

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ СФЕРОЛИТОВ
НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ*В. А. Каргин, Н. Г. Подосенова, Г. П. Андрианова,
Б. И. Сажин*

Влияние надмолекулярных структур, в частности, размеров сферолитов, на механические свойства полимеров описано в ряде работ [1, 2]. Было установлено, что для получения лучших механических характеристик необходимо создать в полимере оптимальную структуру. Аналогичные сведения для электрических свойств полимеров в литературе отсутствуют. Однако надмолекулярные образования должны, в принципе, влиять на электрические свойства. Например, электропроводность и электрическая прочность полимеров зависят от дефектности структуры (наличие областей с различной плотностью, полостей, границ раздела и т. д.).

В настоящей работе изучено влияние размеров сферолитов на электропроводность полимерных диэлектриков.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны изотактический полипропилен (ПП), изотактический полистирол (ПС), и полиформальдегид (ПФ). Пленки толщиной 50–80 и 200 μ из этих полимеров приготавливали горячим прессованием. Изменением режимов прессования и охлаждения, аналогичных использованным в работе [5], были получены образцы с различной структурой. Режимы приготовления и некоторые характеристики образцов приведены в таблице. Структуру образцов изучали при помощи поляризационного микроскопа МИН-8, размеры сферолитов определяли по их среднему диаметру, измеряемому по микрофотографиям.

При повышении кристалличности электропроводность полимерных диэлектриков уменьшается [6, 7]. При изучении влияния размеров сферолитов на электропроводность необходимо исследовать образцы с одинаковой кристалличностью. Для контроля кристалличности использовали методы ИК-спектроскопии и рентгенографии. Элект-

Характеристики исследованных образцов: режим охлаждения, диаметр сферолитов (d) и электропроводность при 100 °C (σ)

Образец, №	Режим охлаждения расплава, °C/мин	d, μ	$\sigma, (\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$	Образец, №	Режим охлаждения, °C/мин	d, μ	$\sigma, (\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$
ПП (толщина пленок 50 μ , охлаждение от 230°)				ПП (толщина пленок 200 μ , охлаждение от 230°)			
1	Охлаждение жидким азотом	30	$4 \cdot 10^{-14}$	1	Охлаждение жидким азотом	25	$2,6 \cdot 10^{-14}$
2		50	$7 \cdot 10^{-15}$	2		50	$1 \cdot 10^{-14}$
3		75	$4 \cdot 10^{-15}$	3		100	$4 \cdot 10^{-15}$
4		100	$1 \cdot 10^{-15}$	4		150	$3,5 \cdot 10^{-16}$
5		150	$3 \cdot 10^{-14}$	5		200	10^{-16}
6		200	$3 \cdot 10^{-14}$	6		250	10^{-15}

Образец, №	Режим охлаждения, °С/мин	d, μ	$\sigma, (\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$	Образец, №	Режим охлаждения, °С/мин	d, μ	$\sigma, (\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$
ПС (толщина пленок 50 μ , охлаждение от 260°)							
1	60	10	$2 \cdot 10^{-15}$	1	Охлаждение жидким азотом	20	$8 \cdot 10^{-12}$
2	50	50	$5 \cdot 10^{-18}$	2	20	50	$6 \cdot 10^{-13}$
3	30	100	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-15}$	3	30	125	$8 \cdot 10^{-12}$
4	20	125	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-15}$	4	05	180	$8 \cdot 10^{-12}$
5	10	175	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-15}$	5	53	300	$8 \cdot 10^{-12}$

Электропроводность определяли по остаточному току, который устанавливался спустя 1—2 часа после подачи напряжения на образец. Измерения проводили при 80—120° при помощи термометра ЕК6-7 в атмосфере сухого аргона или азота. Разброс значений электропроводности при 5—7-кратном измерении составлял менее 5%. Были проведены также измерения электропроводности на разных образцах с одинаковой структурой. В этом случае разброс данных по электропроводности не превышал 10%.

Результаты и их обсуждение

На микрофотографиях (рис. 1) видно, что все исследованные образцы имеют сферолитную структуру и различаются между собой размерами сферолитов. При резком охлаждении расплава ПП получали мелкокристаллическую структуру с размерами сферолитов 20—30 μ (рис. 1, а1). В случае медленного охлаждения расплава ПП средний размер сферолита возрастал до 250 μ (рис. 1, а6). Аналогичная картина наблюдается для ПФ (рис. 1, б) и ПС (рис. 1, в).

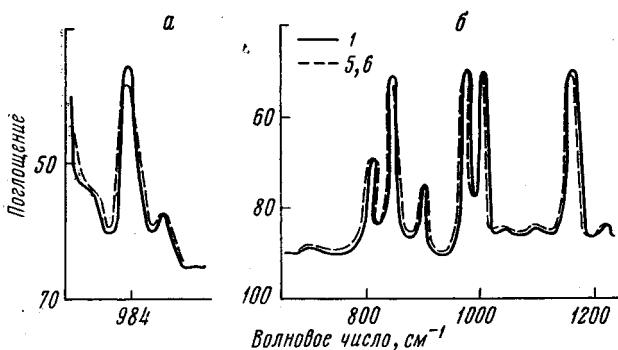


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения ПС (а) и ПП (б), образцы 1, 5 и 6 (см. таблицу)

Кристалличность образцов ПП и ПС оценивали путем сравнения полос поглощения 984 cm^{-1} для ПС и 840 и 997 cm^{-1} для ПП, которые, согласно работам [8, 9], рассматриваются как типичные кристаллические полосы. Неизменность этих полос у исследованных образцов ПС и ПП (рис. 2) показывает, что количество вещества в кристаллических областях остается постоянным.

Кристалличность образцов ПФ оценивали методом дифракции рентгеновских лучей. Дифференциальные интенсивности, характерные для кристаллических и упорядоченных областей, были одинаковы у всех образцов ПФ. Таким образом, данные рентгенографии и ИК-спектроскопии показали, что в наших опытах изменение размера сферолита не сопровождается заметными изменениями кристалличности образцов ПП, ПС и ПФ.

Из зависимости логарифма электропроводности ($\lg \sigma$) от среднего диаметра (d) сферолита ПС, ПП и ПФ (рис. 3) видно, что размер сферолита влияет на величину σ . Для пленок ПП, толщиной 50 μ при изменении среднего размера сферолита от 30 до 50 μ электропроводность уменьшается более чем в 10 раз. Из рис. 3 также видно, что на зависимости $\lg \sigma - d$ для всех образцов четко выражен минимум σ , причем минимум для всех образцов толщиной 50 μ лежит в области размеров сферолитов с диаметром 50—60 μ , а для образца ПП толщиной 200 μ — в области сферолитов с диаметром 200 μ . Таким образом, до тех пор, пока диаметр сферолита меньше или

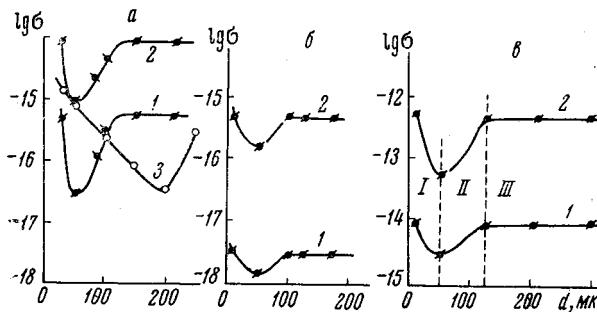


Рис. 3. Зависимость логарифма электропроводности от диаметра сферолита для ПП (а), ПС (б) и ПФ (в):

1 — 85°, толщина пленки 50 μ ; 2 — 120°, толщина пленки 50 μ ; 3 — 85°, толщина пленки 200 μ

равен толщине пленки, рост d приводит к понижению проводимости. Дальнейшее увеличение размера сферолита в интервале $h < d < 2h$ (где h — толщина пленки) сопровождается ростом проводимости. Из рис. 3 также следует, что электропроводности образцов крупносферолитной и мелкосферолитной структур приблизительно равны.

Описанные выше изменения проводимости с ростом размеров сферолитов получены для всех исследованных полимеров, независимо от их химического строения. Это позволяет сделать вывод об общности наблюдаемой зависимости проводимости от размеров сферолитов для кристаллизующихся полимеров.

В работе [10] получены предварительные данные о повышении электропроводности ПФ с ростом размеров кристаллитов. Ранее [7] при исследовании электропроводности полигидроксилорэтилена, полизилентерефталата и пентапласти было показано монотонное уменьшение проводимости при кристаллизации. При этом размеры сферолитов существенно не изменялись; так, у полигидроксилорэтилена при использованных режимах кристаллизации плотность изменялась от 2,11 до 2,13 g/cm^3 , проводимость — от $5 \cdot 10^{-17}$ до $5 \cdot 10^{-20} (om \cdot cm)^{-1}$, а средний диаметр сферолитов — от 10 до 20 μ .

Величина электропроводности определяется числом и видом носителей, а также их подвижностью. В процессе кристаллизации низкомолекулярные примеси вытесняются в области границ раздела, т. е. можно считать, что число и заряд носителей остаются постоянными, а наблюдаемые изменения электропроводности обусловлены соответствующими изменениями подвижности. Причем условия опыта таковы, что все возможные изменения подвижности носителей могут быть отнесены за счет изменения размеров сферолитов.

В первом приближении можно считать, что величина электропроводности полимерных кристаллических диэлектриков определяется в основном переносом зарядов как непосредственно по границам раздела сферолитов, так и через межсферолитные области вещества полимера. Если K — доля

К статье В. А. Каргина и др.

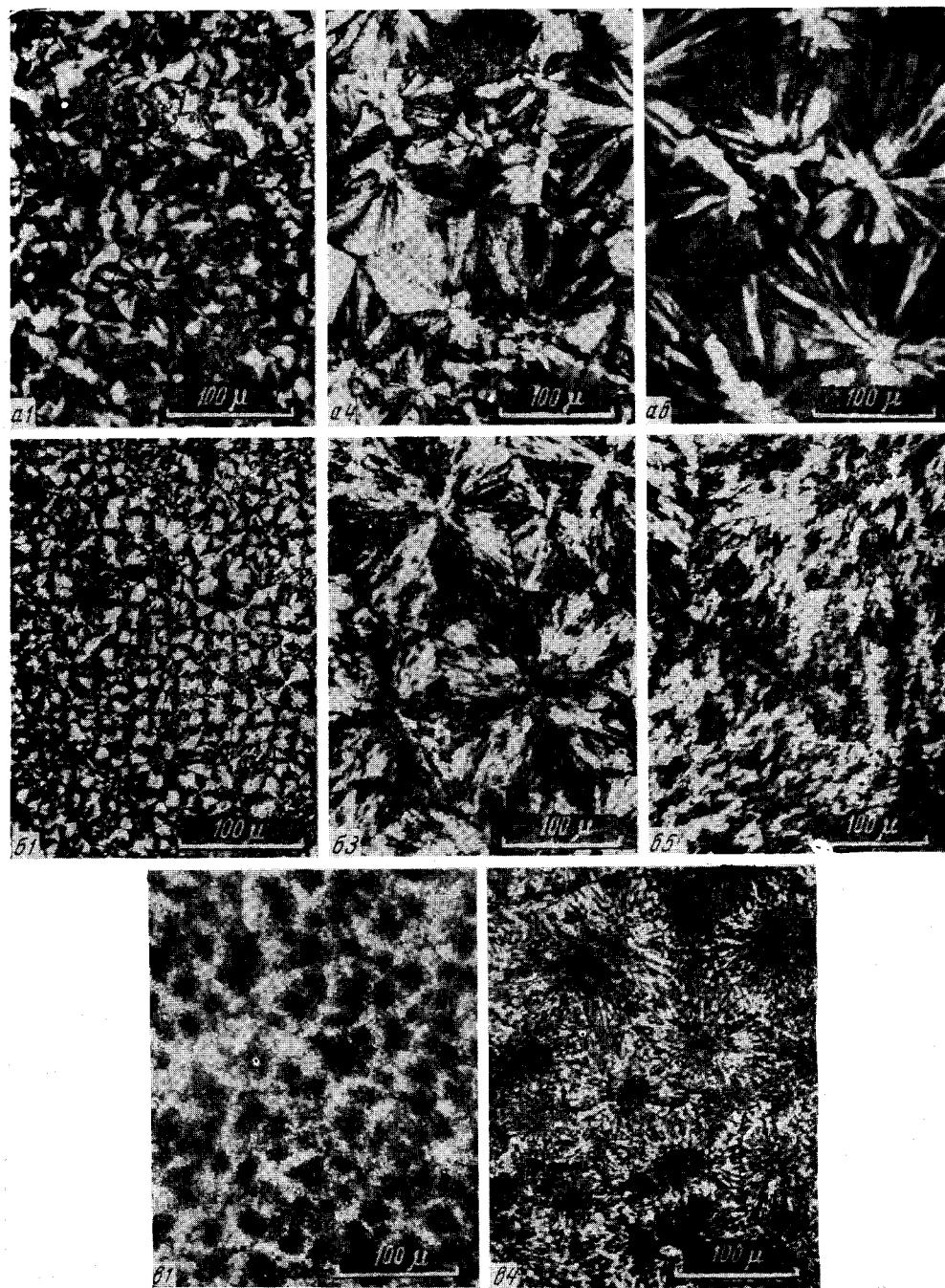


Рис. 1. Микрофотографии пленок ПС (а), ПП (б) и ПФ (в). Номера фотографий соответствуют номерам образцов таблицы

объема v , занятого сферолитами, то σ можно представить как

$$\sigma \sim \pi d^2 \delta N + v(1 - K). \quad (1)$$

Поскольку $\pi d^3 / 6 \cdot N = Kv$, то $N = 6Kv / \pi d^3$, где N — число сферолитов в 1 см^3 , δ — толщина поверхностного слоя сферолита. Тогда формулу (1) можно представить в виде:

$$\sigma \sim A / d + B, \quad (2)$$

где A и B — константы, величина которых определяется размерами образца и сплошностью его структуры: $A = 6Kv\delta$, $B = v(1 - K)$.

При оценке размера сферолита d необходимо сравнивать его с толщиной образца h . Для образцов с мелкосферолитной структурой $d \leq h$.

Согласно (2), для мелкосферолитных образцов уменьшение электропроводности с ростом диаметра сферолита на участке I, рис. 3, σ может иметь место, когда значение δ возрастает медленнее, чем d . Для крупных сферолитов рост σ на участке II, рис. 3, σ , с этой точки зрения, есть следствие преобладающего увеличения δ по сравнению с d в первом члене выражения (2).

Отметим, что изложенные соображения имеют лишь качественный характер. Прежде всего, дополнительно следует учитывать возможность переноса заряда через сферолит, поскольку результаты исследований структуры кристаллических полимеров указывают на поликристаллическое строение сферолитов и связанную с этим неоднородность их структуры.

Выводы

1. Изучена зависимость электропроводности от диаметра сферолитов (d) в интервале температур $80-120^\circ$ для изотактического полипропилена, изотактического полистирола и полиформальдегида.

2. По мере увеличения d сферолитов электропроводность уменьшается, проходя через минимум при значениях d , близких к толщине пленки, а при больших диаметрах становится практически постоянной.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **150**, 331, 1963.
- Т. М. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
- L. Danusso, G. Magaglio, J. Polymer Sci., **24**, 161, 1957.
- В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1132, 1964.
- В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, **139**, 874, 1961.
- L. E. Amborski, J. Polymer Sci., **62**, 331, 1962.
- Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Высокомолек. соед., **6**, 137, 1964.
- Н. Такако, Symposium of Polymer Osaka, oct. 1958.
- J. Grant, J. M. Ward, Polymer, **6**, 223, 1965.
- K. Arisana, K. Tsuge, J. Wada, J. Appl. Phys., Japan, **4**, 138, 1965.

THE EFFECT OF SPHERULITES DIMENTIONS ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMERS

V. A. Kargin, N. G. Podosenova, G. P. Andrianova,
B. I. Sazhin

Summary

The dependence of electrical conductivity of isotactic polypropylene, isotactic polystyrene and polyformaldehyde on spherulites diameter was studied. It was shown that the conductivity decreases passing through a minimum with spherulites diameter increase. The minimum was corresponded to diameters values close to the thickness of the film. At higher diameters the conductivity becomes practically constant.