

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

I. К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЙ УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМНЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ ПОРЯДКА  $10^{17}$ — $10^{19}$  ом·см

Б. И. Сажин, В. С. Скурихина

Повышенный интерес к изучению электропроводности полимеров отчасти связан со все более широким применением этих веществ в качестве электроизоляционных материалов.

Кроме того, в последнее время измерения электропроводности полимеров в зависимости от времени и температуры используются при исследовании поляризационных процессов [1]. Работы по изучению электропроводности представляют интерес для выяснения возможностей создания полимерных материалов с полупроводниковыми свойствами [2].

Значения удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_v$  полимеров в доступном интервале температур изменяются в широких пределах: от  $10^6$ — $10^8$  до  $10^{17}$ — $10^{19}$  ом·см.

Наибольшие затруднения возникают при измерениях  $\rho_v = 10^{17}$ — $10^{19}$  ом·см. Это связано в первую очередь с необходимостью измерять малые токи порядка  $10^{-13}$ — $10^{-15}$ . При этом весьма существенны конструкция применяемых образцов [3, 4], а также параметры зазора между измерительным электродом 1 и охранным кольцом 2 [3, 4] (рис. 1, а). Эти последние вопросы практически не изучены.

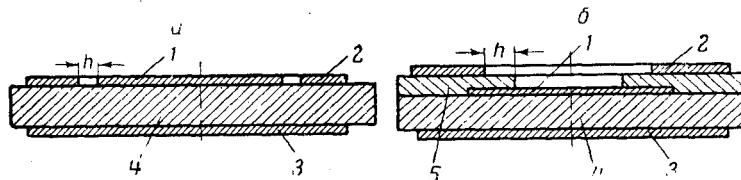


Рис. 1. Устройство образца обычной (а) и специальной (б) конструкции:

1, 2 и 3 — металлический измерительный электрод, охранное кольцо и высоковольтный электрод; 4 — исследуемый материал; 5 — пленка полиэтилена высокого давления

Настоящая работа посвящена исследованию влияния конструкции образцов, размеров зазора, предварительной подготовки образцов на значения  $\rho_v$  порядка  $10^{17}$ — $10^{19}$  ом.

## Аппаратура и образцы

Для измерений тока применяли ламповый электрометр с автоматической записью на ленте электронного потенциометра ЭПП-09 с чувствительностью до  $5 \cdot 10^{-16}$  а/дел<sup>1</sup>.

Напряжение 95 в подавали на образец от сухих батарей. Измеряемый ток после преобразования в переменный усиливался и фиксировался самописцем. Величины эталонных сопротивлений, включаемых на вход

<sup>1</sup> Электрометр был изготовлен Б. М. Докукиным.

электрометра  $R_0$ , составляли  $10^9$ ;  $10^{10}$ ,  $10^{11}$  и  $5 \cdot 10^{11}$  ом. Для исключения погрешностей, связанных с зарядкой электрометра [4], отсчет величины тока производили спустя  $t$  сек. после подачи сигнала на вход электрометра. Причем

$$t \geq \frac{100 \cdot n}{P} \cdot R_0 C. \quad (1)$$

Здесь  $n$  — показатель степени в формуле Кюри (2);  $P$  — допустимая погрешность в процентах измерения тока вследствие заряда электрометра;  $C$  — сумма емкостей образца, входа электрометра и соединительных проводов. Обычно мы принимали  $P = 10\%$ . Общая погрешность определения величины тока не превышала 15%.

Схема позволяла измерять как ток зарядки образца, так и ток обратного направления, текущий после отключения внешнего напряжения и замыкания электродов 1 и 3 через сопротивление  $R_0$ .

Образцы полиэтиленов высокого и низкого давлений (ПВД и ПНД), полистирола (ПС) и сopolимера стирола с акрилонитрилом 72:28 (СН-28) изготавливали прессованием и медленно охлаждали до комнатной температуры. Диаметр образцов и измерительного электрода составлял 100 и 50—55 м.м соответственно, а толщина 1—2 м.м. В качестве электродов применяли припрессованную алюминиевую фольгу, оловянную фольгу, притертую конденсаторным маслом, а также тонкие слои алюминия и серебра, нанесенные на образец термическим распылением в вакууме.

Кроме обычных образцов из ПНД были подготовлены специальные, конструкция которых представлена на рис. 1 б. К диску ПНД 4 сначала были припрессованы измерительный 1 и высоковольтный 3 электроды. Затем сверху измерительного электрода были напрессованы пленка из ПВД 5 и охранное кольцо 2, в которых были сделаны отверстия для доступа к измерительному электроду.

Дополнительный отжиг некоторых образцов ПВД и ПС производили при 90 и 70° соответственно в течение 50 час. Образцы хранили в эксикаторе над осушителем.

В применяемой нами схеме сопротивление поверхности зазора  $R_3$  между электродами 1 и 2 было включено параллельно  $R_0$ . Для устранения связанных с таким включением погрешностей использовали образцы, у которых  $R_3$  было не менее чем в 100 раз больше  $R_0$ .

Измерения проводили при комнатной температуре ( $22 \pm 2$ )°.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 2 для ПНД, ПС и СН-28 приведены зависимости логарифма величины тока заряда и разряда образцов от логарифма времени. При заряде время отсчитывалось с момента подачи на образец напряжения, а при разряде — с момента снятия напряжения и соединения электродов 1 и 3. Зависимости ток — время снимались при различной величине зазора  $h$ . Так, после заряда и разряда образца с  $h = 0,5$  м.м зазор расширяли и на этом же образце повторяли измерения. Из рис. 2 видно, что зависимости  $\lg i = \phi(\lg t)$  для названных полимеров в интервале до 3000 сек. прямолинейны, т. е. в случае ПНД, ПС и СН-28 справедлива формула Кюри

$$i = i_0 \tau^{-n}, \quad (2)$$

где  $i_0$  и  $n$  — константы. Обычно при определении  $\rho_v$  материалов используют величину  $i$  при  $\tau = 60$  сек. Получаемое таким образом значение  $\rho_v$  является весьма условной характеристикой. Далее, из рис. 2 следует, что у ПНД и ПС при увеличении ширины зазора величина тока возрастает. Так, при переходе у образца ПНД от  $h = 0,5$  м.м к  $h = 4$  м.м значение  $i$  при 3000 сек. увеличивается более чем на порядок. Одновременно несколько изменяется наклон прямой  $\lg i = \phi(\lg t)$ . Аналогичные приведенным

на рис. 2, а и б данные были получены для многих исследованных образцов. Возрастание  $i$  при увеличении зазора  $h$  нельзя связать с ростом сквозной проводимости, ибо это увеличение наблюдается как для тока заряда, так и для тока разряда, причем значения  $i$  в процессе заряда и разряда образца практически совпадают при одинаковых  $\tau$ . Все это показывает, что рост  $i$  при расширении зазора связан с обратимыми поляризационными процессами.

Как видно из рис. 2, такое увеличение имеет место в случае  $i < 10^{-13} \text{ а}$ . При больших значениях тока заметного роста  $i$  при увеличении  $h$  не обнаружено (рис. 2, в).

Влияние поверхности зазора  $h$  на величину измеряемого тока отмечалось в работе [3], причем это влияние связывалось с индукционным за-

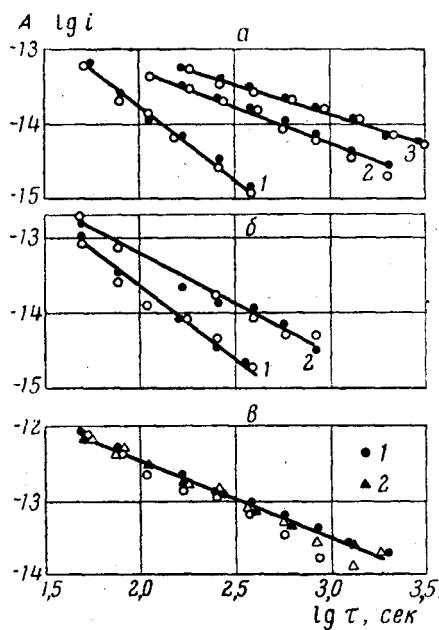


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма величины тока заряда ( $\bullet$  и  $\blacktriangle$ ) и тока разряда ( $\Delta$  и  $\circ$ ) от логарифма времени:

а — полиэтилен низкого давления, прямые 1, 2 и 3 —  $h = 0,5; 2,0$  и  $4,0 \text{ мм}$ ; б — полистирол, прямые 1 и 2 —  $h = 0,5$  и  $2,0 \text{ мм}$ ; в — сополимер стирола и акрилонитрила 72 : 28; 1 и 2 —  $h = 0,5$  и  $2,0 \text{ мм}$ . Электроды — припрессованная фольга алюминия

Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного электрического сопротивления полиэтилена низкого давления от логарифма времени выдержки образца под напряжением:

а и б:  $h = 0,5$  и  $4,0 \text{ мм}$  (по три образца); в — образцы специальной конструкции (рис. 1, б),  $h = 10 \text{ мм}$ . Электроды — припрессованная фольга алюминия

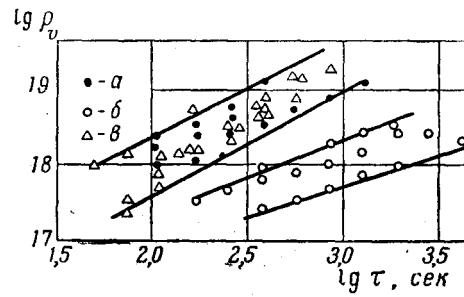


Рис. 3

рядом, появляющимся на поверхности зазора в момент подачи напряжения на электрод 3. Вследствие большой величины сопротивления зазора  $R_b$  стекание этого заряда с зазора  $h$  на электроды 1 и 2 может происходить в течение значительного промежутка времени и увеличивать регистрируемый измерительным прибором ток. Естественно, что с уменьшением  $h$  и увеличением  $i$ , обусловленного электропроводностью образца, влияние тока разряда зазора на величину  $i$  должно становиться менее заметным, как это и наблюдалось нами.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма удельного сопротивления ПНД от  $\lg \tau$ . Черными точками и светлыми кружками нанесены результаты неоднократных измерений  $\rho_v$  трех обычных образцов с  $h = 0,5$  и  $4 \text{ мм}$  соответственно. Треугольниками представлены данные, полученные на этих же образцах после припрессовки к ним пленки ПВД и охранного кольца 2, как это показано на рис. 1, б. В этом случае зазор составлял  $10 \text{ мм}$  и в момент подачи на образец напряжения находился в электрической защите, так как электрод 1 в этот момент времени был заземлен, т. е. конструкция электродов, показанная на рис. 1, б, по-

зволяет устранить увеличение измеряемого тока вследствие разряда зазора. Как видно из рис. 3, значения  $\rho_v$  у обычного образца с  $h = 0,5 \text{ мм}$  и образца специальной конструкции совпадают в пределах разброса величин  $\rho_v$  для разных образцов и одного образца в разных опытах, т. е. для измерений  $\rho_v$  порядка  $10^{17} - 10^{19} \text{ ом} \cdot \text{см}$  при обычных разме-

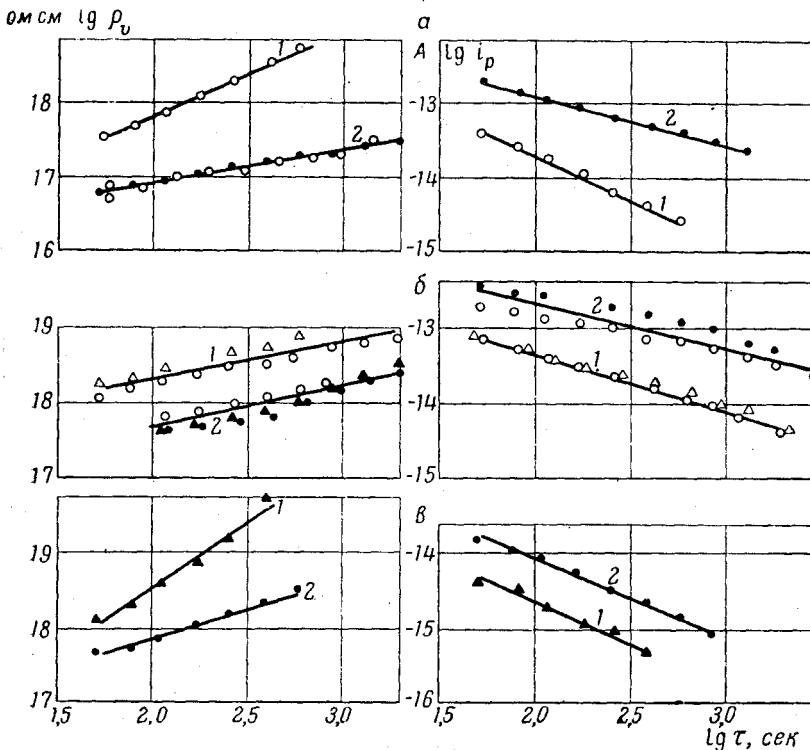


Рис. 4. Зависимость  $\lg \rho_v$  и логарифма величины тока разряда от  $\lg t$ :

*a* — полистирол,  $h = 4 \text{ мм}$ :

1 и 2 — образец до и после нанесения тонкого слоя конденсаторного вазелина на поверхность зазора. Электроды — приврессованная фольга алюминия; 2 ( $\circ$ ) — притертые конденсаторным вазелином электроды из оловянной фольги;

*b* — полиэтилен низкого давления,  $h = 4 \text{ мм}$ :

1 — исходный ( $\circ$ ) образец и образец с поверхностью зазора, промытой после нанесения конденсаторного вазелина четыреххлористым углеродом ( $\Delta$ ). Электроды — приврессованная фольга алюминия; 2 — поверхность зазора покрыта конденсаторным вазелином ( $\circ$ ), трансформаторным маслом ( $\blacktriangle$ ) и силиконовым маслом ( $\bullet$ );

*c* — полиэтилен высокого давления:

1 — образец с приврессованными электродами из алюминиевой фольги; 2 — образец с оловянными электродами, притертными конденсаторным вазелином

рах образца может быть применена распространенная конструкция электродов (рис. 1, *a*) с зазором 0,5 мм. Переход к более широкому зазору может быть причиной уменьшения  $\rho_v$  более чем на порядок (рис. 3).

На рис. 4 приведены зависимости  $\lg \rho_v$  и логарифма величины тока разряда от  $\lg t$  для ПС (*a*), ПНД (*b*) и ПВД (*c*). Прямые 1 на рис. 4 относятся к образцам названных полимеров с приврессованными электродами. Прямые 2 на рис. 4, *a* и *b* — к этим же образцам после нанесения на поверхность зазора тонкого слоя смазки. Прямая 2 на рис. 4, *c* и светлые кружки на прямой 2 рис. 4, *a* построены по результатам измерений  $\rho_v$  ПС и ПВД с электродами из оловянной фольги, притертими к образцу конденсаторным вазелином.

Из представленных на рис. 4 данных следует, что нанесение на поверхность зазора тонкого слоя смазки приводит к уменьшению  $\rho_v$ , примерно на порядок, причем, как видно из рис. 4, б (прямая 2), это наблюдается при нанесении слоя различных смазок (трансформаторное масло, конденсаторный вазелин, силиконовое масло).

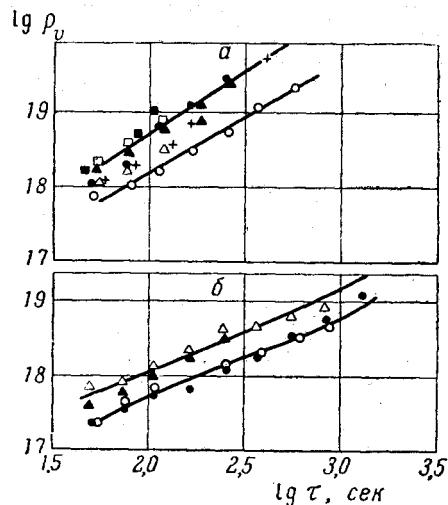
Рис. 5. Зависимость  $\lg \rho_v$  от логарифма времени выдержки образца под напряжением:

*a* — полистилен высокого давления,  $h = 1,0$  мм;

▲ и Δ — образец с электродами из припрессованной фольги алюминия до и после дополнительного отжига; ■ и □ — образец с электродами из напыленного серебра до и после дополнительного отжига; + и ○ — образцы с электродами из напыленного алюминия, подвергнутые дополнительному отжигу до нанесения электродов; ○ — образец с электродами из напыленного серебра, подвергнутый дополнительному отжигу до нанесения;

*b* — полистирол,  $h = 0,5$  мм;

● и ▲ — образцы с электродами из напыленного серебра и припрессованной фольги алюминия соответственно до отжига; ○ и Δ — те же образцы после отжига



С другой стороны, после промывки покрытой смазкой поверхности зазора четыреххлористым углеродом значения  $\rho_v$  совпадают с таковыми у исходного образца (светлые кружки и треугольники, прямая 1 рис. 4, б). Уменьшение  $\rho_v$  при нанесении смазки на поверхность зазора нельзя связать с увеличением сквозной электропроводности, так как при этом происходит увеличение величины тока разряда (рис. 4). Это показывает, что уменьшение  $\rho_v$  при покрытии зазора  $h$  слоем смазки связано с обратимыми поляризационными процессами на поверхности зазора. Уменьшение  $\rho_v$  при переходе от образцов с припрессованными электродами к образцам с электродами, притертыми конденсаторным вазелином, также следует связать с загрязнением поверхности зазора, которого трудно избежать при последнем способе нанесения электродов.

Поэтому все опыты по выяснению влияния ширины зазора на величину  $\rho_v$  требовали тщательной и аккуратной подготовки образцов.

Из перечисленных выше данных следует, что при измерениях  $\rho_v$  порядка  $10^{17}$ — $10^{19}$  ом·см применение электродов, притираемых к образцу какой-либо смазкой, может быть причиной значительной погрешности.

На рис. 5 представлены зависимости  $\lg \rho_v = \phi(\lg \tau)$  для образцов ПВД и ПС с электродами из серебра и алюминия, нанесенными на образец либо путем термического распыления в вакууме, либо при помощи припрессовки фольги. Видно, что значения  $\rho_v$ , названных полимеров с различными электродами отличаются в 2—3 раза. Такое различие наблюдается и для различных образцов с одинаковыми электродами (светлые кружки и крестики на рис. 5, а). Это позволяет считать, что в пределах обычного разброса значения  $\rho_v$  ПВД и ПС не зависят от материала электродов.

На рис. 5, а и б представлены результаты измерений  $\rho_v$  ряда образцов до отжига и этих же образцов после дополнительного отжига. Из этих данных следует, что дополнительный отжиг образцов с электродами существенно не влияет на значения  $\rho_v$ .

Выражаем глубокую благодарность Л. И. Колоцей за участие в измерениях.

### Выводы

1. При измерениях удельных объемных сопротивлений полимеров порядка  $10^{17}$ — $10^{19}$  ом·см (ток  $10^{-13}$ — $10^{-15}$  а) на образцах обычной конструкции с широким зазором между измерительным электродом и охранным кольцом ( $h > 0,5$  м.м.), а также при использовании металлических электродов, притираемых смазкой, могут быть получены существенно заниженные величины  $\rho_v$ .
2. Дополнительный отжиг образцов, изготовленных прессованием, а также материал металлических электродов существенно не влияют на значения  $\rho_v$  полиэтиленов и полистирола.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
23 V 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Reddish, Silver Jubilee Symposium on the Physical Properties of Polymers, London, 1958; W. Reddish, Makromolek. Chem., 35, 400, 1960; H. Herwig, E. Jenckel, Ztschr. f. Elektrochemie, 63, 360, 1959.
2. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Кагин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Поляк, Докл. АН ССР, 128, 312, 1959.
3. А. Ф. Иоффе, Физика кристаллов. Госиздат, М., 1939.
4. Испытания электроизолирующих материалов, под ред. М. М. Михайлова ГНТИ, 1936.

### INVESTIGATION OF THE ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYMERS.

#### I. ON THE METHOD OF MEASURING SPECIFIC RESISTANCES OF THE ORDER OF $10^{17}$ — $10^{19}$ ohm·cm<sup>3</sup>

*B. I. Sazhin, V. S. Skurikhina*

#### S u m m a r y

The results are presented of an experimental study of the effect of the design of the specimen, width of the clearance between the guard ring and the electrode  $h$ , material of the electrode and additional annealing of the specimen on the specific resistances  $\rho_v$  of polyethylene and polystyrene. It has been shown that contamination of the surfaces at the clearance and also the use of specimens with  $h > 0.5$  markedly lower the value of  $\rho_v$ .