

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Б. И. Сажин, М. П. Эйдельман

При ориентации полимеров происходят существенные изменения их строения и свойств. В литературе имеются некоторые сведения о влиянии ориентации на электропроводность полимеров. Наиболее полно исследовано влияние ориентации на электропроводность полимерных полиэлектролитов [1], у которых изменение проводимости в результате ориентации зависит от первоначальной формы макромолекул. Имеются данные о влиянии ориентации на электропроводность пленок из полиэтилентерефталата [2], поливинилового спирта [3] и термически обработанных волокон из поликарбонитрила [4].

У полиэтилентерефталата электропроводность в результате ориентации уменьшается примерно в 6 раз, у пленок поливинилового спирта при их вытяжке в 4 раза электропроводность не изменяется, а у волокон из термообработанного поликарбонитрила электропроводность после ориентации возрастает.

В работах [1, 3], где удельное электрическое сопротивление ρ_v полимеров измеряли в направлении ориентации и в перпендикулярном направлении, анизотропии ρ_v не было обнаружено. В обзоре [5] указывается на наличие анизотропии ρ_v у ориентированного поливинилхлорида, однако фактических данных не приводится. В целом изменение электропроводности при вытяжке полимеров исследовано недостаточно, поэтому настоящая работа посвящена изучению влияния ориентации на значение удельного электрического сопротивления в направлении, параллельном и перпендикулярном оси ориентации.

Образцы и методика измерений

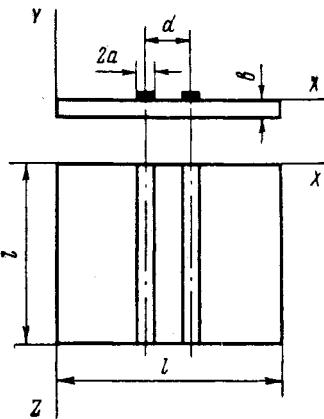
Было исследовано два сополимера тетрафторэтилена и фторвинилидена. Сополимер С1 использовали для изучения влияния ориентации на тензор удельного сопротивления при комнатной температуре. Исходные образцы представляли собой пластины толщиной 1:2 мм. Ориентацию осуществляли растяжением при комнатной температуре на разрывной машине РМ-250 со скоростью 75 мм/сек. Образцы освобождали из зажимов и характеризовали степенью вытяжки. Степень вытяжки определяли как отношение площади поперечного сечения исходного образца к таковой после ориентации. Было проведено исследование на трех партиях сополимера С1. Одна из них — С1В — обладала большим молекулярным весом, чем две другие, партии С1Н.

На пленке из сополимера С2 было исследовано влияние степени вытяжки полимера на температурную зависимость удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Пленку из сополимера С2 ориентировали при 80°.

Для измерения электрических сопротивлений использовали тераомметры Ф-57 и ЕК6-7. Значения сопротивлений отсчитывали спустя 1 мин. после подачи напряжения на образец. Измерение сопротивления в направлении оси Y (рис. 1) проводили на обычных электродах. Для определения составляющих ρ в плоскости XZ использовали систему электродов, представленную на рис. 1. На измеряемую пла-

стинку толщиной b конденсаторным маслом притирали плоские электроды шириной $2a$ и длиной l . Длина электродов была равна длине пластины в направлении оси Z .

В нашем случае $a = 1,5 \text{ мм}$, $b = 1 \div 2 \text{ мм}$, $l = 20 : 30 \text{ мм}$, $d = 6 \text{ мм}$. При выполнении условия $a < b < d$ измеряемое сопротивление R_1 связано с составляющими ρ_x и ρ_y следующей формулой [6]:



где

$$R_1 = \frac{2\sqrt{\rho_x \rho_y}}{\pi l} \ln \frac{\operatorname{sh} \pi d / 2b_1}{\pi a / 4b_1}, \quad (1)$$

$$b_1 = b\sqrt{\rho_y / \rho_x}.$$

Соответственно при расположении электродов вдоль оси X измеряемое сопротивление будет определяться ρ_z и ρ_y .

$$R_2 = \frac{2\sqrt{\rho_z \rho_y}}{\pi l} \ln \frac{\operatorname{sh} \pi d / 2b_1}{\pi a / 4b_1}, \quad (2)$$

где

$$b_1 = b\sqrt{\rho_y / \rho_z}.$$

Рис. 1. Образец для измерения ρ_v в плоскости пластины

В связи с тем, что значения ρ_y отличались от ρ_z и ρ_x не более чем в 2,5 раза, можно было рассчитывать ρ_x и ρ_z по следующим формулам, которые получены из формул (1) и (2):

$$\rho_x = \frac{\pi l R_1}{2 \ln \left(\operatorname{sh} \frac{\pi d}{2b} \left| \frac{\pi a}{4b} \right. \right)} \text{ и } \rho_z = \frac{\pi l R_2}{2 \ln \left(\operatorname{sh} \frac{\pi d}{2b} \left| \frac{\pi a}{4b} \right. \right)}.$$

Соответственно коэффициент анизотропии (K)

$$K = \frac{\rho_x}{\rho_z} = \frac{R_1}{R_2}.$$

Результаты эксперимента и их обсуждение

В таблице даны значения ρ_y , ρ_z и ρ_x при комнатной температуре для исходных и вытянутых образцов сополимера С1, а также значения плотности, измеренные методом гидростатического взвешивания с погрешностью 0,5%. Направление ориентации совпадает с осью X .

Изменение удельного сопротивления сополимера С1 в результате ориентации

Материал	Степень вытяжки	$d, \text{мкм}^3$	$\rho_y, \text{ом} \cdot \text{см}$	$\rho_z, \text{ом} \cdot \text{см}$	$\rho_x, \text{ом} \cdot \text{см}$	K
С1В	1,0	1,89	$3,1 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	1,0
	3,1	1,87	$2,2 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	0,8
С1Н	1,0	1,90	$2 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	1,0
	2,4	1,87	$2,1 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	0,5
С1Н	1,0	1,88	$2,7 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	1,0
	2,4	1,89	$5,1 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	0,4

Из таблицы видно, что для исходных образцов значения ρ_z и ρ_x несколько отличаются от величины ρ_y , что может быть следствием различия методов определения составляющих. Поэтому анизотропия ρ_v в настоящей работе оценивается прежде всего по отношению ρ_x / ρ_z .

Из таблицы следует, что вытяжка образца приводит к увеличению ρ_y , ρ_z и ρ_x . При этом для материала с меньшим молекулярным весом (С1Н) наблюдается несколько большее увеличение удельного сопротивления.

Кроме того, вытяжка привела к анизотропии ρ в плоскости ZX. Если для ориентированного образца С1В сопротивление вдоль оси ориентации меньше, чем в перпендикулярном направлении всего на 20% ($K = 0,8$), то для С1Н ρ_Z превышает ρ_X более чем в 2 раза ($K = 0,4 : 0,5$). Данные по ρ_Z и ρ_X ориентированных образцов, приведенные в таблице, являются средними значениями из десяти измерений, причем статистическая обработка данных показала, что с доверительной вероятностью 0,98 есть достоверная разница между ρ_Z и ρ_X ориентированных образцов даже у материала С1В.

Таким образом, ориентация образцов сополимера С1 растяжением приводит к возрастанию удельного электрического сопротивления и к появлению анизотропии сопротивления: сопротивление в направлении оси ориентации меньше, чем в перпендикулярном направлении. Оба эффекта — увеличение ρ_Y , ρ_Z и ρ_X при ориентации и появление анизотропии — тем больше, чем меньше молекулярный вес полимера. Следует отметить, что образцы С1В оставались прозрачными и после ориентации, а образцы С1Н при ориентации становились непрозрачными.

На рис. 2 приведены зависимости логарифма удельного сопротивления $\lg \rho_Y$ от обратной абсолютной температуры для неориентированной пленки и для двух ориентированных пленок сополимера С2, вытянутых в 4 и 10 раз. Видно, что с увеличением степени вытяжки величина ρ_Y возрастает. Причем для неориентированной и максимально ориентированной пленки при $40 \div 90^\circ$ ρ_Y различаются на 2 порядка. Следует отметить, что величина энергии активации, определенная из угла наклона зависимостей $\lg \rho_Y - (1/T)$ по формуле $\rho = \rho_0 e^{U/RT}$, равна 24 ккал/моль и не зависит от степени вытяжки. Сополимеры тетрафторэтилена и фторвиниллидена, исследованные в настоящей работе, являются кристаллическими веществами [7]. Увеличение ρ_Y при вытяжке было получено ранее на другом кристаллическом полимере — полиэтилентерефталате [2]. Известно [8], что у кристаллизующихся полимеров ρ_Y увеличивается с повышением степени кристалличности. У исследованных нами сополимеров и у полиэтилентерефталата [2] ориентированные и неориентированные образцы были близки по плотности, однако это не означает, что в данном случае изменение ρ_Y при ориентации не связано с изменением кристаллической структуры в результате ориентации.

Рентгенограммы вытянутых образцов сополимера С1, в отличие от рентгенограмм исходных образцов показывают наличие ориентации кристаллических областей, причем степень ориентации кристаллических областей больше у образцов с меньшим молекулярным весом (С1Н). Так как рентгенограммы исходных образцов представляют собой кольца, а рентгенограммы вытянутых образцов — дуги, то нельзя было сделать заключения об изменении степени кристалличности в результате холодной вытяжки.

Второй причиной возрастания ρ_Y при ориентации полимера может быть уменьшение сегментальной подвижности макромолекул, что обычно про-

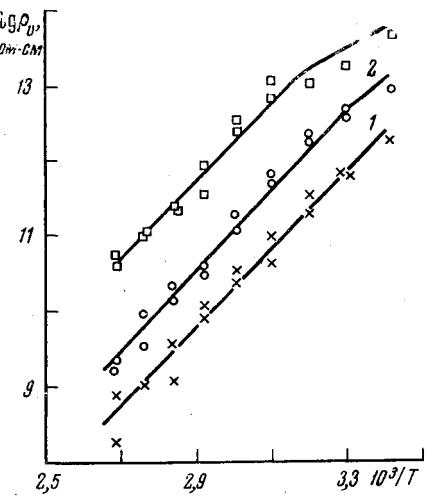


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного электрического сопротивления различных образцов сополимера С2 от обратной абсолютной температуры:
1 — неориентированная пленка, 2 — пленка, вытянутая в 4 раза, 3 — пленка, вытянутая в 10 раз

является в повышении температуры, при которой наблюдается максимум тангенса угла дипольно-эластических потерь ($\operatorname{tg} \delta$). Измерение температурных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ диэлектрических потерь исходных и ориентированных образцов сополимера С1В и С1Н показало, что температура максимума $\operatorname{tg} \delta$ не изменяется с ориентацией, т. е. сегментальная подвижность макроцепей не изменяется с ориентацией у исследованного сополимера. Следовательно, изменение ρ_v в результате ориентации не связано с изменением сегментальной подвижности макроцепей. Третьей причиной возрастания ρ_v при ориентации может быть появление пор в образце. Если при ориентации образуются поры, сравнимые с молекулярными размерами, то следует ожидать уменьшения ρ_v вследствие увеличения подвижности ионов; если же возникают поры достаточно больших размеров, которые можно рассматривать как непроводящие включения, то ρ_v должно увеличиваться. По плотности видно, что объем, занимаемый порами, меньше 5%.

Расчет по формуле Фрике [9] для среды, содержащей 5% непроводящих включений, показывает, что в этом случае ρ_v увеличивается всего на 8%, т. е. это явление не может объяснить наблюданного увеличения ρ_v при ориентации.

Анизотропия ρ_v у ориентированных образцов и ее зависимость от молекулярного веса полимера является новым интересным результатом. Анизотропия ρ_v может быть обусловлена несколькими причинами, в том числе ориентацией кристаллических областей в направлении вытяжки, наличием макронеоднородностей. Однако без структурных исследований не представляется возможным выяснить причину этого явления.

Авторы приносят благодарность В. А. Семиной за участие в измерениях, С. Г. Малкевич за любезное предоставление образцов, Т. Н. Сарминской за снятие рентгенограмм.

Выводы

1. У сополимера тетрафторэтилена и фторвинилидена обнаружено увеличение удельного электрического сопротивления в $6 \div 100$ раз при одноосной вытяжке в $2,5 \div 10$ раз.

2. В результате одноосной ориентации возникает анизотропия удельного электрического сопротивления: удельное сопротивление в направлении, перпендикулярном направлению ориентации, увеличивается больше, чем в направлении ориентации. Увеличение электрического сопротивления и анизотропия при ориентации становятся более значительными при уменьшении молекулярного веса, когда степень ориентации кристаллических областей увеличивается.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
16 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, С. Я. Мирилина, Ю. Ф. Нагорная, Высокомолек. соед., 1, 191, 1959.
2. L. Amborski, J. Polymer Sci., 62, 331, 1962.
3. А. Д. Гельфман, Д. О. Бидная, М. О. Буравлева, Р. О. Лузан, Докл. АН СССР, 150, 833, 1963.
4. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, В. С. Серебряников, Высокомолек. соед., 6, 86, 1964.
5. J. Kallweit, Kolloid-Z., 188, 97, 1963.
6. А. В. Нетущий, Электричество, 1950, № 3, 9.
7. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 1, 1536, 1959.
8. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Высокомолек. соед., 6, 137, 1964.
9. H. Fricke, Phys. Rev., 24, 575, 1924.

ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYMERS AND ORIENTATION EFFECTS

B. I. Sazhin, M. P. Eidel'nant

Summary

As a result of uniaxial stretching of tetrafluoroethylene and vinylidenefluoride copolymer by $2,5 \div 10$ times the electroconductivity of the polymer decreases by $6 \div 100$ times and the conductivity anisotropy appears. The electroconductivity value of the stretched samples is higher in the stretching direction than in the perpendicular one.