

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+15):539.199:537.311

СВЯЗЬ МЕЖДУ КИНЕТИЧЕСКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ
МАКРОМОЛЕКУЛ И РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ
НЕКОТОРЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Вайсберг С. Э.

Известно, что радиационная электропроводность σ_p полимерных материалов имеет степенной характер зависимости от мощности дозы излучения

$$\sigma_p = AI^\Delta, \quad (1)$$

где $0.5 \leq \Delta \leq 1.00$.

Было установлено, что величина коэффициента Δ чувствительна к надмолекулярной структуре кристаллизующихся полимеров, заметно изменяясь при отжиге, предварительном облучении и ориентации [1, 2]. В то же время увеличение кинетической подвижности макромолекул в кристаллизующихся полимерах, например в ПЭ [3], при переходе от стеклообразного состояния к высокоэластическому, практически не влияет на величину Δ . Представляло интерес выяснить, как будет реагировать σ_p аморфных полимеров на те внешние воздействия (отжиг, способ приготовления образца, температура и т. д.), которые могут изменить надмолекулярную структуру и кинетическую подвижность макромолекул. Известно, что физическая структура аморфных полимеров характеризуется более низкой степенью упорядоченности в расположении макромолекул, причем упорядоченность эта сильно зависит от кинетической подвижности макромолекул, т. е. носит флуктуационный характер [4, 5].

Исследовали зависимость σ_p аморфных полимеров ПС и ПММА (с добавкой хлоранила и без нее) от мощности поглощенной дозы γ -излучения ^{60}Co в интервале 10–200 рад/с, а также дрейфовую подвижность ПММА с добавкой хлоранила при разных температурах. Образцы готовили осаждением полимера из раствора в толуоле (или этилацетате) при 293 и 343 К, а также прессованием под давлением из расплава. Исследовано также влияние отжига и времени хранения на значения σ_p .

Из таблицы видно, что после отжига ПС значения σ_p практически не изменяются. Однако длительное хранение (~ 15 лет) изменяет σ_p , при этом изменяются и показатель степени Δ и коэффициент пропорциональности A . Аналогичный эффект мы наблюдали также для ПХВ. Следует отметить, что так как диэлектрические характеристики (ϵ и $\tg \delta$ на частоте 1000 Гц) исходной технической пленки в результате длительного хранения на воздухе, в темноте, при 293 ± 5 К заметно не изменились, то существенное изменение химической структуры также вряд ли произошло. Но поскольку T_c ПС ($T_c \approx 373$ К) лежит вблизи температуры, при которой хранился материал, то за время хранения в ПС будут происходить релак-

сационные процессы, а значит будет изменяться спектр времен релаксации материала.

Варьирование температуры приготовления образца (при постоянстве природы растворителя и состояния окружающей среды) и соответственно кинетической подвижности полимерных цепей также вызывает изменение значений σ_p (таблица). Например, при повышении температуры приготовления (осаждение из раствора) образцов ПС от 293 до 343 К изменяются A и Δ , характеризующие σ_p . При приготовлении образцов ПММА путем

Влияние способа приготовления образца, вида обработки, а также температуры на величину коэффициентов A и Δ , характеризующих радиационную электропроводность

Материал	Способ приготовления образца	Вид обработки образца	Температура измерения, К	$\sigma_p = A I^\Delta$	
				$A, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Δ
ПС, плёнка	Техническая пленка, 20 мкм	Исходный	293	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$0,89 \pm 0,04$
		После хранения на воздухе около 15 лет, в темноте, при 293 ± 5 К	293	$3,1 \cdot 10^{-17}$	$0,75 \pm 0,03$
		Отожжен при 403 К, 2 час	383	$2,4 \cdot 10^{-17}$	$0,98 \pm 0,04$
ПС, порошок	Осаждение из раствора в толуоле	Сушили на воздухе при 294 К ~7 суток	293	$1,5 \cdot 10^{-17}$	$0,86 \pm 0,03$
		Сушили на воздухе при 343 К, ~6 час, после чего сушили еще несколько суток при 294 К	293	$1,3 \cdot 10^{-16}$	$0,60 \pm 0,03$
ПММА	Осаждение из раствора в этилацетате	Сушили в вакууме при 343 К в течение нескольких часов	293	$5,9 \cdot 10^{-17}$	$0,72 \pm 0,03$
ПММА	Прессование под давлением из расплава	Исходный » »	293 381 295	$5,1 \cdot 10^{-18}$ $5,1 \cdot 10^{-16}$ $2,5 \cdot 10^{-17}$	$1,00 \pm 0,04$ $0,51 \pm 0,03$ $0,89 \pm 0,04$

прессования расплава под давлением и последующего охлаждения до комнатной температуры условия для релаксации полимерных цепей будут существенно отличаться от тех условий, которые реализуются в результате приготовления образцов путем осаждения из раствора при комнатной температуре. Соответственно будут различаться и спектры времен релаксации у таких образцов. Как видно из таблицы, различаются у них и значения показателя степени Δ .

При переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое изменение кинетической подвижности макромолекул в аморфных полимерах носит более всеобъемлющий характер, чем в кристаллизующихся, содержащих две фазы с разной степенью упорядоченности в расположении макромолекул или их участков. Соответственно в аморфных полимерах при таком переходе более существенное изменение, чем в частично кристаллических, должен претерпевать и спектр времен релаксации. В таблице приведены значения коэффициентов A и Δ , характеризующих σ_p ПС и ПММА, при $T > T_c$ и $T < T_c$. Видно, что в ПС и ПММА коэффициент Δ сильно изменяется при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое (и обратно). Для частично кристаллических ПЭ и ПТФЭ

такого резкого изменения Δ в этих условиях не наблюдалось, хотя было отмечено резкое изменение (увеличение у ПЭ и уменьшение у ПЭТФ) σ_p с ростом температуры [3]. Следует подчеркнуть, что в ПММА (с добавкой 0,3 мол.% хлоранила и без нее) резкое уменьшение Δ сопровождается резким изменением коэффициента A , в то время как в ПС резкое возрастание Δ практически не изменяет величину коэффициента A .

Резкое уменьшение Δ при переходе от стеклообразного состояния к высокоэластическому наблюдали также у поли- α -метилстирола. Такое различие в поведении σ_p данных аморфных полимеров можно объяснить различной степенью подвижности мономерных звеньев, участвующих в кооперативном сегментальном движении, обусловленной особенностями химического строения этих полимеров: в ПС и ПММА кооперативное сегментальное движение может захватывать разное количество мономерных звеньев близлежащих макромолекул, т. е. разный локальный объем полимера.

Известно [3], что случай, когда выполняется неравенство $0,5 < \Delta \leq 1,0$ предполагает преобладающее влияние на механизм радиационной проводимости процесса захват-термического освобождения свободных носителей тока ловушками; при этом $A \sim B^\Delta C^{1-\Delta}$, где C – константа данного материала, а $B \sim 1/N$ (N – концентрация ловушек в образце) и тоже является константой (обычно $C \gg B$). При увеличении Δ ПС от 0,75 до 0,98 (см. таблицу) коэффициент A должен значительно уменьшиться (из-за уменьшения $C^{1-\Delta}$), чего в действительности не наблюдается. Можно предположить, что незначительное изменение A обусловлено уменьшением N (и соответственно возрастанием B , компенсирующим уменьшение $C^{1-\Delta}$) при $T > T_c$. Но если в аморфном ПС при $T > T_c$ N уменьшается, то, учитывая структурную природу ловушек [1], в некоторых аморфных полимерах, например ПММА, оно может уменьшиться настолько, что процесс захват-освобождения свободных носителей ловушками уже не будет играть основной роли в механизме радиационной электропроводности. В этом случае коэффициент Δ должен быть равен 0,5. Подобный эффект будет наблюдаться также и в том случае, если происходит не уменьшение концентрации ловушек, а уменьшение их энергетической глубины [3] (и соответственно уменьшение времени жизни свободного носителя на них). Вероятно, эти два процесса в аморфных полимерах при $T > T_c$ идут одновременно. Измерения дрейфовой подвижности μ_{dr} образцов ПММА с добавкой 0,3 мол.% хлоранила методом кристаллического счетчика [6] показали, что при увеличении температуры от 293 до 383 К μ_{dr} резко возрастает на несколько порядков. Это также может свидетельствовать о снижении роли процесса захват-освобождения ловушками в механизме движения избыточных носителей заряда при значительном увеличении кинетической подвижности макромолекул.

Таким образом, из всего вышесказанного следует, что между концентрацией ловушек и их энергетической глубиной, с одной стороны, и кинетической подвижностью цепных молекул, определяющей спектр времен релаксации полимеров в конкретных условиях, с другой стороны, существует взаимосвязь. Она указывает на флуктуационную природу структурных ловушек в аморфной фазе полимеров и предполагает значительную роль релаксационных процессов в механизмах захвата и освобождения носителей такими ловушками, что в настоящее время качественно хорошо интерпретируется с позиций полуконтинуальной модели локализованных состояний Фузки – Кевана [7]. Исходным элементом этой модели является ловушка-половина, внутри которой находится избыточный носитель заряда, взаимодействующий как с близлежащими атомами, диполями, составляющими координационную сферу, так и со средой за пределами этой координационной сферы, рассматриваемой как континуум.

Наличие избыточного свободного объема в виде полостей (микропустот) различных размеров и конфигураций характерно для физической

структурой полимеров [8]. В кристаллических областях полимеров это могут быть, например, «кинки», «джоги», возникающие при нарушении упорядоченности в расположении мономерных звеньев близлежащих макромолекул. Так, например, у ПЭ, подвергнутого десятикратной вытяжке, число таких структурных дефектов $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что обуславливает значительный по величине дефект плотности (30–35%) [4]. По существу, микропустоты являются следствием того, что макромолекулы полимеров, обладающие ограниченной подвижностью из-за обменного и межмолекулярного взаимодействия, не могут эффективно заполнять все пространство. В аморфной фазе полимера ниже T_c они имеют большое время жизни («заморожены») вследствие малой кинетической подвижности макромолекул и их частей. При увеличении температуры время их жизни (и соответственно время жизни носителя заряда на них) будет уменьшаться. Резкое изменение σ_p в аморфных ПММА и ПС и частично кристаллических ПЭ и ПТФЭ при переходе от стеклообразного состояния к высокоэластическому свидетельствует, как нам кажется, с одной стороны, о том, что диаметр основной массы ловушек-полостей в аморфной фазе близок к размерам статистического сегмента в этих полимерах, который равен в ПММА и ПС 1–3 нм [9]; с другой стороны, о том, что в слабоупорядоченных (аморфные области или поверхности кристаллитов) областях полимеров концентрация структурных ловушек выше.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Сичкарь В. П., Тютнєв А. П. Радиационная проводимость полимерных материалов.— Обзоры по отдельным производствам хим. пром-сти. М.: НИИТЭХим, 1976, вып. 7, с. 3.
2. Сичкарь В. П., Вайсберг С. Э., Ванников А. В. Влияние структуры и химического строения полимера на концентрацию и характер движения избыточных носителей заряда, созданных ионизирующим излучением.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1632.
3. Вайсберг С. Э. Обратимые радиационные эффекты в полимерах.— В кн.: Радиационная химия полимеров. / Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1973, с. 376.
4. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров, Л.: Химия, 1977, с. 238.
5. Структура гибкоцепных полимеров в аморфном состоянии: Сб. статей. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
6. Ванников А. В., Гришина А. Д., Меркулов Е. И. Влияние донорных и акцепторных добавок на подвижность носителей заряда в полиметилметакрилате.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 183.
7. Kevan L. Localization and solvation of electrons in condensed media. The simplest radical ion? — J. Phys. Chem., 1978, N 10, p. 1144.
8. Новейшие методы исследования полимеров. / Под ред. Ки Б.; Пер. с англ. под ред. акад. Каргина В. А. М.: Мир, 1966, с. 571.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 393.