

Исследование зависимости числа полимерных частиц от средней скорости полимеризации \bar{w} в присутствии ПАВ показало, что в системе наблюдаются те же закономерности, что и в отсутствие ПАВ, но концентрация полимерных частиц при этом возрастает (рис. 2).

Наблюдающиеся при небольших степенях конверсии морфологические изменения блочного ПВХ в присутствии ПАВ (уменьшение их размера) проявляются при больших превращениях мономера в полимер в увеличении компактности упаковки глобуллярных образований и в уменьшении пористости ПВХ (прозрачная часть блока в присутствии ПАВ значительно больше, чем без ПАВ).

Поступила в редакцию
7 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. М. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2575, 1968.
2. З. С. Захарова, Е. П. Шварев, Д. Н. Борт, С. А. Никитина, Высокомолек. соед., A18, 1334, 1976.

УДК 541.64 : 537.311

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С.

Известные данные о влиянии на электропроводность полимеров температуры и величины приложенного электрического поля получены с применением сильных полей напряженности 10^2 – 10^8 в/см [1, 2]. В литературе отсутствуют сведения об электропроводности полимеров в слабых полях, хотя можно предположить, что именно в этом случае меньше всего проявляются вторичные эффекты, обусловленные воздействием внешнего электрического поля. Цель настоящей работы — исследование электропроводности термоластов при напряженности электрического поля $E \approx 1$ – 10^2 в/см.

Объектом исследования служили полимерные пленки и пластины толщиной 20–4500 мкм, помещенные между электродами из медной, алюминиевой и свинцовой фольги. В экспериментах использовали следующие полимерные материалы: ПЭ высокой плотности, ГОСТ 16338-70; поливинилбутирад (ПВБ), ГОСТ 9439-60; поливиниловый спирт (ПВС), ГОСТ 10779-64; центапласт (ППЛ) марки А, ТУ 6-05-1422-71; поликарбонат (ПК), ТУ П-7-66; ПЭТФ, МРТУ 6-11-30-65; ПММА, ГОСТ 10667-63; полиамид П-6 (ПА), ВТУ П225-63; этилцеллюлозу (ЭЦ), МРТУ 6-05-1028-66. Подготовленные образцы нагревали в вакууме со скоростью 4 град/мин, замыкая электроды на микроамперметр М-95.

Эксперименты показали, что при нагревании металлополимерных образцов с электродами из разнородных металлов во внешней цепи появляется ток, величина и направление которого определяются разностью стандартных электродных потенциалов ΔU металлов, из которых выполнены электроды [3]. Для исследованных пар металлов величины ΔU составляют: Cu-Al-2, Pb-Al-1,53, Cu-Pb-0,4 в [4]. Электропроводность полимеров рассчитывали по формуле

$$\gamma = i h / S \Delta U,$$

где i — ток, возникающий во внешней цепи при замыкании электродов на измерительный прибор, h — толщина полимерной прослойки, $S=1,93 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ — площадь поверхности образца.

На рис. 1 приведены температурные зависимости электропроводности полимеров для случая $\Delta U=2e$, что при толщине полимерных пленок 600 $\mu\text{м}$ соответствует напряженности поля $E \approx 33 \text{ в/см}$. Эти результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе температурными зависимостями $\gamma=f(1/T)$, рассчитанными по остаточной электропроводности [5].

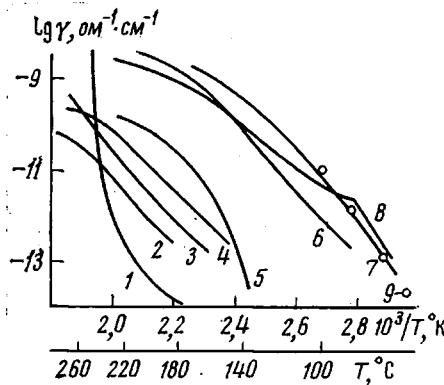


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности полимерных пленок, находящихся между алюминиевым и медным электродами:

1 — ПЭТФ; 2 — ПЭ; 3 — ПК; 4 — ПММА;
5 — ЭЦ; 6 — ППЛ; 7 — ПВБ; 8 — ПА и 9 —
ПВБ [5]; толщина пленок $600 \pm 10 \mu\text{м}$

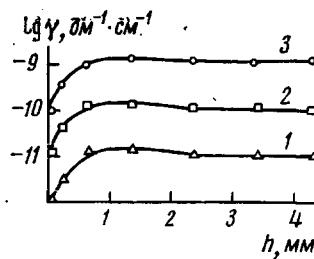


Рис. 2. Зависимость электропроводности ПВБ от толщины пленок при 110 (1), 140 (2) и 180° (3) (электроды Cu-Al)

Проведенные эксперименты показали, что электропроводность полимерных прослоек толщиной более 600 $\mu\text{м}$ не зависит от сочетания разнородных металлов, образующих пару электродов. Следовательно, в указанных условиях измеряли истинную электропроводность полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Диапазон толщин (600—4500 $\mu\text{м}$) и напряжений (0,4—2 в), в котором электропроводность остается неизменной, соответствует напряженности электрического поля $E < 33 \text{ в/см}$.

На рис. 2 показано, что уменьшение толщины полимерных прослоек, начиная с 600 $\mu\text{м}$, сопровождается снижением электропроводности. Аналогичный характер зависимости $\gamma=f(h)$ наблюдается для каждой пары исследованных электродов. Это значит, что при толщинах, соответствующих напряженности поля в образцах $E > 35-50 \text{ в/см}$, для полимерных прослоек характерна неомическая вольт-амперная характеристика. Учитывая невысокую напряженность электрического поля, используемого в экспериментах, логично предположить, что причиной неомической электропроводности является влияние примесей в полимерах и загрязнений поверхности образцов. Возможность диссоциации слабосвязанных ионных пар электролитических примесей под действием поля, когда в полимерных материалах имеет место явление, аналогичное эффекту Вина в растворах электролитов [6], не подтвердилась. Расчеты показывают, что существенное изменение электропроводности исследованных полимеров происходит лишь при $E > 10^5 \text{ в/см}$. В работе [7] высказывалось мнение, что наличие электролитических примесей на поверхности исследуемых образцов может приводить к возникновению ЭДС-поляризации и ионных инжекционных токов, которые вызывают отклонение вольтамперных характеристик полимерных пленок от закона Ома. По-видимому, полученные результаты обусловлены влиянием контактных сопротивлений, которые становятся соизмеримыми с

величинами сопротивления полимерных прослоек при толщинах, меньших критической.

Таким образом, электропроводность полимеров в высокоэластическом состоянии можно измерять без применения внешнего электрического поля с помощью электродов из разнородных металлов. Приведенные данные позволяют сделать заключение, что существует критическая толщина полимерных прослоек, при превышении которой измеряется истинная электропроводность полимеров.

Институт механики металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию
11 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965.
2. Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, М. П. Эйдельмант, С. Н. Койков, О. С. Романовская, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
3. В. А. Белый, В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук, Высокомолек. соед., Б18, 575, 1976.
4. Г. Улиз, Коррозия металлов, «Металлургия», 1968, стр. 36.
5. Н. И. Шишкин, М. П. Вершинина, Физика твердого тела, 1, 799, 1959.
6. В. В. Скорчеллети, Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, 1963, стр. 132.
7. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Скурихина, Высокомолек. соед., А12, 2728, 1970.

УДК 541.64 : 539.199

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ И ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА КВАЗИЗОЛИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Вольф Л. А., Кириленко Ю. К., Безпрозванных А. В.

Работы последних лет по синтезу полимеров с системой сопряженных связей открыли научные перспективы для создания материалов, обладающих особыми свойствами. Наряду с синтезом полиенов методами статистической полимеризации и поликонденсации для получения такого рода соединений можно использовать методы полимераналогичных превращений: дегидратацию, дегидрогалогенирование, декарбоксилирование соответствующих полимеров, сопровождающихся внутримолекулярным отщеплением низкомолекулярных продуктов [1, 2].

Как оказалось, на процесс дегидратации обычного (атактического) ПВС в виде волокон существенное влияние оказывает воздействие вынужденных напряжений (возникающих при термической обработке волокон в фиксированном состоянии или при их термопластификационной вытяжке), сопровождающееся изменением конформации поворотных изомеров.

Из приведенных на рис. 1 данных, полученных для поливинилспиртового волокна, дегидратированного в атмосфере азота в присутствии бисульфата калия, видно, что степень дегидратации волокна при прочих одинаковых условиях обработки определяется величиной натяжения образцов.

Степень дегидратации имеет минимальные значения при прогреве волокна в свободном состоянии и увеличивается в случае обработки жестко закрепленных образцов, причем она существенно возрастает с увеличением степени их вытягивания.