

В. П. Петросян

## Электрическая проводимость каучуков

Диэлектрические свойства высокомолекулярных соединений определяются структурными особенностями макромолекул: сегментальной подвижностью, способностью к релаксационной поляризации в стеклообразном состоянии, степенью разветвленности молекул полимера и зависящей от нее кристалличностью. Указанные структурные факторы оказывают непосредственное влияние на процесс электрической проводимости [1, 2]. При переходе от стеклообразного состояния к высокоэластическому на кривых температурной зависимости логарифма удельного объемного сопротивления ( $\lg \rho_v$ ) наблюдаются минимумы, совпадающие с максимумами кривых фактора потерь  $\epsilon''$  ( $^{\circ}\text{C}$ ). Это указывает на влияние релаксационной поляризации на степень закрепления носителей тока

Процесс проводимости в неорганических стеклах, к примеру, может быть достаточно детально объяснен. В таких соединениях ионы вводятся вместе с добавками к стеклообразующим окислам ионов щелочных или щелочноземельных металлов. Существуют методы, устанавливающие характер проводимости в неорганических стеклах, и уже имеется достаточное число работ [3] для интерпретации явления переноса тока в неорганических материалах.

Природа носителя тока в полимерах пока неясна, что объясняется сложностью строения полимерных цепей и их способностью перемещаться в электрическом поле.

Выяснение этих вопросов важно для разработки новых электроизоляционных материалов и принципиально важно для каучуков. Действительно, все каучуки находятся в высокоэластическом состоянии; это означает, что существует зависимость сопротивления материала от длительности приложения напряжения. Кроме того, при ослаблении межмолекулярных сил уменьшается энергия активации носителей тока. Известно, что применяемые в кабельно-изоляционной технике резины представляют собой каучукоподобные состояния материала. Область стеклования резин лежит в интервале отрицательных температур. Поэтому было интересным определение влияния структурных особенностей макромолекул каучуков на их удельное объемное сопротивление. Этот вопрос имеет и научное значение, т. к. его разрешение расширит наши представления о природе процессов, протекающих в каучуках под действием внешнего электрического поля.

*Методика изготовления образцов и измерений.* Исследуемые образцы полихлоропреновых и полихлоризопреновых каучуков гото-

вились в виде пленок, осажденных из бензольных растворов на поверхности ртути. Затем образцы выдерживались в течение недели в вакууме для полного удаления растворителя. Были изучены также свойства гидрохлорида натурального каучука и закристаллизованного образца полихлоропрена. Кристаллические образцы полихлоропрена были получены при пониженной температуре полимеризации ( $10^{\circ}\text{C}$ ) и относительно малом содержании регулятора меркаптана (додецил) (0,35%). В аморфных каучуках содержание меркаптана составляло 0,70%, температура полимеризации  $+40^{\circ}$ . Повышение температуры полимеризации, по-видимому, приводило к разветвленности макромолекул. Рентгенограмма аморфного полихлоропрена представляла собой обычное гало, а кристаллического—гало с дифракционным кольцом, интенсивность которого увеличивалась при растяжении образца. Появление второго кольца доказывало существование кристаллической фазы в полихлоропрене.

Из полученной пленки вырезался круглый диск диаметром до 50 мм. Толщина образцов колебалась от 0,5 до 0,8 мм. На диск вазелиновым маслом наклеивались электроды.

Удельное объемное сопротивление образцов определялось с помощью мегомметра типа МОМ-3М, а емкость—прибором типа ИИЕВ-1. Изменение температуры в термостате осуществлялось со скоростью  $0,2^{\circ}$  в минуту. Температура определялась термопарой, второй конец которой находился непосредственно около исследуемого образца.

*К вопросу о природе носителей тока.* Непосредственных методов определения носителей тока в полимерах пока не разработано. Однако общеизвестно, что все полярные диэлектрики наиболее электропроводны. Так, если определить удельное объемное сопротивление растворов мономера хлоропрена в бензоле, то можно обнаружить, что с увеличением концентрации хлоропрена удельное объемное сопротивление падает.

На рисунке 1 приводится кривая зависимости  $\lg \rho$ , от концентрации  $[X_2]$  хлоропрена в бензоле при комнатной температуре. Как видно из этого рисунка, в определенной области концентраций  $\lg \rho$ , находится в линейной зависимости от  $[X_2]$ :  $\rho = \rho_0 e^{-\alpha X_2}$ , где  $\rho_0$  и  $\alpha$ —некоторые постоянные величины. Это наводит на мысль, что в подобных растворах, может быть, наблюдается катафоретическая электропроводность, т. е. ток вызван перемещением самих молекул, обладающих определенным дипольным моментом.

Тогда естественным было бы ожидать, что с уменьшением подвижности этих молекул сопротивление должно возрастать. На рисунке 2 приводится зависимость  $\lg \rho$ , от  $\lg \eta$ , где  $\eta$ —динамическая вязкость для хлоропрена. Вязкость хлоропрена возрастала в связи со спонтанной полимеризацией. Известно, что хлоропрен, оставленный при ком-

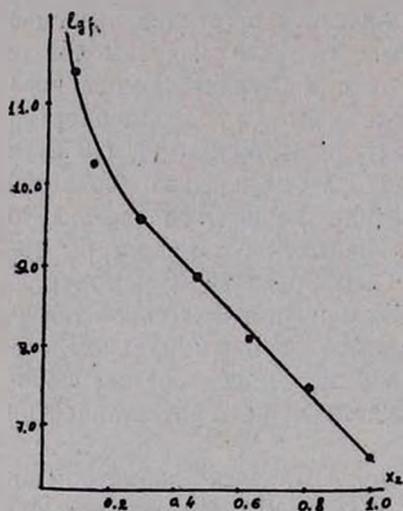


Рис. 1. Кривая зависимости  $\lg p_v$  от концентрации  $[X_2]$  хлоропрена в бензоле при комнатной температуре.

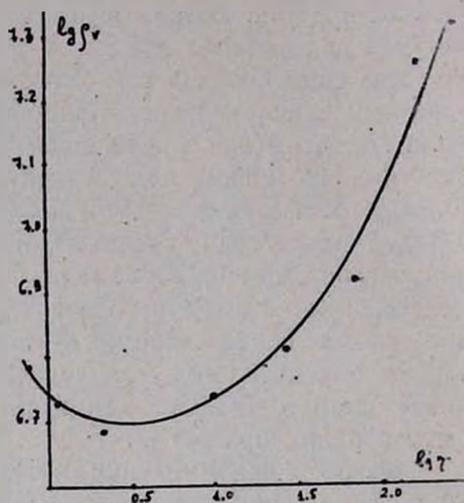


Рис. 2. График зависимости  $\lg p_v$  от  $\lg \gamma$  для мономера—хлоропрена при комнатной температуре.

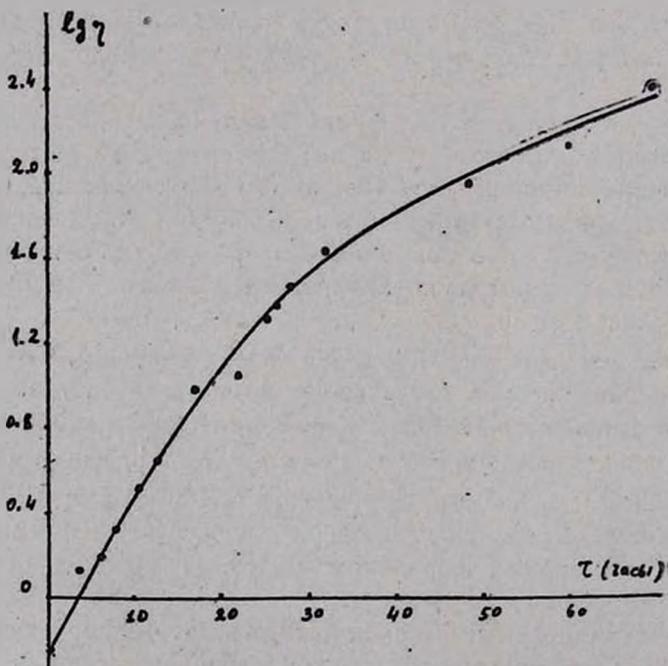


Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  хлоропрена от времени выдержки  $\tau$  (часы) при нормальных условиях.

натной температуре, полимеризуется настолько, что в течение нескольких часов превращается в густую массу. На рисунке 3 приводится график зависимости  $\lg \eta$  от времени выдержки при нормальных условиях. Возрастание вязкости указывает на рост молекулы. Как видно из сравнения рисунков 2 и 3, удельное объемное сопротивление почти не изменилось в то время, как вязкость хлоропрена возрасла более чем в 10 раз. Иначе говоря, подвижность молекул уменьшается, а электропроводность не изменяется и даже несколько возрастает.

Полученные экспериментальные результаты можно понять при допущении ионной электропроводности. Конечно, во всех растворах может содержаться определенное количество примесных ионов. Однако, если учесть, что исследуемые нами жидкости тщательно высушивались перегонкой в присутствии металлического натрия, то можно считать, что увеличение электропроводности по рисунку 1 в зависимости от  $[X_1]$  вызвано возможностью диссоциации некоторых атомов от молекулы, причем процесс полимеризации (рис. 2) способствует этому. Вопрос же о том, какие атомы диссоциируют, требует специального эксперимента.

Тем не менее можно сказать, что электрическая проводимость жидких диэлектриков обусловлена ионными процессами. При получении растворов ионы заносятся вместе с молекулами, обладающими дипольным моментом.

Об ионной электропроводности полярных диэлектриков говорится в работе [4]. В ней показано, что удельное объемное сопротивление полимеров подчиняется закону  $\rho = Ae^{\frac{B}{T}}$ , откуда видно, что на электрическую проводимость полимеров влияют два противоположных фактора: число носителей тока и энергия активации,—определяемые коэффициентами А и В соответственно. Оба эти фактора зависят от наличия дипольного момента у молекулы полимера.

На рисунке 4 приводятся данные по зависимости  $\lg \rho'$  (где  $\rho'$  — сопротивление, рассчитанное на 1 моль каждого вещества) от дипольного момента для четырех жидкостей: хлоропрена, хлороформа, винилацетата и хлористого бутила. Их дипольные моменты определялись методом разбавленных растворов по формуле Клаузиуса—Мосотти. Здесь сравниваются четыре совершенно различные жидкости, которые могут иметь различную способность к проводимости. Каждая из молекул может обладать своеобразными свойствами. Тем не менее можно отметить, что вначале кривая имеет тенденцию к возрастанию, а затем спадает, т. е. вначале рост числа носителей тока уступает скорости изменения энергии взаимодействия заряженной частицы со своим окружением.

Таким образом, можно полагать, что в полярных диэлектриках, к которым относятся и полимеры, электропроводность носит ионный характер, а ее абсолютная величина зависит от структурных особенностей макромолекулы.

**Фазовое состояние каучуков.** Характерной особенностью каучуков является их высокоэластическое состояние при комнатной температуре. Это означает, что каучуки способны к упругим и обратимым деформациям при малом модуле упругости, причем установление этой деформации зависит от времени.

Физическая картина внутримолекулярного процесса при растяжении каучуков заключается в способности макромолекул раскрываться из свернутого клубкообразного положения. В этом случае внутренняя

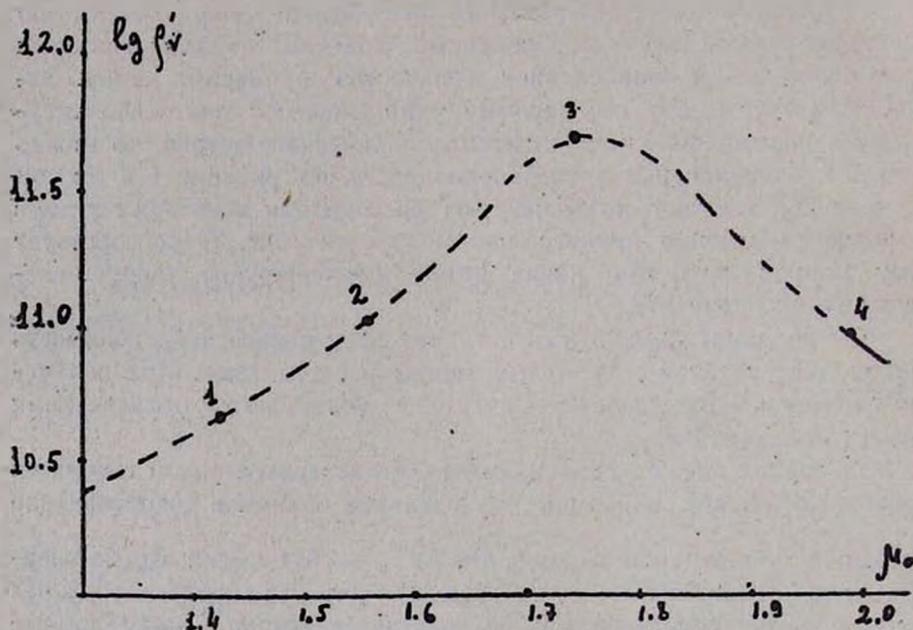


Рис. 4. Зависимость  $\lg p'$  от дипольного момента 1—хлоропрена; 2—хлороформа; 3—винилацетата; 4—хлористого бутила.

энергия остается без изменения, т. к. высокоэластическая деформация не сопровождается изменением межатомных расстояний или углов между направленными химическими связями в макромолекуле. Упругость каучуков носит лишь энтропийный характер: при данной температуре макромолекула стремится занять состояние с предельно возможным числом конфигураций, которое определяется расстоянием от начала до конца цепи.

При переходе от стеклообразного к высокоэластическому состоянию диэлектрическая проницаемость начинает возрастать. Здесь проявляется сегментальная поляризация каучуков. На кривых зависимости угла диэлектрических потерь от частоты наблюдается максимум, имеющий релаксационный характер. По-видимому, возрастание диэлектрической проницаемости объясняется вступлением определенной части диполей в процесс поляризации. При достижении определенной температуры, когда время релаксации  $\tau$  уменьшится с увеличением температуры настолько, что  $1/\tau \gg f$  ( $f$ —частота внешнего

электрического поля), тепловая энергия уже не будет способствовать поляризации диэлектрика, но, наоборот, будет лишь дезориентировать диполи. В этом температурном интервале  $\epsilon$  уменьшается с увеличением температуры. Иначе говоря, будет осуществляться переход от высокоэластического состояния к жидкообразному.

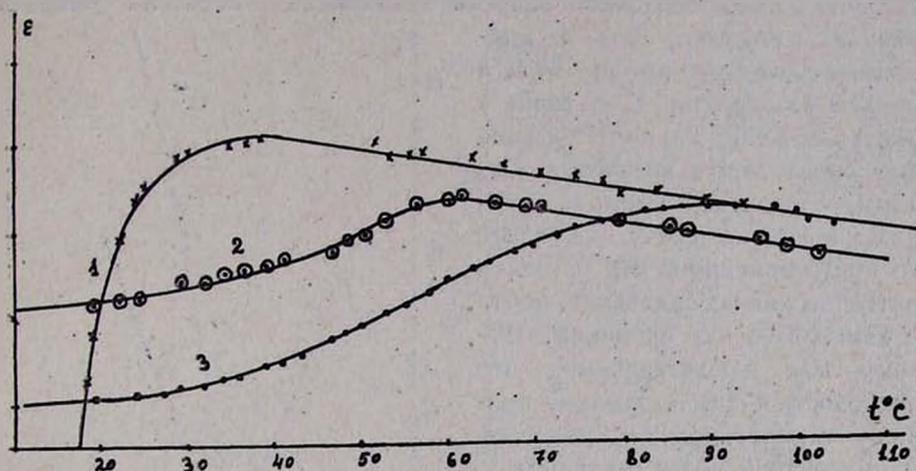


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  каучуков при  $2 \cdot 10^3$ : 1—аморфный полихлоропрен; 2—закристаллизованный полихлоропрен; 3—полихлоризопрен.

На рисунке 5 приводятся графики зависимости  $\epsilon$  от  $t^\circ\text{C}$  для аморфного и кристаллического полихлоропренов, а также для полихлоризопрена. Переход к жидкообразному состоянию у второго образца происходит на  $25^\circ$ , а у полихлоризопрена на  $60^\circ$  выше, чем у аморфного полихлоропрена.

Конечно, рассмотренный переход от одного состояния к другому относится к изменению сегментальной подвижности макромолекулы, но тем не менее он может отразиться на носителях тока в каучуках. Действие структурных особенностей главным образом отразится на энергии активации носителей тока, а вместе с тем и на абсолютной величине  $\rho_v$ .

**Электрическая проводимость каучуков.** На рисунке 6 приводятся кривые зависимости  $\lg \rho_v$  от  $1/T^\circ\text{K}$  для аморфного и частично закристаллизованного полихлоропрена, имеющего структурную формулу  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$ . Как видно из кривых, прямая  $\lg \rho_v$

( $1/T^\circ\text{K}$ ) претерпевает перегиб в интервале температур перехода от высокоэластического состояния к жидкообразному. Перегиб кривой осуществляется в сторону уменьшения энергии активации носителей тока. Если в аморфном полихлоропрене энергия активации носителей тока достигает  $23,1$  ккал/моль, то в жидкообразном состоянии она уменьшается до  $9,2$  ккал/моль.

Кроме того, кристаллизация соответствует резкому возрастанию удельного объемного сопротивления.

В закристаллизованном образце, можно полагать, макромолекула менее разветвлена, а межмолекулярное взаимодействие гораздо прочнее. Поэтому и носители тока оказались в более глубокой потенциальной яме. Подсчет энергии активации носителя тока в каучуках показал, что в кристаллическом каучуке  $U_1=44,4$ , а  $U_2=13,9$  ккал/моль, т. е. ионы в кристаллическом каучуке прочнее закреплены, чем в аморфном. Отметим, что кристаллизация каучука произошла сразу же после его приготовления и, как показали рентгеновские исследования, почти не изменялась со временем. Поэтому нам представляется, что способность к кристаллизации вызвана технологическим режимом полимеризации полихлоропрена.

По рисунку 6 можно заметить еще одну особенность: если переход у аморфного каучука происходит плавно, то у кристаллического образца он, по-видимому, сопровождается плавлением кристаллов.

Как уже отмечалось, на энергию активации носителей тока может влиять величина дипольного момента мономерного звена молекулы полимера. В этом случае возрастает межмолекулярное взаимодействие, приводящее к тому, что переход к жидкообразному состоянию у полихлоризопрена  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$  осуществляется

на  $60^\circ$  выше. Дипольный момент мономера полихлоризопрена равен 1,61 D, тогда как дипольный момент молекулы полихлоропрена 1,42 D. Определение дипольных моментов обоих указанных мономеров производилось нами методом разбавленных растворов по формуле Клаузиуса—Мосотти.

На рисунке 7 приводятся кривые зависимости  $\lg \rho$ , полихлоропрена и полихлоризопрена от  $1/T^\circ\text{K}$ , показывающие, что значение  $\rho$ , для полихлоризопрена на два порядка больше.

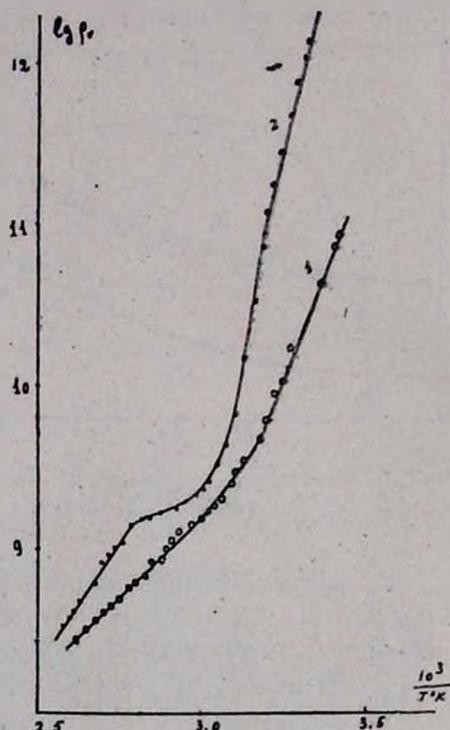


Рис. 6. Кривые зависимости  $\lg \rho$ , от  $1/T^\circ\text{K}$ : 1—аморфного полихлоропрена; 2—закристаллизованного полихлоропрена.

Кроме того, энергии активации носителей тока для обоих состояний системы будут  $U_1=33,1$  и  $U_2=22,4$  ккал/моль.

Таким образом, наличие у полихлоризопрена большего дипольного момента способствует более прочному закреплению носителей тока.

Наконец, представляет интерес сравнение удельного объемного сопротивления полихлоризопрена и гидрохлорида натурального каучука

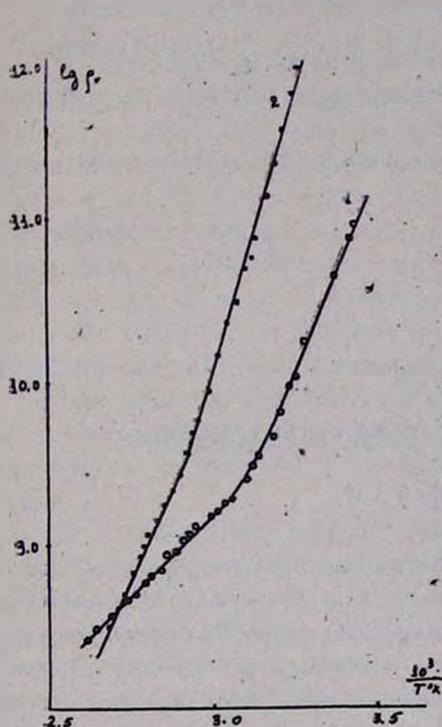


Рис. 7. Кривые зависимости  $\lg \rho$ , от  $1/T^\circ K$ : 1—полихлоропрена; 2—полихлоризопрена.

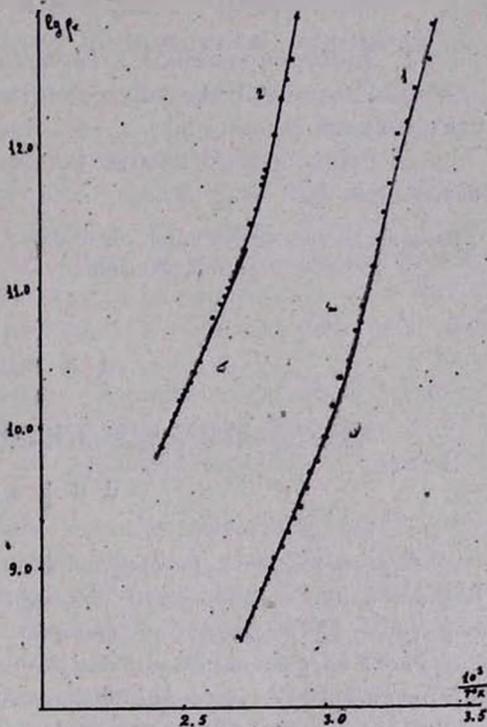
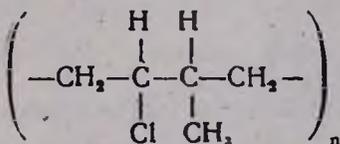


Рис. 8. Кривые зависимости  $\lg \rho$ , от  $1/T^\circ K$ : 1—полихлоризопрена; 2—гидрохлорида натурального каучука.



При сравнении формул молекул обоих полимеров можно заметить, что гидрохлорид натурального каучука имеет те же компоненты, что и полихлоризопрен, за исключением двойных связей в последнем. Кривые зависимости  $\lg \rho$ , от  $1/T^\circ K$  приведены на рисунке 8. По этому рисунку видно, что удельное объемное сопротивление гидрохлорида натурального каучука во многом превосходит сопротивление полихлоризопрена. Энергии активации носителей тока для обоих состояний равны 44,6 и 21,9 ккал/моль. Отсутствие двойных связей позволяет атому хлора вращаться вокруг цепи, что создает более мощное электростатическое поле в окруже-

нии дипольного момента мономерного звена и приводит к сильному взаимодействию с полем, создаваемым носителем тока.

Таким образом, ионная электропроводность каучуков является структурночувствительным параметром и зависит от дипольного взаимодействия молекул полимера.

### В ы в о д ы

1. Электропроводность каучуков носит ионный характер.
2. Удельное объемное сопротивление каучуков возрастает с кристаллизацией образцов.
3. Энергия закрепления ионов в каучуках зависит от дипольного взаимодействия молекул.

Ереванский государственный университет  
Кафедра строения вещества

Поступило 27 VI 1963

Վ. Պ. Պետրոսյան

## ԿԱՌՉՈՒԿՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ն փ ն ռ մ

Աշխատանքում դիտարկվում է հոսանքակիրների քննության հարցը կառուցվածքում: Ուսումնասիրելով քլորոպրենի մածուցիկությունը և տեսակարար ծավալային դիմադրությունը՝ կախված պոլիմերի զացիայի աստիճանից, ցույց է տրվում, որ կառուցվածքում հնարավոր է ատոմների դիսոցիացիան հիմնական պոլիմերային շղթայից: Էլեկտրահաղորդականությունը որոշվում է նաև պոլիմերներում միջմոլեկուլյար փոխադրեցությունը և նրանց կառուցվածքային յուրահատկություններով:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Усп. химии 29, 864 (1960).
2. Б. И. Сажин, М. П. Эйдельмант, Высокомоля. соед. 4, 583 (1962).
3. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1962.
4. Н. И. Шишкин, М. П. Вершикина, Физика твердого тела 1, 798 (1959).