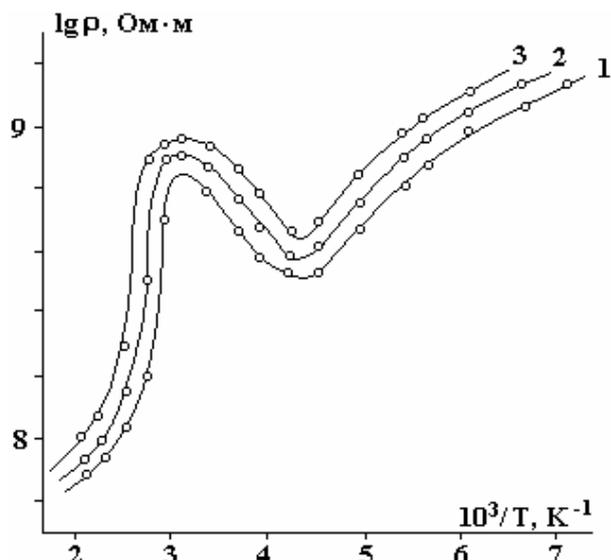


Рис.1. Температурная зависимость удельного сопротивления фиброина на переменном токе. Обработка: 1 – жидким азотом; 2 – нагретым воздухом; 3 – СВЧ полем

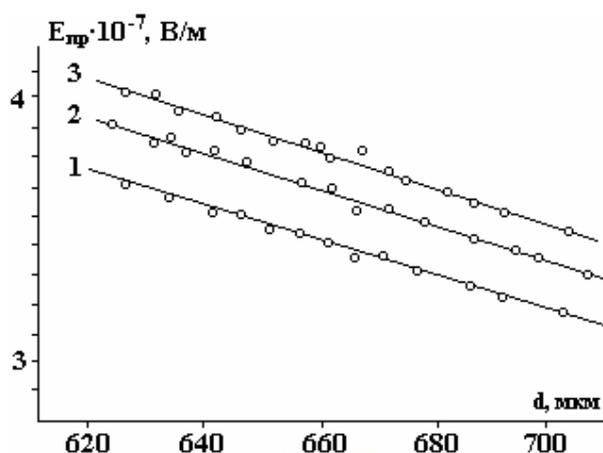


Рис. 2. Зависимость пробивной напряженности электрического поля (50 Гц) от толщины образца. Обработка: 1 – жидким азотом; 2 – нагретым воздухом; 3 – СВЧ полем

Из рис.1 видно, что ρ для фиброина, полученного из коконов, обработанных жидким азотом, меньше, чем для фиброина, полученного из коконов, обработанных нагретым воздухом и СВЧ полем. Это обусловлено тем, что при первичной обработке коконов нагретым воздухом и СВЧ полем уменьшается доля аморфных участков и возрастает количество субмикротрещин в фиброине. Рост субмикротрещин приводит к тому, что увеличение ловушек для ионов вызывает уменьшение подвижности последних. Тем самым уменьшается электропроводность фиброина, обработанного нагретым воздухом и СВЧ полем. Причем при обработке коконов СВЧ полем проводимость наименьшая. Согласно [1] на кривой температурной зависимости удельного сопротивления фиброина шелка можно выделить три области температур: I – соответствует стеклообразному состоянию, II – переходная, III – высокоэластичное состояние, что хорошо согласуется с результатами термомеханических исследований [7]. Объемное удельное сопротивление ρ рассчитывали по формуле [2]:

$$\rho = \pi \frac{D_0^2 \cdot R}{4 \cdot h},$$

где R – измеренное сопротивление образца, $D_0 = (d_1 + d_2)/2$ (d_1 – диаметр измерительного электрода = 10 мм, d_2 – внутренний диаметр охранного электрода = 14 мм), h – толщина образца = 0,5 мм.

В связи с широким распространением в технике полимерной изоляции для надежной эксплуатации изделий необходимо обеспечение ее достаточной электрической прочностью (величиной, численно равной напряженности однородного электрического поля, при которой происходит пробой диэлектрика). В результате воздействия повышенного напряжения наступает пробой диэлектрика, то есть происходит разрушение его структуры. В своем развитии процесс пробоя диэлектриков проходит стадии потери электрической прочности и разрушения [8].

Электрический пробой, связанный с процессами «электрического старения» диэлектрика, обусловлен изменением его химического состава и структуры под действием электрических разрядов в окружающей среде или внешнего электрического поля. Процессы «электрического старения» хотя и протекают сравнительно медленнее, но могут реализоваться при напряжениях, значительно меньших пробивного [9].

На рис.2 приведены зависимости пробивной напряженности электрического поля от толщины образца, которая была определена нами как электрическая прочность для фиброина, полученного из коконов, обработанных жидким азотом, нагретым воздухом и СВЧ полем.

Из рисунка видно, что величина пробивного напряжения для фиброина составляет 10^7 В/м и с увеличением толщины образца уменьшается. Подобная зависимость показывает, что в фиброине имеет место тепловой пробой. Как известно, в начальной стадии приложения поля из-за плохой теплопроводности фиброина и диэлектрических потерь происходит нагрев, то есть количество теплоты, возникающее внутри образца, становится больше отводимой, в результате чего температура повыша-

ется. Вследствие этого происходят тепловой пробой и обугливание фиброина. С увеличением толщины образца условие теплоотвода из внутренних зон в окружающую среду затрудняется и облегчается накопление тепла в объеме и тем самым облегчается условие возникновения теплового пробоя. Кроме того, при пробое фиброина происходит обугливание, канал пробоя обнаруживается невооруженным глазом и по специфическому запаху, что характерно для теплового пробоя. С другой стороны, уменьшение электрической прочности с ростом частоты приложенного электрического поля тоже подтверждает тепловой характер пробоя в фиброине.

Заключение. Показано, что в фиброине, полученном из коконов, обработанных жидким азотом, объемное удельное сопротивление и электропроводность меньше по сравнению с фиброином, полученным из коконов, обработанных нагретым воздухом и СВЧ полем. Уменьшение электрической прочности фиброина, обработанного жидким азотом, связано с концентрацией ловушек для ионов в субмикротрещинах и их подвижностью.

При обработке коконов жидким азотом сохраняется соотношение аморфных и кристаллических частей фиброина, концентрация субмикротрещин в них в меньшей степени изменяется, чем при обработке нагретым воздухом и СВЧ полем. Возрастание степени кристалличности полимеров приводит к некоторому увеличению их пробивного напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ismayilova R.S.* The influence of cocoon filament on the electric properties on the natural silk // *J.Fizika*. 2001. № 4. P. 22–23.
2. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.Сажина. Л., 1986.
3. *Луцкейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988.
4. *Исмайилова Р.С.* Влияние гамма-облучения на деформационно-прочностные свойства шелковой нити. III Всесоюз. каргинская конфер. «Полимеры –2004», Москва, 27 января-1 февраля. С. 312.
5. *Ульянова Т.М., Титов Д.В., Крутко М.П., Зуб Е.М.* Исследование структуры, свойства и электрофизических свойств пленочных композитов с волокнистыми наполнителями // *Изв. РАН*. 200. Т. 64. № 6. С. 1207–1210.
6. *Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П.* Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982.
7. *Исмайилова Р.С.* Влияние гамма-излучения на деформацию шелковой нити после предварительной обработки различными методами // *Электронная обработка материалов*. 2006. № 2. С. 44–46.
8. *Маггеррамов А.М.* Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.
9. *Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В.* Физика и механика полимеров. Учебное пособие для вузов. М., 1983.

Поступила 14.05.07

Summary

The influence of thermal treatment and treatment by the liquid nitrogen of cocoons, on electric properties of the natural silk fibroin has been studied. It is installed that when treatment cocoon by liquid nitrogen is saved, correlation amorphous and crystalline parts of fibroin and concentration submicrocracks in them little changes, than when heated by air and UHF field. Growth of degree crystallinity polymer brings to some to increase their aggressive voltage.