

3. F. P. Dousek, J. Jansta, *Electrochim. acta*, **20**, 1, 1975.
4. D. J. Ingram, *Nature*, **174**, 797, 1975.
5. Н. Н. Тихомирова, М. И. Маркин, И. В. Николаев, В. В. Воеводский, Проблемы кинетики и катализа, **10**, 426, 1960.
6. S. Toyoda, S. Sugawara, H. Houda, *Nenryo Kyokaishi*, **45**, 876, 1966.
7. Д. А. Кичигин, Сб. Парамагнитный резонанс, Казанский университет, 1960, стр. 42.
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962.

УДК 541.64:537:226

О МЕХАНИЗМЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИАЦЕНХИНОНОВ

*Афанасьев Р. В., Афанасьев Н. В., Ермакова Т. Г.,
Лопырев В. А.*

Выяснение механизма диэлектрической поляризации органических полимеров с сопряженными связями представляет интерес в связи с проблемой внутримолекулярного переноса заряда, имеющей значение для понимания ряда биологических явлений и создания физической основы для разработки методов синтеза полимеров с заданными электрофизическими свойствами. Г. Поль [1] предполагал, что обнаруженная им дисперсия диэлектрической проницаемости полиаценхинонов в диапазоне частот электрического поля 300 гц – 100 кгц связана с электропроводностью молекул («механизм Максвелла – Вагнера на молекулярном уровне»). Конкурирующим механизмом является междуслойная поляризация (механизм Максвелла – Вагнера), которая может проявляться в диэлектрическом спектре вследствие заметной проводимости и зернистой структуры образцов, приготовляемых прессованием порошка по причине нерастворимости полиаценхинонов. Для выяснения механизма поляризации необходимы дополнительные исследования.

Для исследования был выбран полиаценхинон 76ЕНЕ, синтезированный некоторыми из авторов по методике, описанной в [1]. Образцы приготавливали прессованием в вакууме при давлении $8 \cdot 10^3$ кГ/см² и температуре 20°. Размеры частиц порошка полимера перед прессованием конгломерировали с помощью оптического микроскопа и методом ситового анализа. Толщина образцов составляла 0,2–0,8 мм. Конструкция измерительной ячейки позволяла производить измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в вакууме с помощью приборов МЛЕ-1, Е9-3, Е9-4 и Е9-5А в диапазоне частот $400 - 1 \cdot 10^8$ гц. При больших значениях угла потерь параллельно образцу подключали слюдянный конденсатор и по измеренным характеристикам системы вычисляли емкость и угол потерь образца. Погрешность приборов определяли с помощью образцовых емкостей и безреактивных резисторов типа МЛТ, при необходимости в результаты измерений вводили поправки. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь мы оценивали в 10%.

Как видно из рис. 1 (кривая 1), статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0 исследованного полимера достигает 1100 в согласии с [1]. При уменьшении размера частиц порошка полимера перед прессованием образца ϵ_0 уменьшается без существенного изменения времени диэлектрической релаксации (кривые 1, 2), как и при понижении температуры (кривые 2–6). Такое изменение диэлектрического спектра не характерно для междуслойной поляризации, но оно может объясняться особенностями полимерного полупроводника, к которым относятся предполагаемое наличие проводящих молекулярных цепей [2], не учитываемое в классической теории междуслойной поляризации, и высокая концентрация проводящих частиц порошка в прессованной таблетке, при которой выводы

теории могут уже не согласоваться с опытом. Причиной наблюдаемого явления может быть и неизвестная глубина проникновения внешнего электрического поля в проводящие частицы, зависящая от концентрации электронов проводимости, которая может изменяться с температурой.

Поэтому представляет интерес исследование диэлектрических спектров смеси порошка полимера с диэлектриком при достаточно малой концентрации полимера, что обеспечивает также изоляцию проводящих частиц. В этом случае в частотной зависимости коэффициента потерь наблюдаются два максимума (рис. 2, кривая 1). При охлаждении образца частота одного из них уменьшается, а другого — существенно не изменяется

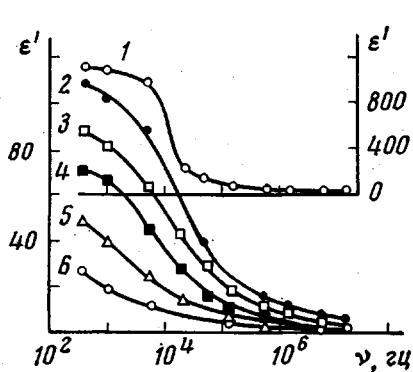


Рис. 1

Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости полиаценина 76ЕНЕ:
1 — для образца, спрессованного из естественного порошка полимера (размер частиц порядка 100 мкм) при температуре 25°; 2 — для образца, спрессованного из порошка, растертого между стеклянными пластинами (размер зерен 1,5 мкм), при температуре 25°; 3 — то же при -20°; 4 — то же при -70°; 5 — то же при -104°; 6 — при -130°.

Напряженность электрического поля 60 в/см

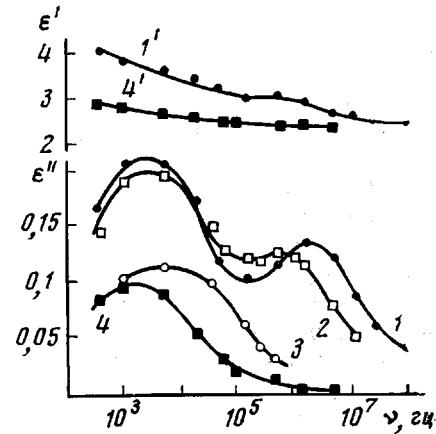


Рис. 2

Рис. 2. Изменение с температурой диэлектрического спектра смеси порошка полиаценина 76ЕНЕ (размер зерен 1,5 мкм) с парафином, содержащей 10% полимера:
1 — коэффициент потерь ϵ'' , 1' — диэлектрическая проницаемость ϵ' при температуре 25°; 2 — ϵ'' при -20°, 3 — ϵ'' при -140°, 4, 4' — ϵ'' и ϵ' при -160° соответственно

(кривые 1 и 2). Естественно предположить, что высокочастотный максимум объясняется междуслойной поляризацией, поскольку его частота определяется удельной проводимостью полимера: при уменьшении проводимости прессованной таблетки от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (что было достигнуто уменьшением времени синтеза полимера от 24 до 5 час.) частота понижается от $2 \cdot 10^6$ до $2,5 \cdot 10^5$ Гц.

Отсюда следует, что низкочастотный максимум (рис. 2) не связан с междуслойной поляризацией. Сравнение его характеристик с результатами, полученными для прессованного образца (рис. 1), позволяет сделать вывод, что в обоих случаях наблюдался один и тот же механизм поляризации. Одновременное наблюдение конкурирующих механизмов (рис. 2) оказалось возможным, вероятно, вследствие достаточно большого значения дебаевой длины экранирования [3] и прозрачности для внешнего электрического поля некоторой части объема зерна полимера. Тот факт, что в прессованном образце междуслойная поляризация не наблюдается, позволяет заключить, что зерна в нем достаточно хорошо контактируют между собой.

Естественно предположить, что поляризация полиаценинов связана с переносом электронов, поскольку, по данным [4], сквозная проводи-

мость образца, приводящая к междуслойной поляризации изолированных зерен, является дырочной. Это согласуется с приведенным в [5] объяснением дырочной проводимости полимеров с сопряженными связями захватом электронов поверхностными состояниями. Следовательно, есть основание предполагать, что поляризация полиаценинонов определяется переходами электронов между состояниями их локализации на поверхностях, ограничивающих хорошо проводящие области.

Это предположение позволяет понять известные нам факты. Слабая зависимость времени диэлектрической релаксации от температуры объясняется, вероятно, существенной ролью туннельного эффекта (возможно, с участием фононов) в процессе электронного перехода, продолжительность которого, естественно, не зависит от концентрации электронов проводимости и тем самым от температуры в соответствии с рис. 1, в отличие от междуслойной поляризации. Если бы электроны проводимости не локализовались на поверхности зерен, в диэлектрическом спектре смеси полимера с парафином наблюдался бы только один максимум коэффициента потерь, связанный с междуслойной поляризацией, определяемой смешанной (электронно-дырочной) проводимостью.

Уменьшение диэлектрической проницаемости полиаценинона при охлаждении образца (рис. 1) можно качественно объяснить уменьшением концентрации электронов проводимости.

Уменьшение статической диэлектрической проницаемости полиаценинона при измельчении порошка может быть вызвано уменьшением длины электронных переходов, если при этом изменяются размеры проводящих областей, не содержащих внутренних поверхностей, которые могли бы захватывать электроны.

Для количественного объяснения частоты v_m высокочастотного максимума (рис. 2, кривая 1) можно воспользоваться формулой Лоренца — Лорентца [6], известной из теории междуслойной поляризации

$$v_m = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0} \left[\epsilon_1 - \epsilon_2 + \frac{\epsilon_2}{(1-v)N} \right]^{-1} \quad (1)$$

Здесь $\epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ } \Phi/\text{м}$, v — объемная концентрация полимера в смеси с парафином, принятая равной 0,085 при весовой концентрации 0,1 и плотности прессованного образца полимера $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$, N — коэффициент деполяризации, равный $1/3$ для сферической формы проводящих частиц, ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости соответственно полимера и парафина и σ — удельная проводимость частиц полимера, которую можно положить равной проводимости хорошо спрессованного образца, как уже отмечалось. В качестве ϵ_1 следует взять значение диэлектрической проницаемости прессованного образца при отсутствии электронных переходов, равное 4, как было найдено специальными измерениями на частотах поля 10^8 — 10^{10} Гц или при температуре -180° . Это объясняется тем, что время установления междуслойной поляризации определяется диэлектрической проницаемостью самого вещества, тогда как для зерна полимера в парафинах локализованные на его поверхности электроны только ослабляют внешнее электрическое поле. Удельная проводимость полимера, как было найдено многократными измерениями, равна $1 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ с точностью до 10 %. При этих данных формула (1) дает для частоты максимума значение $2 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ в согласии с опытом.

Для количественной проверки высказанных предположений о механизме диэлектрической поляризации полиаценинонов необходима разработка математической теории, что является специальной задачей, выходящей за рамки этой статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rosen, H. A. Pohl, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1135, 1966.
2. R. D. Hartman, H. A. Pohl, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1135, 1968.
3. П. С. Киреев, Физика полупроводников, «Высшая школа», 1975, стр. 457.
4. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 2085, 1962.
5. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», 1970, стр. 409.
6. А. В. Нетушил, Б. Я. Жуховичкий, В. Н. Кудин, Е. П. Парини, Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников, Госэнергоиздат, 1959, стр. 107.

УДК 541.64:539.3:532.78

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СДВИГА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИКАПРОАМИДА ИЗ РАСТВОРА

Малкин А. Я., Куличихин С. Г.

Кристаллизация линейных полимеров в условиях наложения внешнего напряжения существенным образом отличается от кристаллизации, происходящей в стационарных условиях, как по кинетике процесса, так и по морфологии получаемого продукта [1–3]. Особый интерес к этой проблеме связан с тем, что ориентация при кристаллизации приводит к образованию кристаллов с выпрямленными цепями, которые играют роль зародыша при эпитаксиальном росте ламелей, а полимеры, обладающие такой структурой, обнаруживают комплекс необычных и важных свойств. Тем не менее центральный вопрос о характере влияния скорости сдвига на кинетику кристаллизации остается дискуссионным. Действительно, обычно увеличение скорости сдвига ускоряет кристаллизацию, что объясняется повышением температуры плавления T_m и возрастанием степени переохлаждения [1, 4]. Но в работе [5] отмечалось, что при малых степенях переохлаждения возрастание скорости сдвига практически не влияет на скорость кристаллизации, а, возможно, даже уменьшает ее. Можно полагать, что неопределенность результатов связана с весьма узким кругом полимеров, вовлекаемых в такое исследование. Почти всегда речь идет о полиэтилене, полиоксиэтилене или полипропилене.

В этой связи при постановке настоящей работы был использован новый объект — поликапроамид (ПКА). Его кристаллизация из раствора при деформировании ранее не исследовалась. Переход к новому полимеру позволил наблюдать ранее не описанную зависимость интенсивности кристаллизации от скорости сдвига, которая, как оказалось, в действительности носит экстремальный характер.

В качестве объекта исследования был взят ПКА с удельной вязкостью 1%-ного раствора в H_2SO_4 , равной 2,14. Полимер был получен методом активированной анионной полимеризации с использованием в качестве катализатора Na и активатора — ацетилкапролактама. Опыты проводили с 30%-ным раствором ПКА в капролактаме. Измерения, выполненные оптическим методом, показали, что температура начала кристаллизации такого раствора составляет 155°.

Методика измерений состояла в следующем. Раствор помещали в ротационный вискозиметр «Реотест-2» (ГДР) с рабочим узлом цилиндр — цилиндр и выдерживали в течение 1 часа. Затем раствор за 3—5 мин. охлаждали до требуемой температуры, которую поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. При этой температуре осуществляли деформирование с постоянной скоростью сдвига $\dot{\gamma}$. О начале кристаллизации судили по моменту резкого возрастания напряжения сдвига, т. е. вязкости раствора. За характеристику кинетики процесса кристаллизации принимали t_k — продолжительность индукционного периода — от задания $\dot{\gamma}$ до начала кристаллизации. Эксперимент состоял в измерении зависимости t_k от температуры и скорости сдвига.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что увеличение $\dot{\gamma}$ до 50 $сек^{-1}$ приводит к снижению t_k .