

ЛИТЕРАТУРА

1. N. A. Plate, V. P. Shibaev, Macromolec. Rev., 8, 117, 1974.
 2. B. E. Эскин, А. И. Кипнер, Высокомолек. соед., A16, 1862, 1974.
 3. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
 4. В. Н. Цветков, Б. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
 5. B. E. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, гл. 4.
 6. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
 7. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 151, 1963.
-

УДК 541.64 : 537.311

О ВЛИЯНИИ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Э. Г. Ильина, Л. С. Корецкая, В. Ф. Степанов

В работе [1] было высказано предположение о природе аномальной зависимости электропроводности полимерных мембран, контактирующих с раствором электролита (при условии наложения постоянного электрического поля). Эта аномалия выражается в периодическом возникновении «выбросов» на кривой зависимости тока, текущего через образец, от времени. Предположено, что появление «выбросов» связано с наличием в пленке сквозных микродефектов.

В настоящей работе излагаются результаты исследования влияния микродефектов (микротрещин) на электропроводность полимерных мембран в процессе диффузии жидкой среды.

Исследовали пленки толщиной 180—200 мкм из ПЭ высокой плотности, полученные из расплава в герметично закрытом термостате, снабженном специальным прижимным устройством, обеспечивающим заданную толщину опытных образцов. Пленки формовали при 260° с последующим охлаждением со скоростью 2—3 град/мин. Условия получения пленок обеспечивали формирование структурнооднородных образцов.

Эксперименты по регистрации тока, текущего через пленку, проводили согласно методике [1] в 0,1 н. растворе HCl. Напряжение на электродах поддерживалось постоянным и составляло 100 в. Выбор величины напряжения основывался на том, что вероятность появления «выбросов» тока (через пленки указанной толщины) в этом случае была близка к единице.

Известно [2], что облучение полимера УФ-светом сопровождается одновременно протекающими процессами окисления, сшивания и деструкции макромолекул, которые приводят к появлению суб- и микротрещин, т. е. изменяется дефектность полимера. С этой целью пленки облучали в установке ОН-7 (лампа ПРК-2, 30°, расстояние от источника излучения до образца 30 см). Для получения дополнительных данных некоторые эксперименты проводили на пленках, облученных при 80°. Через временные интервалы, равные 1 часу, производили замеры тока. Дефектность пленок контролировали оптическим методом в микроскопе МИН-8 при увеличениях 70—350.

В процессе проведения экспериментов было выяснено, что электропроводность необлученных пленок, обусловленная активированной диффузией ионов электролита в мембрану, минимальна, и ток через полимер приборами не регистрируется в течение длительного времени. Оптические наблюдения при вышеуказанных увеличениях показали отсутствие микродефектов в образцах. Облучение пленок в течение времени, равного 14—16 час., не приводит к увеличению электропроводности полимера; величина тока, текущего через пленку, по-прежнему остается вне пределов чувствительности приборов. Очевидно, при начальных дозах облуче-

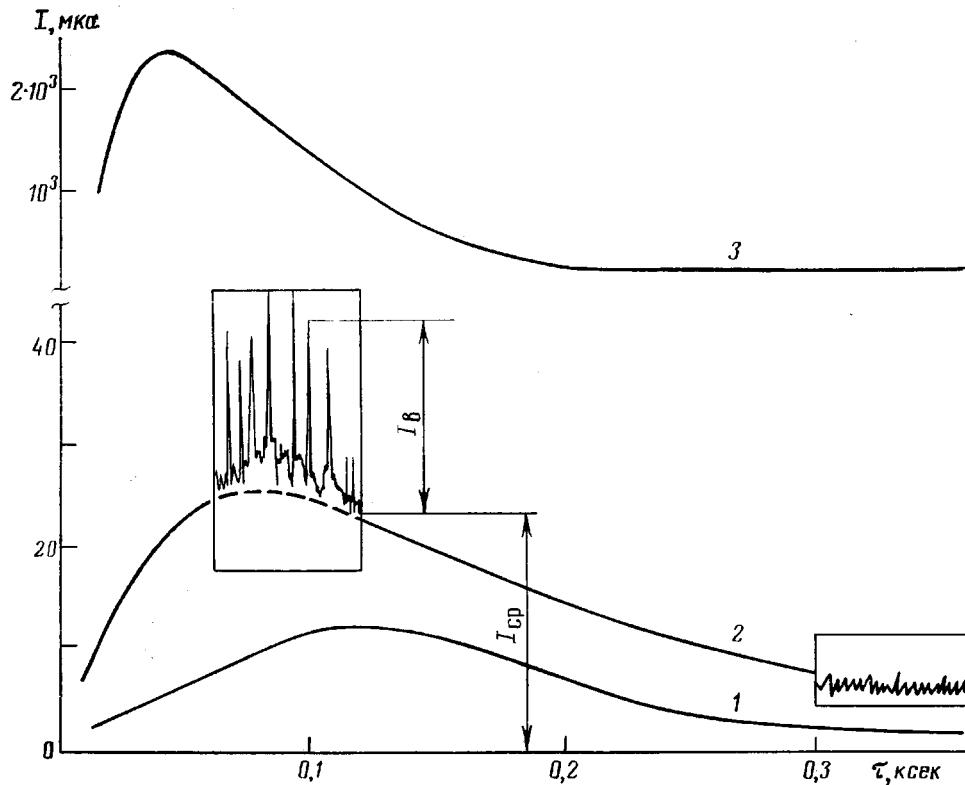


Рис.1. Зависимость величины тока, текущего через полимерную пленку, от времени после облучения в течение 19 (1), 21 (2) и 33 час. (3)

ния размеров образующихся субмикротрещин менее той критической величины, которая существенно влияет на процесс переноса ионов электролита через полимерную мембрану.

При увеличении времени облучения, начиная с 17—19 час., наблюдается возрастание электропроводности полимера. Величина тока I_{cp} для облученных пленок плавно повышается с момента подачи напряжения, достигает максимума в некоторый момент времени τ_0 , после чего спадает. Аналогичным образом ведет себя амплитуда I_b «выбросов» тока. В качестве иллюстрации ниже представлены результаты эксперимента для пленок с различной дозой облучения. У пленок, облученных в течение 19 час., максимальная величина тока I_{cp} ($\tau_0 = 0,12$ ксек), составляла 5—45 мка (здесь и ниже указание интервала означает варьирование измеряемой величины для всей группы исследованных пленок) (рис. 1, кривая 1); амплитуда I_b находилась в пределах 10—30 мка. После 21 часа облучения повышение тока I_{cp} до 20—60 мка наблюдается при $\tau_0 = 0,08$ ксек, а амплитуда «выбросов» составляет 15—50 мка (рис. 1, кривая 2).

Дополнительная доза облучения в течение 12 час. (общая доза 33 часа) приводит к возрастанию максимальной величины тока I_{cp} через 0,04 ксек до 1500—3500 мка (рис. 1, кривая 3); амплитуда «выбросов» достигает 100—1000 мка.

Как видно из приведенных выше данных, амплитуды I_{cp} и I_b , измеренные через время τ_0 после подачи напряжения, увеличиваются с возрастанием времени облучения; величина τ_0 при этом уменьшается. С повышением температуры облучения (80°) время достижения максимума тока I_{cp} сокращается, по-видимому, вследствие инициирования процессов термодеструкции макромолекул и ускорения образования микродефектов.

Оптические исследования подтвердили факт изменения дефектности пленок в процессе УФ-старения: размер и число появляющихся микротрещин увеличиваются пропорционально дозе облучения. Изучение в поляризованном свете поверхности пленок, облученных в течение 19 час., позволило обнаружить появление одиночных микротрещин, которые и явились причиной повышения концентрации диффундирующих ионов электролита. После 21 часа облучения на поверхности пленок отмечено возрастание числа и размера микротрещин (рис. 2, а). Подобные микротрещины, по-видимому, приводят к уменьшению эффективной толщины пленки в локальных областях, что эквивалентно увеличению эффективной величины напряженности электрического поля. На поверхности пленок, облученных 33 часа, появляется густая сеть микротрещин (рис. 2, б); величины $I_{ср}$ и I_b в момент времени τ_0 для этих пленок возрастают значительно. Таким образом, наблюдается корреляция между аномальным характером электропроводности и наличием локальных дефектов в исследуемом образце (рис. 2 см. вклейку).

Можно было ожидать, что с течением времени изменение значения тока $I_{ср}$ будет иметь вид восходящей кривой с насыщением вследствие установления стационарного состояния диффузионных процессов [3]. Однако обращает на себя внимание факт снижения величины тока $I_{ср}$ после достижения максимального значения по прошествии некоторого времени. Проведенные нами расчеты показали, что изменение концентрации электролита в результате протекающих процессов электролиза незначительно (0,1—3% от исходной) и, следовательно, не может служить причиной снижения тока.

Наблюдаемое явление, по-видимому, можно объяснить формированием объемного заряда в полимерной мемbrane [4]. Очевидно, процесс накопления объемного заряда интенсифицируется увеличением концентрации локальных дефектов в полимере, представляющих собой ловушки [5], захватывающие носители зарядов [6]. В то время, как при $\tau \sim \tau_0$ на кривой кинетической зависимости тока наблюдаются значительные «выбросы», при временах, намного больших τ_0 , амплитуда «выбросов» резко уменьшается. Последнее указывает на своеобразное «самозалечивание» микродефектов при наложении электрического поля на полимерную пленку.

При увеличении концентрации микротрещин значение тока $I_{ср}$ возрастает, в то время как амплитуда I_b «выбросов» в области максимума, начиная с 30 час. облучения, нарастает гораздо медленнее. Последнее, видимо, связано со «стеканием» зарядов с поверхностей полимерной пленки вследствие увеличения количества сквозных микродефектов, с уменьшением электростатических сил отталкивания створок микротрещин за счет возрастания расстояния между ними и со снижением в результате этого расклинивающего действия адсорбированных частиц электролита. В этом случае проникновение ионов электролита через сквозные микродефекты превалирует над диффузионным переносом активационной природы.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что аномальный характер электропроводности полимерных мембран, контактирующих с раствором электролита при наложении постоянного электрического поля, связан с наличием микродефектов. Полученный результат подтверждает предположение, высказанное в работе [1].

Институт механики металлокомпозитных систем АН БССР

Поступила в редакцию
22 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Ильина, Л. С. Корецкая, В. Ф. Степанов, Р. Г. Нинчук, Докл. АН БССР, 18, 1084, 1974.
2. Ю. А. Ершов, С. И. Кузина, М. Б. Нейман, Успехи химии, 38, 289, 1969.
3. О. Ф. Шленский, Н. Н. Ходанская, В. В. Лаврентьев, Пласт. массы, 1966, № 5, 52.
4. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Наука», 1970, стр. 376.
5. W. L. McGubbin, Trans. Faraday Soc., 58, 2307, 1962.
6. A. Rose, Phys. Rev., 97, 1538, 1955.

К статье Э. Г. Ильинской и др., к стр. 582

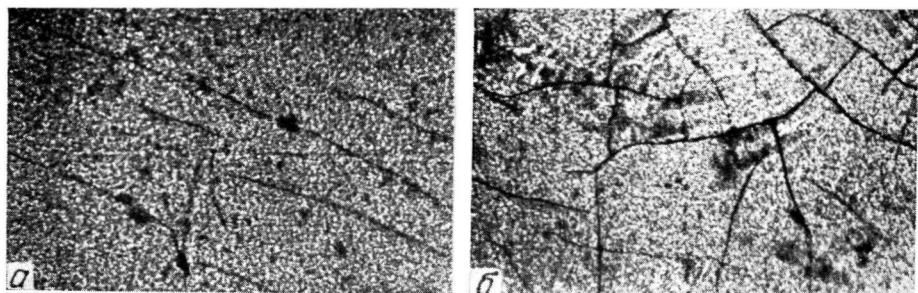


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок из ПЭ после 21 (а) и 33 час. облучения (б)

К статье А. А. Тагер и др., к стр. 592

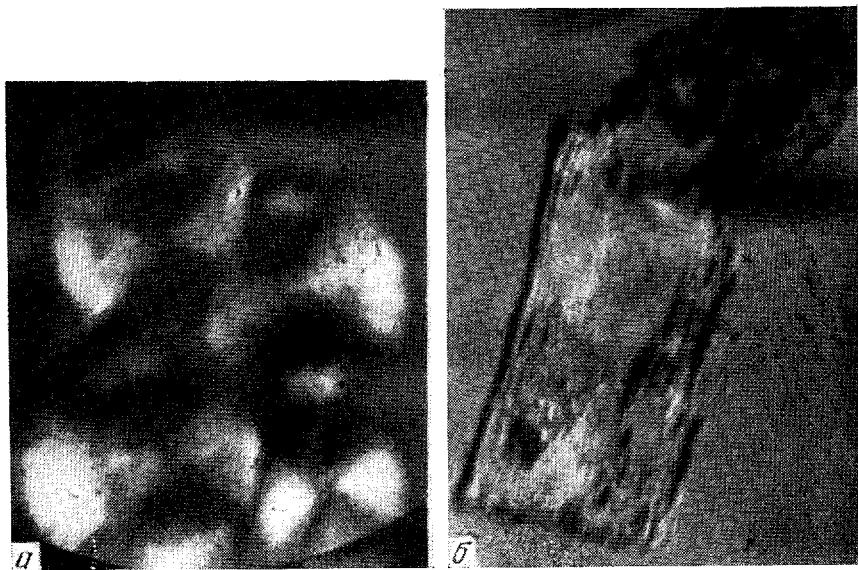


Рис. 3. Микрофотографии структур, образующихся из раствора ПП в ХБ ($c = 4 \text{ г/дл}$) при скорости охлаждения 120 (а) и 1 град/час (б) ($\times 2600$)