

УДК 541.64 : 539.2 : 537.2

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Колесов С. Н.

Рассмотрение влияния надмолекулярной организации на некоторые физико-химические характеристики гибкоцепных (ПЭ высокой и низкой плотности, ПП) и жесткоцепного (ацетилцеллюлозы) полимеров показало, что полимерное тело имеет дискретное строение с различной плотностью молекулярной упаковки отдельных элементов структуры. Наиболее совершенную структуру и более плотную молекулярную упаковку имеют надмолекулярные структурные образования, размер которых можно изменять методом структурной модификации. Менее плотную упаковку макромолекул имеют области, расположенные между надмолекулярными структурными образованиями. С уменьшением размера таких образований плотность молекулярной упаковки в областях между ними возрастает, что приводит к существенному улучшению всего комплекса эксплуатационно-технических характеристик полимерных материалов.

Полимерные материалы с высокими эксплуатационно-техническими характеристиками можно получать, как известно, не только путем синтеза новых химических соединений, но также и методами структурной модификации уже известных и применяемых в промышленности пластмасс. Свойства полимеров, используемых в электроизоляционной технике, значительно улучшаются в результате уменьшения размеров надмолекулярных структурных образований или перевода их в более простой тип [1, 2]. Уменьшая размер надмолекулярных образований (сферолитов, глобул), можно значительно повысить электрическую прочность $E_{\text{пр}}$, удельное объемное сопротивление ρ и снизить диэлектрические потери $\tg \delta$, воздухо- и влагопроницаемость. Улучшение комплекса эксплуатационно-технических характеристик полимеров происходит в данном случае в результате увеличения плотности молекулярной упаковки микрообъемов, находящихся между надмолекулярными структурными образованиями [2, 3]. Тип и размер надмолекулярных структурных образований полимера зависят от ряда факторов и в первую очередь от его молекулярно-структурных характеристик, введения активных наполнителей и режима термической обработки.

Цель данной работы заключается в исследовании плотности молекулярной упаковки отдельных элементов надмолекулярной структуры и влияния ее на электрические свойства полимерных материалов.

В работе рассмотрен ряд полимеров гибкоцепного строения (полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), ПП и жесткоцепного (ацетилцеллюлозы), подвергнутых действию структурной модификации.

Образцы для исследования готовили прессованием при температуре плавления; размеры образцов выдерживали примерно постоянными и соответственно равными $3 \cdot 10^{-2}$ (диаметр) и $(6-7) \cdot 10^{-5}$ м (толщина). Ошибка измерения толщины составляла не более 1,5%. Пробой образцов осуществляли одиночными стандартными импульсами в среде касторового масла. Диэлектрические потери измеряли на частоте 10^6 Гц. Измерение значений $E_{\text{пр}}$, ρ , $\tg \delta$ и плотности производили согласно методикам [3, 4]. Ошибка измерения пробивного напряжения составляла не более 5,5%, электропроводности – 20%, диэлектрических потерь – $5\% \pm 5 \cdot 10^{-5} \tg \delta$ и плотности – 0,7%.

Исследование зависимости электрической прочности ПЭ и ПП от размера сферолитов, который изменяли термообработкой, показало, что с увеличением усредненного диаметра сферолитов $E_{\text{пр}}$ образцов снижается до тех пор, пока он не становится примерно равным толщине испытуемых пленок [5].

Были измерены значения $E_{\text{пр}}$ сферолитов и межсферолитного пространства в зависимости от размера сферолитных образований. Пробой в этой серии опытов производили с помощью системы стальных игольчатых электродов с радиусом закругления игл $\sim 15 \text{ мкм}$, смонтированной на столике поляризационного микроскопа, что позволяло подводить электроды к выбранным микрообъемам образцов и фотографировать их до и после пробоя [6]. Исследования показали, что наивысшую электрическую прочность имеют сферолиты, $E_{\text{пр}}$ которых в несколько раз больше (у ПЭ в 2—5 раз), чем $E_{\text{пр}}$ межсферолитного пространства. При образовании канала

Таблица 1

Электрическая прочность сферолитов и межсферолитного пространства ПП в зависимости от усредненного диаметра сферолитов

Диаметр сферолитов, мкм	$E_{\text{пр}}$ сферолитов, $M\text{в/м}$	$E_{\text{пр}}$ межсферолитного пространства, $M\text{в/м}$	Плотность образцов, $\text{кг}/\text{м}^3$
5—10	—	730	917
20	—	660	917
50	—	450	—
100	—	340	917
200	730	230	917
250	730	200	—
350	730	165	917
500	730	155	912
650	730	150	917

разряда в сферолите образцы подвергаются значительным разрушениям. Пробой межсферолитного пространства сопровождается меньшими разрушениями образца, чем в случае пробоя сферолитов вследствие более выраженной пластической деформации [6]. Более низкие значения $E_{\text{пр}}$ межсферолитного пространства указывают на его менее совершенную структуру и более рыхлую молекулярную упаковку, поэтому каналы проводимости и каналы разряда образуются преимущественно в этих микрообъемах. Ухудшение электрических свойств межсферолитного пространства и, следовательно, образца в целом при увеличении размера сферолитов объясняется тем, что в межсферолитное пространство либо в межфибрillлярные участки сферолитов вытесняются примеси и фракции полимеров, не способные кристаллизоваться, разрыхляя структуру этих микрообъемов.

Размер самих сферолитов по-разному влияет на их электрическую прочность и на прочность межсферолитного пространства (табл. 1). С увеличением размера сферолитов электрическая прочность межсферолитного пространства вначале резко понижается, и далее в области больших размеров сферолитов, когда диаметр сферолитов становится приблизительно той же величины что и толщина испытуемых пленок, асимптотически приближается к постоянному значению, равному в случае ПП $\sim 150 M\text{в/м}$. Электрическая прочность сферолитов, не содержащих видимых в микроскоп дефектов, практически не зависит от их размера и равна $\sim 730 M\text{в/м}$. Следует отметить, что число дефектных сферолитов с увеличением их размера нелинейно возрастает, стремясь к постоянной величине. Измерить электрическую прочность сферолитов размером менее 100 мкм не представлялось возможным, так как радиус сферолитов становился соизмеримым

с радиусом закругления игольчатых электродов, с помощью которых производилось испытание на пробой, и канал разряда преимущественно образовывался в межсферолитном пространстве. При размере сферолитов менее 20 мкм вообще нельзя было с уверенностью определить место образования канала разряда. Получаемые в этом случае значения электрической прочности были нами отнесены к E_{pr} межсферолитного пространства, хотя канал разряда мог образовываться и в сферолите.

Эти результаты позволяют заключить, что электрическая прочность сферолитов, не содержащих видимых в микроскоп дефектов, практически не зависит от их размера и имеет высокие значения. Метод приближенного расчета, произведенный согласно работам [7, 8], показывает, что электрическая прочность сферолитных образований для случая однородного электростатического поля составляет $\sim(1,2-4,0)\cdot10^3$ Мв/м, а так как на величину электрической прочности сферолитов непосредственное влияние оказывает плотность молекулярной упаковки, то, следовательно, плотность сферолитов также мало зависит от их размера и имеет высокие значения. Плотность межсферолитного пространства с увеличением размера сферолитов понижается, иногда значительно, асимптотически приближаясь к постоянному значению. Плотность же образцов в целом не зависит от размера сферолитных образований.

В основе механизма электрического пробоя диэлектриков лежат электронные лавинообразные процессы, и величина электрической прочности непосредственно зависит от длины свободного пробега электронов. Понижение величины E_{pr} указывает на разрыхление структуры диэлектрика, поэтому в рассмотренных примерах плотность молекулярной упаковки микрообъемов, заключенных между надмолекулярными структурными образованиями, могла быть в несколько раз более низкой, чем плотность молекулярной упаковки самих надмолекулярных образований.

Эти результаты подтверждают представления о структуре полимеров и роли «проходных» цепей, развиваемые в работе [9], и согласуются с экспериментальными данными, указывающими на гетерогенность надмолекулярной структуры и дисперсность размера ее отдельных элементов [10].

Измерения удельной объемной проводимости γ и коэффициента проницаемости паров *n*-гексана D у образцов ПЭВП с разным размером сферолитной организации показали, что с увеличением размера сферолитов значения этих характеристик возрастают.

Диаметр сферолитов, мкм	5—10	15—20	30	50
$D \cdot 10^6$, $\text{с} / \text{см} \cdot \text{час} \cdot \text{мм}$ рт. ст.	218	230	—	290
$\gamma \cdot 10^4$, $\text{См}/\text{м}$	0,5	10	14	50

Из этих данных видно, что с увеличением размера сферолитов плотность молекулярной упаковки межсферолитного пространства понижается, в результате чего увеличивается коэффициент диффузии электрически заряженных частиц, т. е. возникают микрообъемы с повышенной проводимостью; электропроводность образца в целом возрастает.

Аналогичные результаты получены при исследовании атактического ПС, имевшего глобулярную структуру. И в этом случае с увеличением размера надмолекулярных образований (глобул) электрическая прочность полимера понижается (при увеличении размера глобул в 2—3 раза E_{pr} снижалось на 40—45 %).

Надмолекулярную организацию полимеров можно изменять не только методом термической обработки или вытяжкой, но также введением небольших количеств (до ~1 вес. %) специально подобранных веществ — легирующих добавок. Эффективность действия этих веществ зависит в первую очередь от их природы и размера диспергированных частиц. Например, введение в ПЭВП и ПЭНП метилового красного или перезина в количествах до 1 вес. % приводит к образованию однородной, устойчивой

во времени мелкосферолитной структуры; электрические свойства при этом значительно улучшаются, хотя вводимые наполнители имели заведомо более худшие диэлектрические характеристики (табл. 2).

Церезин при малых его добавках в ПЭ создает дополнительные центры структурообразования. Надмолекулярная структура ПЭ с содержанием церезина до 1 вес.% становится более однородной, размер сферолитов уменьшается в несколько раз, электрическая прочность и удельное объем-

Таблица 2
Электрические свойства ПЭ низкой плотности и церезина

Материал	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	$E_{\text{пр}},$ $\text{Мв}/\text{м}$	$\rho \cdot 10^{-14},$ $\text{ом}/\text{м}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
ПЭНП	915	230	1,0	6,5
Церезин	896	15	$1,0 \cdot 10^2$	18,0
ПЭНП с церези- ном (1 вес.%)	916	450	12	3,5

Таблица 3
Некоторые физико-химические характеристики ПЭВП (ММР=1,04–1,1)
в зависимости от молекулярной массы

$M \cdot 10^3$	$E_{\text{пр}},$ $\text{Мв}/\text{м}$	$\rho \cdot 10^{-14},$ $\text{ом}/\text{м}$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	Степень раз- ветвленности $\text{CH}_3/1000 \text{ С}$	Диаметр сфероли- тов, $\mu\text{м}$	Плот- ность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Степень кри- сталличности (из рентгено- грамм), %
3	230	2,0	10,0	0,90	45–60	983,0	92,5
26	380	6,5	4,5	3,92	20–30	—	83,4
60	430	10,0	3,0	5,63	13–20	958,5	—
148	460	18,0	2,2	7,10	10–12	951,5	78,0
612	490	25,0	1,5	8,50	5–7	937,0	76,0

ное сопротивление возрастают, диэлектрические потери уменьшаются. Эти изменения указывают на то, что у легированных образцов ПЭ плотность молекулярной упаковки межсферолитного пространства возрастает, коэффициент диффузии и длина свободного пробега электронов уменьшаются, поэтому $E_{\text{пр}}$ и ρ увеличиваются. При введении церезина в количествах более чем 1 вес.% он начинает играть роль поверхностно-активного вещества, размер сферолитов при этом возрастает, уменьшается число проходных цепей, снижается плотность молекулярной упаковки межсферолитного пространства, свойства образцов ПЭ заметно ухудшаются.

На надмолекулярную организацию полимера большое влияние оказывают его молекулярно-структурные характеристики: молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и степень разветвленности цепей [11–15]. С увеличением молекулярной массы электрическая прочность и удельное объемное сопротивление полимеров возрастают, диэлектрические потери и времена релаксации уменьшаются [13, 14].

Детальное изучение молекулярной и надмолекулярной структуры полимергомологов ПЭ высокой и низкой плотности показало, что с увеличением молекулярной массы степень разветвленности полимерных цепей возрастает, а кристалличность, плотность и размер сферолитных образований уменьшаются (табл. 3).

Эти результаты позволяют заключить, что в формировании сферолитов принимают участие полимерные цепи, имеющие минимальную степень разветвленности. Так как с увеличением молекулярной массы степень разветвленности растет, поэтому уменьшается размер сферолитов, уменьшается также степень кристалличности и плотность полимера. Макромо-

лекулы с высокой степенью разветвленности остаются в межсферолитном пространстве и тем самым обусловливают его рыхлую структуру с плотностью молекулярной упаковки меньшей, чем у сферолитов. Поэтому с увеличением размера сферолитов плотность межсферолитного пространства понижается, на что указывает уменьшение электрической прочности и удельного объемного сопротивления. Следовательно, хотя плотность низкомолекулярных образцов и выше, чем высокомолекулярных, однако плотность их межсферолитного пространства намного ниже, что ухудшает свойства низкомолекулярных образцов в целом.

Таблица 4
Некоторые физико-химические характеристики ацетилцеллюлозы
в зависимости от молекулярной массы

$M \cdot 10^3$	$B_{\text{пр.}}$, M^2/m	Плотность, $\text{кг}/m^3$	Коэффициент влагопроницаемости, $D \cdot 10^7$, $\text{г}/\text{см} \cdot \text{час} \cdot \text{мм}$ рт. ст.	Относительная оптическая плотность прокрашенных образцов
20	450	—	—	$8 \cdot 10^{-3}$
58	380	1375	600	—
98	345	1325	650	$5 \cdot 10^{-2}$
142	320	—	—	—
160	310	1180	700	$2,7 \cdot 10^{-1}$

У высокомолекулярных образцов между отдельными надмолекулярными структурами образуется большее число проходных цепей, поэтому плотность молекулярной упаковки микрообъемов, расположенных между надмолекулярными образованиями (плотность межсферолитного пространства) становится выше, хотя плотность образцов в целом понижается. Плотность межсферолитного пространства у высокомолекулярных образцов приближается к значению плотности молекулярной упаковки сферолитов.

Изучение влияния молекулярной массы на структуру и электрическую прочность жесткоцепного полимера на примере ацетилцеллюлозы показало иную картину [16]. У ацетилцеллюлозы с увеличением молекулярной массы возрастают паропроницаемость и степень прокрашиваемости, а плотность и электрическая прочность понижаются (табл. 4).

Эти результаты указывают на то, что с увеличением молекулярной массы ацетилцеллюлозы возрастающая протяженность макромолекул и их жесткость затрудняют релаксационные процессы и упаковку структурных единиц, в результате чего возрастает рыхлость полимерного тела, электрические свойства при этом ухудшаются. Изучение микрофотоснимков полимергомологов ацетилцеллюлозы показало наличие в них неоднородностей, представляющих собой либо микроскопические поры, либо надмолекулярные образования типа глобул, размеры которых в противоположность гибкоцепным полимерам, с увеличением молекулярной массы образцов возрастают.

Следовательно, у жесткоцепных полимеров с увеличением молекулярной массы в результате увеличения жесткости полимерных цепей рыхлость молекулярной упаковки полимерного тела возрастает и электрические свойства ухудшаются.

Приведенный выше материал указывает на дискретное строение полимерного тела с различной плотностью молекулярной упаковки отдельных элементов структуры. Наиболее совершенное строение и более плотную молекулярную упаковку имеют надмолекулярные образования, менее плотную — пространство между ними. С увеличением размера надмолекулярных структурных образований плотность молекулярной упаковки пространства между ними уменьшается до значений, в несколько раз бо-

лее низких, чем плотность молекулярной упаковки самих надмолекулярных образований. Эти изменения в структуре полимера и приводят к значительному ухудшению его электрической прочности, удельного объемного сопротивления, влагостойкости и многих других свойств. На величину надмолекулярных образований и их тип большое влияние оказывают термическая обработка, введение легирующих веществ, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, степень гибкости полимерных цепей и т. п. Изменяя надмолекулярную организацию в желаемом направлении, можно значительно улучшить весь комплекс эксплуатационно-технических характеристик полимерных диэлектриков. Следовательно, структурная модификация полимеров может явиться эффективным методом получения электроизоляционных материалов с заданными свойствами из известных и используемых в настоящее время многотоннажных полимерных продуктов.

Днепропетровский институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию
18 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. С. Н. Колесов, Структурная электрофизика полимерных диэлектриков, «Узбекистан», 1975.
3. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., Б10, 582, 1968.
4. С. Н. Колесов, Н. П. Балабан, И. А. Кильдеев, И. С. Колесов, Пласт. массы, 1974, № 5, 46.
5. С. Н. Колесов, Электричество, 1970, № 9, 84.
6. С. Н. Колесов, Л. Н. Херасков, Высокомолек. соед., Б12, 266, 1970.
7. П. Н. Миролюбов, М. В. Костенко, М. Л. Левинштейн, Н. Н. Тиходеев, Методы расчета электростатических полей, «Высшая школа», 1963.
8. J. H. Mason, Proc. Instn Electr. Engrs, C102, 254, 1955.
9. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А15, 1154, 1973.
10. Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., А17, 1825, 1975.
11. П. А. Ильченко, А. Н. Карасев, М. А. Мартынов, Высокомолек. соед., Б13, 30, 1971.
12. Р. А. Бальтенас, В. П. Попов, Я. Ю. Бальтенене, Сб. Полимерные материалы и их использование, Каунас, 1969, стр. 73.
13. С. Н. Колесов, Н. П. Балабан, Сб. Диэлектрические материалы, аппаратура и каналы электрической связи, Ташкентский политехнический институт, 1974, вып. 121, стр. 107.
14. С. Н. Колесов, А. А. Буният-заде, Н. П. Балабан, В. А. Путинцев, И. С. Колесов, Электричество, 1975, № 4, 89.
15. Н. П. Балабан, Кандидатская диссертация, Ташкент, НИИХТХЦ, 1979.
16. С. Н. Колесов, Н. П. Балабан, И. А. Кильдеев, И. С. Колесов, Высокомолек. соед., Б15, 888, 1973.

THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS

Kolesov S. N.

Summary

The effect of supermolecular organization on some physicochemical characteristics of elastic-chained high and low density polyethylenes and rigid-chained acetyl cellulose is considered. It is shown that a polymeric body has a discrete structure with different density of molecular package of separate elements of the structure. The most perfect structure and more compact package have supermolecular structural formations, the dimension of which can be varied using the method of structural modification. The less dense package of macromolecules corresponds to the regions between supermolecular structural formations. By decrease of the dimension of such formations, the density of molecular package increases in the region between them that leads to a considerable improvement of all complex of the performance characteristics of polymeric materials.