

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

VIII. ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова

При подаче на полимерный диэлектрик постоянного напряжения через последний течет ток, спадающий со временем до некоторого постоянного значения. В области температур ниже температуры стеклования T_c наблюдать остаточные токи можно через время порядка нескольких часов; при более высоких температурах установление тока происходит значительно быстрее.

У полярных полимеров величина удельного объемного электрического сопротивления ρ_v в области поляризационных токов во многих случаях определяется дипольной поляризацией. Влияние кристаллизации на последнюю изучено в работе [1]. Данные о влиянии кристаллизации на величину удельного объемного электрического сопротивления в области остаточной проводимости совершенно отсутствуют, хотя представляют определенный практический и научный интерес. В настоящей работе изучено влияние кристаллизации на величину электропроводности в области остаточной проводимости при $T > T_c$ для политрифторхлорэтилена (Ф-3), полиэтилентерефталата (ПЭТ) и пентапласта (ПТ). Выбор полимеров связан с тем, что они являются электроизоляционными материалами.

Изучение влияния кристаллизации полимеров на величину их электропроводности осуществляли двумя методами: 1) путем сопоставления данных о плотности и величине ρ_v при температурах, где в процессе измерения не наблюдается дополнительной кристаллизации образца; 2) путем измерения величины ρ_v в процессе кристаллизации.

В обоих случаях была получена количественная зависимость величины ρ_v в области остаточной проводимости от степени кристалличности указанных полимеров.

Образцы и методика измерений

Были исследованы технически чистые ПЭТ, ПТ и Ф-3, причем образцы Ф-3 серии I содержали большее количество примесей, чем образцы Ф-3 серии II. Образцы из указанных материалов, приготовленные прессованием, представляли собой диски толщиной 1 мм и диаметром 50 мм. В качестве электродов применяли алюминиевую фольгу толщиной 0,055 мм, припрессованную к образцу. На образцы Ф-3 серии II электроды наносили путем термического распыления алюминия в вакууме. Образцы разной плотности готовили из исходных путем дополнительной тепловой обработки. В табл. 1 приведены значения плотностей исследованных образцов и условия их тепловой обработки.

Степень кристалличности X образцов оценивали по величине их плотности, с которой она связана следующим образом:

$$X = \frac{d_k(d - d_a)}{d(d_k d_a)}, \quad (1)$$

где d_k и d_a — плотности полностью кристаллического и аморфного образцов полимера, d — плотность образца.

Таблица 1

Исследованные образцы и их характеристики

Условия тепловой обработки	d при 30°, г/см ³	X , %	ρ_v при 100°, ом.см	$\lg A$	U , ккал/моль	Исследо- ванный интервал темпера- тур, °С
Полиэтилентерефталат						
Закален из расплава в ледяной воде	1,345	11	$3 \cdot 10^{12}$	39	89	70—95
Отжиг при 105°, 10 час.	1,375	34	$3 \cdot 10^{14}$	25	68	70—100
Отжиг при 120°, 20 час.	1,377	35	$4 \cdot 10^{14}$	23	65	70—115
Отжиг при 150°, 20 час.	1,383	40	$9 \cdot 10^{14}$	21	62	80—140
Отжиг при 170°, 24 час.	1,393	47	$3 \cdot 10^{15}$	12	47	80—100
Отжиг при 200°, 28 час.	1,408	57	$8 \cdot 10^{15}$	10	44	80—170
Политрифторхлорэтилен (серия I)						
Закален из расплава в ледяной воде	2,129	19	$2 \cdot 10^{15}$	11	46	80—120
Отжиг при 130°, 24 час.	2,131	20	$2,5 \cdot 10^{15}$	10	44	80—125
Отжиг при 150°, 20 час.	2,135	21	$2,7 \cdot 10^{15}$	8	41	80—140
Отжиг при 170°, 24 час.	2,138	23	$4,6 \cdot 10^{15}$	7	40	80—160
Отжиг при 200°, 24 час.	2,148	28	$2 \cdot 10^{16}$	6	39	80—190
Политрифторхлорэтилен (серия II)						
Исходный закаленный	2,106	8	$2,5 \cdot 10^{16}$	4	37	80—115
Отжиг при 130°, 25 час.	2,116	12	$8 \cdot 10^{17}$	—7	20	80—125
Отжиг при 150°, 25 час.	2,122	15	10^{19}	—8	17	80—140
Отжиг при 170°, 20 час.	2,128	18	$2 \cdot 10^{19}$	—17	8	80—160
Пентапласт						
Отжиг при 130°, 10 час.	1,407	19	$8,3 \cdot 10^{15}$	5	37	80—127
Отжиг при 150°, 40 час.	1,413	24	$3,5 \cdot 10^{16}$	—3	27	80—137
Отжиг при 160°, 40 час.	1,416	28	$9 \cdot 10^{16}$	—5	24	80—150

Нами были взяты следующие значения d_k и d_a при 30°:

	Ф-3[2]	ПЭТ [3]	ПТ [4]
d_k , г/см ³	2,25	1,47	1,51
d_a , г/см ³	2,09	1,331	1,386

Величину d определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на установке, описанной в работе [5], с относительной погрешностью 0,02%.

Измерение величины тока проводили с помощью тераметра с автоматической записью зависимости тока от времени. Величину удельного объемного электрического сопротивления определяли по величине остаточного тока, не зависящего от времени. Относительная погрешность определения величины ρ_v составляла не более 15%. Разброс данных при неоднократных измерениях не превышал 5%.

Было установлено, что при одинаковых значениях плотности и температуры разброс значений ρ_v различных образцов, спрессованных из Ф-3 серии I, составлял 20—40%. Это могло быть связано с наличием случайных примесей в образцах.

Для исключения этого обстоятельства измерения проводили на одном образце, степень кристалличности которого изменяли путем последовательных тепловых обработок. Следует отметить, что наблюдаемые при этом изменения ρ_v и d являлись вполне обратимыми.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости логарифма удельного объемного сопротивления от обратной абсолютной температуры для образцов полимеров ПЭТ, ПТ, Ф-3 серий I и II с различной плотностью в интервале температур, где в процессе измерения не протекает дополнительная кристаллизация образца.

Из рис. 1 видно, что характер зависимости $\lg \rho_v - 1/T$ для всех исследованных образцов полимеров в данном интервале температур линей-

ный и, следовательно, выполняется уравнение

$$\frac{1}{\rho_v} = Ae^{-U/RT}, \quad (2)$$

где A и U — постоянные величины.

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что с увеличением плотности образца значения ρ_v возрастают, причем путем кристаллизации полимера величину ρ_v можно повысить в 10—1000 раз.

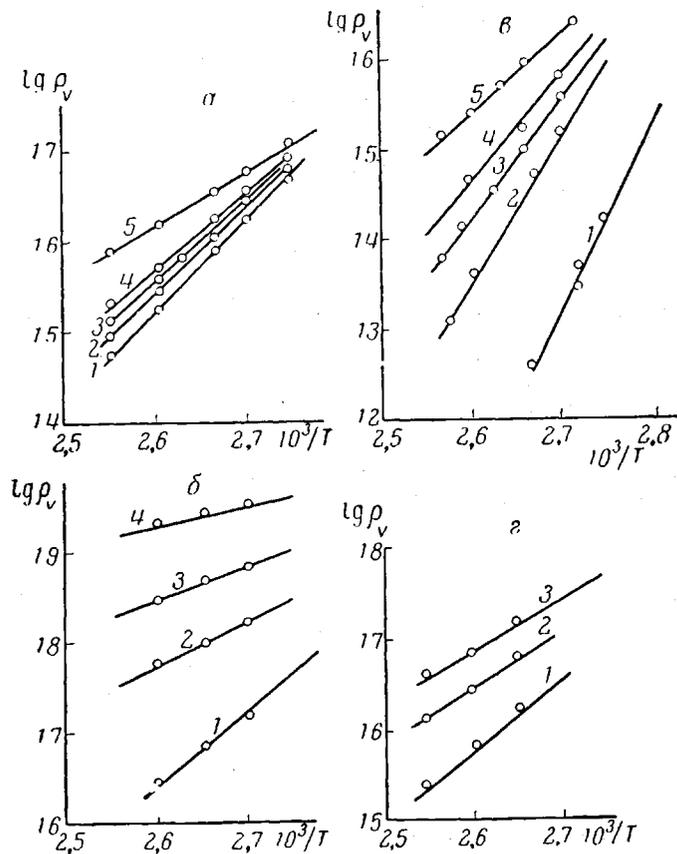


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от обратной абсолютной температуры:

а — Ф-3 серия I: 1, 2, 3, 4, 5 — плотность образцов 2,129, 2,131, 2,135, 2,138, 2,148 г/см³ соответственно; б — Ф-3 серия II: 1, 2, 3, 4 — плотность образцов 2,106, 2,115, 2,122, 2,128 г/см³ соответственно; в — ПЭТ: 1, 2, 3, 4, 5 — плотность образцов 1,345, 1,375, 1,377, 1,383, 1,393 г/см³ соответственно; г — ПТ: 1, 2, 3, — плотность образцов 1,407, 1,413, 1,416 г/см³ соответственно

Уменьшение скорости диффузионных процессов при кристаллизации полимеров указывает, что перемещения низкомолекулярных веществ в кристаллическом полимере происходят, вероятно, по менее плотным дефектным областям [6]. Мы предполагаем, что электропроводность исследованных нами полимеров связана в основном с движением в дефектных областях низкомолекулярных ионов примесей. Это подтверждается, например, тем, что величина ρ_v у образцов Ф-3 серии I с большим содержанием примесей существенно меньше, чем у более «чистых» образцов Ф-3 серии II. Рост величины ρ_v при кристаллизации, с этой точки зрения, свидетельствует о существенном уменьшении подвижности ионов.

Следует отметить, что и кристаллические области могут быть «проницаемы» для ионов. Однако, как показано ниже, их «вклад» в электропроводность весьма мал.

Интересно, что при кристаллизации уменьшается в 1,5—3 раза величина «энергии активации» U и это обуславливает уменьшение величины ρ_v . Наблюдаемое увеличение ρ_v при кристаллизации связано с резким возрастанием предэкспоненциального множителя в уравнении (2). Этот компенсационный эффект более подробно рассмотрен нами в работе [7].

На рис. 2 представлены зависимости логарифма удельного объемного сопротивления от степени кристалличности для полимеров ПЭТ, ПТ и Ф-3. Из рис. 2 видно, что величина $\lg \rho_v$ линейно увеличивается с ростом X .

Структура исследуемых нами полимеров характеризуется наличием дефектных (аморфных) и кристаллических областей, которые отличаются степенью упорядоченности и соответственно обладают различной проводимостью. Согласно работе [8], если эти макрообласти распределены гомогенно, величину удельного объемного сопротивления такой системы можно попытаться рассчитать по формуле

$$\lg \rho_v = X \lg \rho_{vк} + (1 - X) \lg \rho_{va}, \quad (3)$$

где $\rho_{vк}$ и ρ_{va} удельные объемные сопротивления полностью кристаллического и дефектного образцов полимера.

Из формулы (3) следует, что величина $\lg \rho_v$ полимера должна линейно зависеть от X . Из данных рис. 2 по (3) нами определены значения удельных объемных сопротивлений дефектных и кристаллических областей (табл. 2).

Таблица 2

Значения ρ_{va} и $\rho_{vк}$ исследованных образцов

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg \rho_{va}$	$\lg \rho_{vк} - \lg \rho_{va}$	$\lg \rho_{vк}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg \rho_{va}$	$\lg \rho_{vк} - \lg \rho_{va}$	$\lg \rho_{vк}$
Политрифторхлорэтилен (серия I)				Пентапласт			
92	14,9	9	23,9	92	14,5	10	24,5
98	14,1	10	24,1	98	13,8	12	25,8
104	13,6	11	24,6	104	13,4	13	26,4
114	12,7	13	25,7	114	12,2	18	30,2
Политрифторхлорэтилен (серия II)				Полиэтилентерефталат			
92	16	20	36	92	13,5	6	19,5
98	15,4	23	38,4	98	12,6	7	19,6
104	15,1	24	39	104	11,6	8	19,7
114	14,5	26	40,5	114	10,6	9	19,8

Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания примеси в образцах (сравнение Ф-3 серий II и I) величина ρ_{va} уменьшается в 10—50 раз, а $\rho_{vк}$ — в 10^{12} — 10^{14} раз. Таким образом, примеси наиболее резко увеличивают проводимость кристаллических областей.

В связи с этим, значения ρ_v образцов Ф-3 серии I менее существенно возрастают при кристаллизации, чем у образцов Ф-3 серии II.

Аналогичное явление наблюдалось и в низкомолекулярных органических соединениях. В работе [9] было показано, что у недостаточно очищенных нафталинов и парафинов ρ_v не претерпевает существенного изменения при кристаллизации и плавлении, в то время, как у хорошо очищенных образцов электропроводность резко возрастает при плавлении.

Из рис. 2 также видно, что с уменьшением температуры наклон зависимостей $\lg \rho_v - X$ возрастает. Как видно из табл. 2, при этом увеличивается также разность $\lg \rho_{вк} - \lg \rho_{ва}$, что обусловлено в большинстве случаев более резким уменьшением величины $\rho_{ва}$, чем $\rho_{вк}$.

Отметим, что заключения о причинах увеличения зависимости ρ_v от X с ростом температуры на основании этих данных следует сделать весьма осторожно, так как вышеописанное определение $\rho_{вк}$ и $\rho_{ва}$ по по-

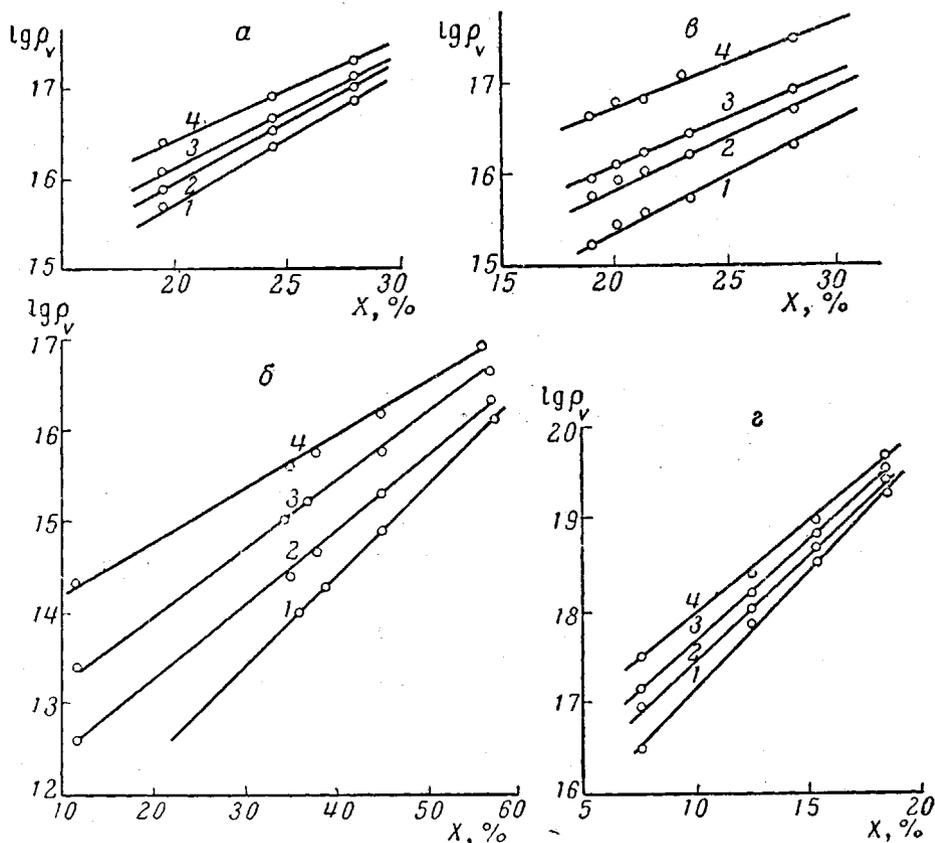


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от степени кристалличности для: а — ПТ; б — ПЭТ; в — Ф-3 серия I; г — Ф-3 серия II

1, 2, 3, 4 — 114, 104, 92, 89° соответственно

лученным в работе экспериментальным данным связано с экстраполяцией к $X = 0$ и $X = 100\%$, что может быть недостаточно строгим.

На рис. 3 представлены зависимости логарифма удельного объемного сопротивления закаленных образцов ПЭТ, ПТ, Ф-3 от времени при различных температурах выше T_c . Из рис. 3 видно, что зависимость $\lg \rho_v - \lg \tau$ можно разделить на три участка: начальный участок ($0 < \tau \leq \tau_U$) — ρ_v не зависит от времени, средний участок ($\tau_U < \tau \leq \tau_K$) — ρ_v возрастает со временем; конечный участок ($\tau > \tau_K$) — ρ_v не зависит от времени.

Эти участки, очевидно, можно связать соответственно с индукционным, кристаллизационным и конечным равновесным периодами процесса кристаллизации.

Из рис. 3 видно, что времена τ_U и τ_K существенно зависят от температуры опыта. Так, для ПЭТ (рис. 3, а) τ_U при 105 и 107° соответственно составляют 50 и 30 мин., а τ_K равно 10 и 3 час.

На рис. 3, б приведены зависимости $\lg \rho_v - \lg \tau$ и $d - \lg \tau$ для трех закаленных образцов ПТ при 30°. Как видно из рис. 3, б значения времени τ_U и τ_K , полученные разными методами, совпадают.

Ранее изучение кинетики кристаллизации ПЭТ, Ф-3 и ПТ проводили методами инфракрасной спектроскопии, dilatометрическим, диэлектрическим и другими.

Ниже приведены значения τ_U и τ_K для ПЭТ, полученные в данной и в других работах:

Т°, С	τ_U , мин	τ_K , часы	Ссылка	Метод
105	25	10		Дилатометрический
107	20	3	[5]	Дилатометрический
105	21	8,5		Инфракрасной спектроскопии
107	20	2,5	[10]	Инфракрасной спектроскопии
105	48	11	Настоящая работа	ρ_v
107	30	2,5	Настоящая работа	ρ_v

Таким образом, значения индукционных периодов и времени кристаллизации, полученные нами путем измерений ρ_v , близки к результатам вы-

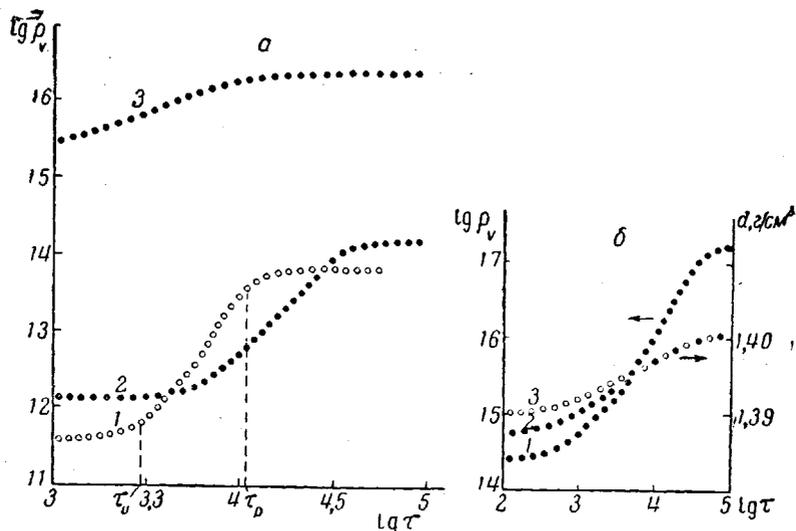


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от логарифма времени кристаллизации закаленных образцов:

а — 1 и 2 — ПЭТ при 104 и 107° соответственно; 3 — Ф-3 серия I при 170°;
б — ПТ при 30°: 1 — зависимость $\lg \rho_v - \lg \tau$; 2, 3 — зависимость $d - \lg \tau$ для двух образцов

шеупомянутых работ. Это показывает, что измерения удельного объемного сопротивления в процессе кристаллизации можно использовать для изучения кинетики кристаллизации полимеров. Этот метод может обеспечить автоматическую запись процесса.

Выводы

1. В интервале температур выше температуры стеклования изучено влияние кристаллизации ПЭТ, Ф-3 и ПТ на удельное объемное сопротивление в области остаточной проводимости.

2. Показано, что ρ_v названных полимеров увеличивается в 10—1000 раз при повышении степени кристалличности от 10 до 50%. Зависимость $\lg \rho_v$ от степени кристалличности прямолинейна. Наличие примесей в полимере уменьшает зависимость ρ_v от степени кристалличности.

3. Измерения ρ_v в процессе кристаллизации образцов могут быть использованы для изучения кинетики кристаллизации полимеров.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
10 IX 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 35, 1959.
2. I. V. Nichols, J. Appl. Phys., 25, 840, 1954.
3. W. Cobbs, J. Polymer Sci., 32, 417, 1958.
4. M. Hatanо, S. Kambara, J. Polymer Sci., 6, 20, 232, 1962.
5. H. Kolb, F. Izard, J. Appl. Phys., 20, 571, 1949.
6. С. А. Рейтлингер, Сб. 3, Успехи химии и технологии полимеров, ГНТИ, М., 1960.
7. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Докл. АН СССР, 148, 627, 1963.
8. Г. И. Скандав, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, 1949.
9. Н. В. Риль, Ж. физ. химии, 29, 959, 1955.
10. W. Cobbs, R. Burton, J. Polymer Sci., 10, 275, 1953.

STUDIES OF ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYMERS. VII. EFFECT OF CRYSTALLIZATION

B. I. Sazhin, N. G. Podosenova

S u m m a r y

The effect of crystallization of polyethyleneterephthalate polytrifluorochloroethylene and pentaplast on the specific cubical electric resistance ρ_v has been investigated. It was found that the ρ_v value of the polymers at $T > T_c$ increases by 10—1000 fold on crystallization. This allows one to investigate the kinetics of crystallization with the aid of this parameter.