

Г. А. ЛУЩЕЙКИН, В. Е. ГУЛЬ, В. К. ШАТАЛОВ,
Г. А. ЦОЙ, И. Г. КУЗНЕЦОВА

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком К. А. Андриановым 5 VIII 1975)

Полимеры, помещенные в постоянное электрическое поле высокой напряженности и затем охлажденные в этом поле, обладают электретным эффектом — способностью сохранять длительное время электрические заряды противоположной полярности на своих поверхностях. Электретный эффект связан с «замораживанием» ориентированных диполей, а также смещенных ионов ⁽¹⁾. При поляризации полимеров при температуре стеклования или несколько выше одновременно с ориентацией диполей (полярных групп в макромолекулах) происходит ориентация и отрезков цепей — сегментов, приводящая к оптической анизотропии ⁽²⁾. Наблюдается и обратный эффект — при механической деформации полимеров образуются механоэлектреты ⁽³⁾. Основываясь на представлении о преимущественно дипольном характере электретного эффекта, можно ожидать, что вследствие ориентации диполей, увлекающих в своем движении отрезки макромолекул, в полимерах наблюдаются ориентационные явления, которые могут оказывать влияние и на механические свойства. Таким образом, следует ожидать симбатного изменения электретных и механических характеристик в процессе образования «замороженной» поляризации в полимерах.

Показать это удалось следующим образом. Образцы поликарбоната были взяты в виде аморфной пленки толщиной 15—70 мкм; пленку получали поливом из раствора в метилхлориде; образцы помещали в электрическое поле напряженностью 150—200 кВ/см при температуре поляризации 145°С в течение 1 часа, после чего охлаждали в поле до комнатной температуры. Величину поляризации определяли интегрированием по времени тока деполяризации электрета, механические характеристики — по кривым растяжения при скорости деформации 100 мм в 1 мин.

Зависимость нагрузки от удлинения до поляризации и после поляризации образцов показана на рис. 1. Значения разрушающего напряжения и особенно предел вынужденной эластичности с переходом образцов в электретное состояние значительно увеличиваются. На рис. 2 приведены зависимости величины гетерозаряда (поляризации) и предела вынужденной эластичности от времени поляризации; они подобны, как и их изменение во времени хранения после поляризации.

Результаты показывают, что изменение механических свойств непосредственно связано с процессом поляризации. Зависимость предела вынужденной эластичности от величины поляризации линейная и описывается эмпирическим уравнением

$$\sigma_b = \sigma_{b_0} + CP,$$

где $C = 0,9 \cdot 10^{11}$ кг/к, σ_{b_0} — предел вынужденной эластичности исходного полимера, P — величина поляризации (гетерозаряда) электрета, к/см²; размерность σ_b и σ_{b_0} кг/см².

Полученные результаты указывают на изменение структуры полимера в процессе поляризации. Представляет интерес выяснить, на каком уровне происходит это изменение структуры. Данные и.-к. спектроскопии не

указывают на какие-либо химические изменения при поляризации. Кроме того предпробивные явления в микродефектах, например частичные разряды, должны приводить к деструкции и соответственно к ухудшению механических свойств, что не наблюдается. Изучение структуры методом рентгеноструктурного анализа не привело к каким-либо определенным результатам: данные показали, что кристаллизация в поликарбонате при поляризации не происходит, полимер остается аморфным. Плотность полимера при поляризации несколько возрастает — с $1,215 \text{ г/см}^3$ у исходного

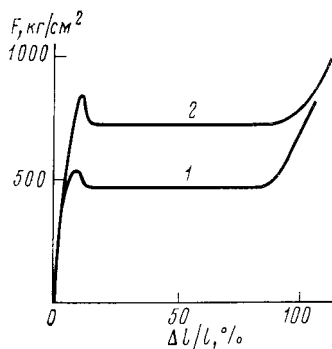


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма растяжения поликарбоната. 1 — исходный образец, 2 — поляризованный

Рис. 2. Зависимость величины поляризации P и предела вынужденной эластичности σ_B от времени поляризации (а) и времени хранения после поляризации (б)

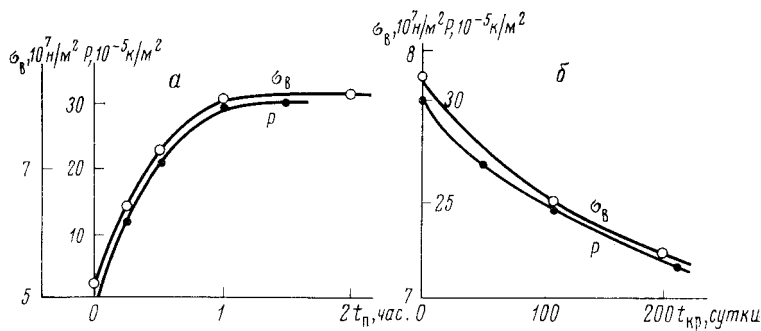


Рис. 2

полимера до $1,220 \text{ г/см}^3$ у электрета, что указывает на несколько более упорядоченную структуру в электрете. (Плотность определяли методом градиентных труб.) Можно предположить, что в результате поляризации в пленке образуется плоскостная текстура, однако результаты измерения скорости звука не подтверждают этого предположения. В случае ориентации скорость звука при распространении звуковой волны в плоскости пленки должна возрастать. Эксперимент показывает, что происходит обратное: скорость звука уменьшается с 1530 м/сек у исходной пленки до 1300 м/сек у электрета. Следовательно, предположение об образовании двухосной ориентации не подтверждается.

Процессы релаксации механических напряжений в электретах и в исходной пленке протекают по-разному. При деформации на 4% скорость релаксации механических напряжений в электрете меньше, чем в исходном образце, что указывает на затрудненность подвижности элементов структуры в электрете (4).

Полученные результаты можно понять, если представить, что в полимере в результате поляризации возникают (или увеличиваются в размерах) области с более высокой степенью упорядоченности. В этом случае скорость звука будет снижаться из-за ухудшения условий передачи звука в образце вследствие возрастания неоднородности структуры. В этом случае понятно и возрастание плотности полимера после поляризации.

Качественно аналогичные результаты получены на полиэтилен-рефталатной пленке.

Полученные результаты указывают на возможность регулирования механических свойств полимеров путем изменения его структуры воздействием постоянного электрического поля.

Научно-исследовательский институт пластмасс
Москва

Поступило
11 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Гуль, Г. А. Луцкейкин, В. М. Фридкин, Кристаллография, т. 7, № 5, 797 (1962). ² К. В. Филиппова, Изв. АН СССР, сер. физич., т. 22, № 3, 343 (1958). ³ В. Е. Гуль, Г. А. Луцкейкин, Б. А. Догадкин, ДАН, т. 149, № 2, 302 (1963). ⁴ Г. А. Луцкейкин, В. К. Шаталов, Г. А. Цой, Высокомолек. соед., Б17, № 1 (1975).