

волокном. Это можно объяснить тем, что вода, проникая в основном в аморфные прослойки фибрилл волокна, пластифицирует молекулы в прослойках, что равносильно повышению температуры; при этом возрастает сокращающая сила.

Следует отметить факт повышения температуры стеклования с увеличением степени предварительной вытяжки (рис. 1). Аналогичный результат отмечен в обзоре Липатова [9] для случая терилена, что объясняется уменьшением гибкости макромолекул в аморфных прослойках, приводящим к явлению механического стеклования [10].

Выводы

1. Изучено тепловое линейное расширение капроновых волокон в зависимости от степени предварительной вытяжки в интервале $-20 \div +35^\circ$.

2. Для объяснения поведения волокон в диапазоне температур, охватывающем область линейного расширения и сокращения, привлечена модель, учитывающая гетерогенное строение фибрилл кристаллических ориентированных полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, Ю. А. Зубов, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 6, 1116, 1964.
2. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 7, 638, 1965.
3. Е. И. Колобов, Ж. физ. химии, 34, 714, 1960.
4. К. Н. Hellwege, J. Hennig, W. Knappe, Kolloid-Z. und Z. Polymere, 188, 121, 1963.
5. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963; Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
6. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. иностран. лит., 1963.
7. К. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 5, 780, 1963.
8. Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 5, 1171, 1963.
9. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 26, 768, 1957.
10. В. А. Каargin, Н. В. Михайлов, В. И. Елинек, Исследования в области высокомолекулярных соединений, 1949, стр. 315.
11. П. В. Козлов, И. Ф. Каймин, В. А. Каargin, Докл. АН СССР, 167, 1321, 1966.

УДК 678.01:53+678.743

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИТРИФТОРЭТИЛЕНА

Б. И. Сажин

Дизэлектрические потери и электропроводность политрифтхлорэтилена (Ф-3) изучены сравнительно полно [1—3]. Исследование этих свойств политрифтэрэтилена (ПТФЭ) интересно для выяснения влияния строения мономерного звена на электрические характеристики названных фторопластов. Образцы из технически чистого ПТФЭ прессовали при температурах выше температуры полного плавления ($T_{пл} = 205—210^\circ$). Методика измерений удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v),

тangenса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ и расчет фактора потерь ϵ'' по величине ρ_v , описаны ранее [4, 5].

Из рис. 1 видно, что в области $-140-0^\circ$ на графиках зависимости ρ_v от температуры имеются минимумы, а величина ρ_v существенно зависит от времени τ выдержки под напряжением ($\tau = 0,01-1200$ сек.). В этой же области T значения $\operatorname{tg} \delta$ при понижении температуры проходят через

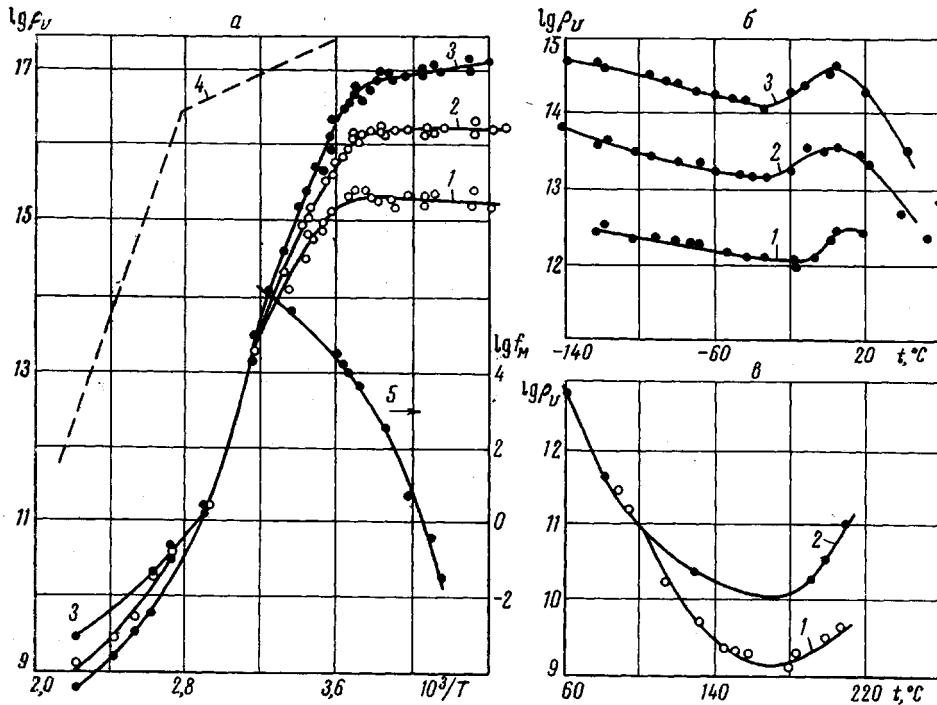


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного электрического сопротивления от температуры для ПТФЭ:

а: 1, 2, 3 — ПТФЭ, $\tau = 14, 130$ и 1200 сек. соответственно; 4 — Ф-3, $\tau = 100$ сек.; 5 — ПТФЭ, зависимость логарифма частоты максимума ϵ'' от $1/T^{-1}$; б: 1, 2 и 3 — ПТФЭ, $\tau = 0,02, 0,2$ и 2 сек. соответственно; в: ПТФЭ, кривые 1 и 2 — $\tau = 0,02$ и 400 сек. соответственно

максимум, а ϵ' уменьшается. Максимумы диэлектрических потерь и минимумы ρ_v при $20-140^\circ$ естественно связать с процессами дипольной поляризации (ДП) макромолекул ПТФЭ. Величина диэлектрической проницаемости ПТФЭ в области ДП достигает $10-11$; отметим, что значение $\epsilon' \Phi-3$ в области ДП не превышает $3-4$. Замена атома хлора в мономерном звене Ф-3 на атом водорода сопровождается увеличением полярности макроцепи и соответствующим повышением ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$. Из кривой 4 рис. 1, а видно, что зависимость логарифма частоты, при которой в области ДП наблюдается максимум фактора потерь $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$, от $-1/T$ — криволинейна. Все это характерно для дипольной поляризации, связанной с сегментальным тепловым движением в аморфных областях [4, 6], т. е. ДП следует отнести к дипольно-эластической релаксации.

При $20-90^\circ$ величина ρ_v ПТФЭ определяется остаточной проводимостью и в 3-10 раз увеличивается после дополнительных сушки и отжига образцов, но практически не изменяется при переосаждении и электроочистке. В этой области температур ρ_v у ПТФЭ в $10-10^6$ раз меньше, чем у Ф-3 (рис. 1, а). Это, вероятно, обусловлено тем, что подвижность ионов в высокозластическом состоянии значительно выше, чем в стеклообразном, т. е. уменьшение температуры стеклования из-за замены в монозве-

не хлора водородом при переходе от Ф-3 ($T_c = 80^\circ$) к ПТФЭ ($T_c = -40^\circ$) сопровождается существенным падением ρ_v .

В области $140-220^\circ$ у ПТФЭ наблюдаются минимумы ρ_v и максимумы $\operatorname{tg} \delta$, которые не могут быть объяснены релаксацией в аморфных областях. Положение этих максимумов и минимумов на оси температур

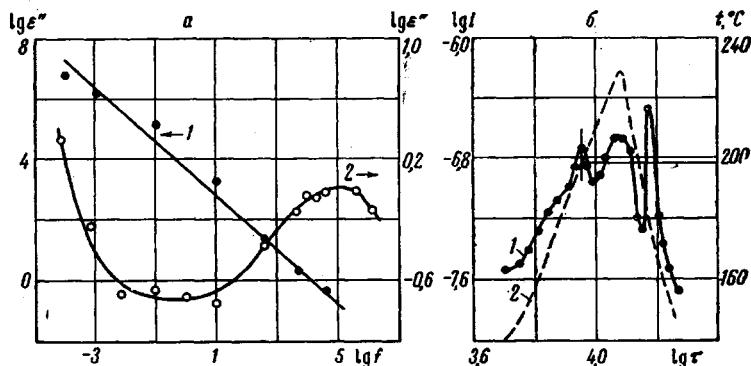


Рис. 2. Зависимость логарифма фактора потерь ПТФЭ от логарифма частоты (а) и логарифма величины тока и температуры образца от логарифма времени (б):

а: 1 и 2 — 180 и 0 соответственно; б: 1 и 2 — зависимости $\lg i$ — $\lg \tau$ и T — $\lg \tau$ соответственно

практически не изменяется при изменении частоты и τ . При изучении зависимости величины тока, текущего через образец в режиме непрерывного нагревания и последующего охлаждения, обнаруживаются максимумы тока (рис. 2, б), причем при нагревании максимум тока наблюдается при 207° , а при охлаждении — при 180° . Эти гистерезисные явления характерны для кинетических процессов, связанных с фазовыми переходами [5-7]. Зависимости ϵ'' от частоты в области ДП (рис. 2, а, кривая 2) и вблизи T_{pl} (кривая 1, рис. 2, а) существенно различны. При 180° ϵ'' уменьшается примерно обратно пропорционально частоте, т. е. так, как если бы значение фактора потерь определялось остаточной электропроводностью. Минимумы ρ_v (рис. 1, в) вблизи T_{pl} у ПТФЭ могут быть связаны с проявлением теплового движения полярных участков макромолекулы в кристаллических областях [5, 7].

Выражаю глубокую благодарность Ц. С. Дунаевской и Л. И. Грачевой за предоставление образцов.

Выводы

Установлено, что у ПТФЭ при $20-140^\circ$ и $100-220^\circ$ наблюдаются минимумы ρ_v . В первой области температур это связано с дипольной поляризацией в аморфных областях, а во второй минимум ρ_v , вероятно, обусловлен поляризацией в кристаллических областях. При $20-100^\circ$ ρ_v у ПТФЭ определяется сквозной проводимостью и существенно зависит от условий подготовки и хранения образцов.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
18 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Ж. техн. физ., 26, 1723, 1956.
- T. Nakajima, Sh. Saito, J. Polymer Sci., 31, 423, 1958.
- Б. И. Сажин, Н. П. Стafeева, Высокомолек. соед., 2, 1451, 1960.
- Б. И. Сажин, М. И. Эйдельман, Высокомолек. соед., 3, 761, 1961.
- Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 9, 1959.
- Я. И. Френкель, Собр. избр. тр., т. 3, Изд. АН СССР, 1959, стр. 95.
- С. П. Кабин, С. Г. Малкевич, Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, А. Л. Смоленский, Л. В. Черешкевич, Высокомолек. соед., 3, 618, 1961.