

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

II. ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕН

Б. И. Сажин, Н. П. Стадеева

Введение

В ряде случаев возможность применения политрифторхлорэтилена (Ф-3) как диэлектрика определяется значением его удельного объемного электрического сопротивления ρ_v . Вместе с тем, характер зависимости ρ_v Ф-3 от температуры T , времени выдержки под напряжением τ и других факторов не изучен. В литературе имеются лишь неполные данные о зависимости величины тока, текущего через Ф-3, от времени и температуры [1]. Получение более полных данных об электропроводности Ф-3 явилось задачей настоящей работы.

С другой стороны, изучение зависимостей величины тока от времени выдержки образца под напряжением при различных температурах позволяет получить дополнительные сведения об изменении времени релаксации поляризационных процессов в полимерах с температурой. Этот метод все более широко применяется при исследовании полимеров [2—4]. Представляет интерес использовать его для анализа релаксационных процессов Ф-3.

Экспериментальная часть

Образцы изготавливали прессованием при 250° под давлением 150 кг/см^2 и выдержке 5 мин. в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 1 мм. Образцы после прессования медленно охлаждали до комнатной температуры. Электроды наносили путем термического распыления серебра в вакууме. Диаметр измерительного электрода составлял 30 мм и зазор между этим электродом и охранным кольцом 2 мм. В работе [5] установлено, что дополнительный отжиг получаемых таким образом образцов не приводил к значительным изменениям величин ρ_v .

Для измерений при температурах выше комнатной образцы помещали в герметичную печку, которая располагалась в стальном ящике. Корпус печи и ящик были заземлены. В печке находился осушитель.

Для измерения тока применяли два ламповых электрометра с автоматической записью результатов на ленте потенциометра ЭПП-09. Максимальная чувствительность приборов составляла 10^{-13} а/дел и $5 \cdot 10^{-16} \text{ а/дел}$. Погрешность измерений тока не превосходила 5—7%.

Напряжение 650 в подавалось на образец от сухих батарей. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,2^\circ$ и измерялась термопарой, спай которой находился вблизи образца. Значения ρ_v различных образцов Ф-3 различались не более чем на 50%.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1, а представлены зависимости логарифма силы тока от логарифма времени выдержки τ образца под напряжением при различных температурах. Видно, что величина тока со временем уменьшается и при

изменении τ от 10 до 1000 сек. названные зависимости могут быть представлены прямой, т. е. для Ф-3 в исследованном нами интервале температур и времен справедлива формула Кюри:

$$i = i_0 \tau^{-n}, \quad (1)$$

где i_0 и n — константы, определяемые из экспериментальных данных. При 15° значение i уменьшается за время от 20 до 300 сек., от $3 \cdot 10^{-13}$

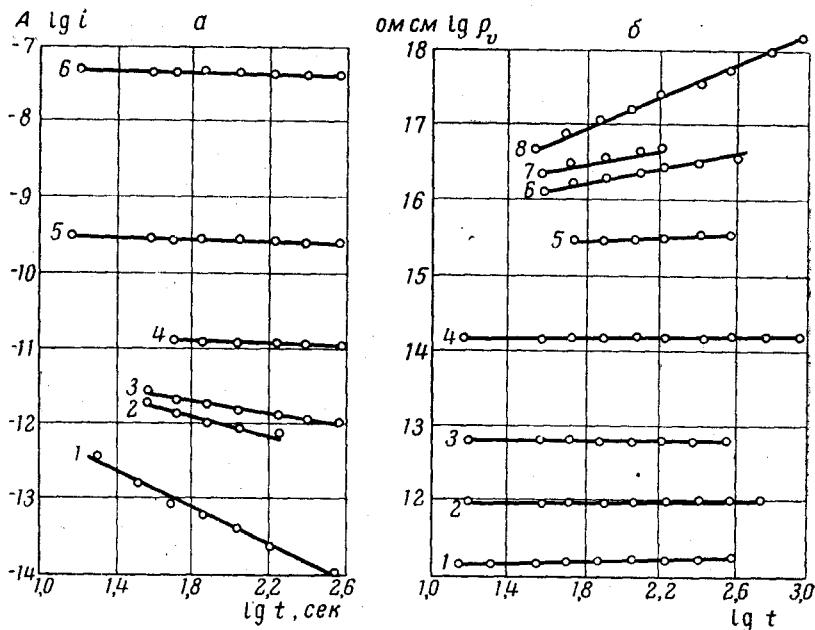


Рис. 1. Зависимость логарифма тока при заряде образцов Ф-3 (а) и логарифма удельного объемного сопротивления (б) от логарифма времени
а: 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — 15; 51; 5; 87; 100; 133,5 и 184,2° соответственно; б — 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 — 203,8; 184,2; 163; 133,5; 100; 79,3; 51,5; 15°; соответственно

до 10^{-14} , т. е. примерно в 30 раз. Формула (1) выполняется также и для тока разряда i_p , текущего через образец, замкнутый накоротко после заряда.

При повышении температуры величина i на рис. 1, а увеличивается.

На рис. 1, б приведены зависимости логарифма удельного объемного сопротивления от $\lg \tau$ при различных температурах. Из рис. 1, б следует, что при повышении температуры значения ρ_v уменьшаются во всем изученном интервале τ . Так, при переходе от 15 к 100° ρ_v падает от 10^{17} до $3 \cdot 10^{16}$ ом·см ($\tau = 60$ сек.).

Вышеприведенные данные показывают, что величина электропроводности или ρ_v Ф-3, рассчитанная по значениям i при каком-либо τ , не является константой, и существенно зависит от времени выдержки образца под напряжением.

На рис. 2 представлена зависимость $\lg \rho_v$ от величины обратной абсолютной температуры. Кривая 1 относится к значениям ρ_v , рассчитанным по величине тока, текущего через образец спустя $\tau = 100$ сек. после приложения напряжения. Из рис. 2 видно, что зависимость $\lg \rho_v = \varphi(1/T)$ в интервале 15—190° состоит из двух прямолинейных участков с различными углами наклона. При 90° эта зависимость претерпевает резкий излом. Согласно [6], температура стеклования T_c Ф-3 составляет 80° , т. е. излом зависимости логарифма эффективного удельного сопротивления от $1/T$ обнаружен непосредственно вблизи T_c . Аналогичное совпадение

дение T_c и температуры излома зависимости $\lg \rho_v = \varphi(1/T)$ наблюдалось ранее у низкомолекулярных веществ и полимеров [7].

Это совпадение может быть связано с тем, что при повышении температуры вблизи T_c резко возрастает подвижность частиц, переносящих заряды. Например, коэффициенты диффузии низкомолекулярных примесей

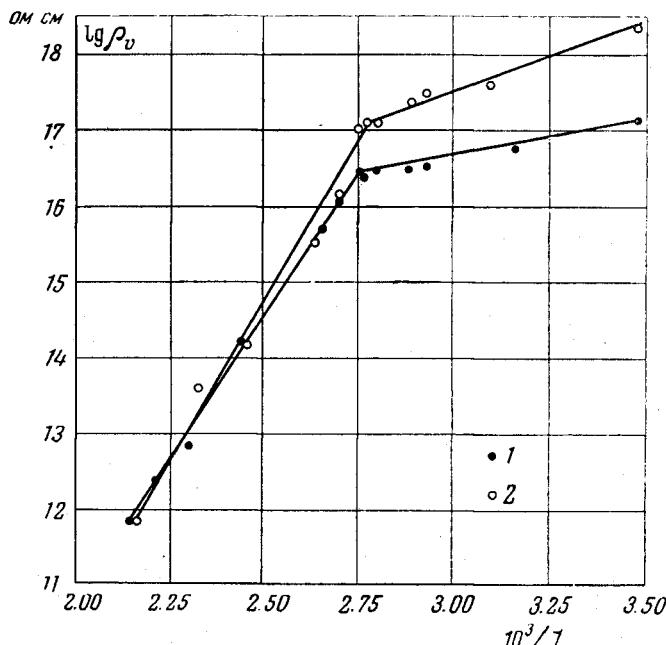


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления $\Phi\text{-}3$ от обратной абсолютной температуры:

1 — расчет по общему току; 2 — расчет по сквозному току

в стеклообразном состоянии полимера значительно меньше, чем в высокомодулем состоянии [8].

Кривая 2 на рис. 2 представляет зависимость от $1/T$ величины ρ_v , рассчитанной по значениям сквозного тока i_{ck} и характеризующей сквозную проводимость. Значение i_{ck} рассчитывалось следующим образом:

$$i_{ck} = \frac{Q_s - Q_p}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (2)$$

Здесь Q_s и Q_p — количество электричества, подведенное к образцу при заряде и отданное образцом при разряде; τ_1 и τ_2 — время начала и окончания отсчета величины тока при заряде. Значения Q_s и Q_p определялись путем интегрирования зависимостей ток — время.

Из рис. 2 видно, что в интервале $T < T_c$ величина ρ_v примерно на порядок превосходит ρ_v , а при более высоких температурах ρ_v и ρ_v практически совпадают. Это показывает, что выше температуры стеклования значения удельного сопротивления определяются сквозной проводимостью, т. е. связаны с прохождением через образец и выходом к электродам носителей зарядов. С другой стороны, значение удельного сопротивления $\Phi\text{-}3$ при $T < T_c$ в основном определяются поляризацией образца, а не переносом через него электричества. Так, согласно данным рис. 2, величина сквозного тока в этом интервале температур в 3—10 раз меньше суммарного тока, включающего в себя поляризационную составляющую.

На рис. 3 приведены зависимости логарифмов ρ_v и i_p Ф-З от логарифма времени при 126° . Образец после снятия кривых заряда и разряда (кривая 1 и черные точки на кривой 3) был нагрет до 215° и подвергнут электроочистке, в процессе которой через него прошло некоторое количество электричества $Q = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ к}$, после чего были получены

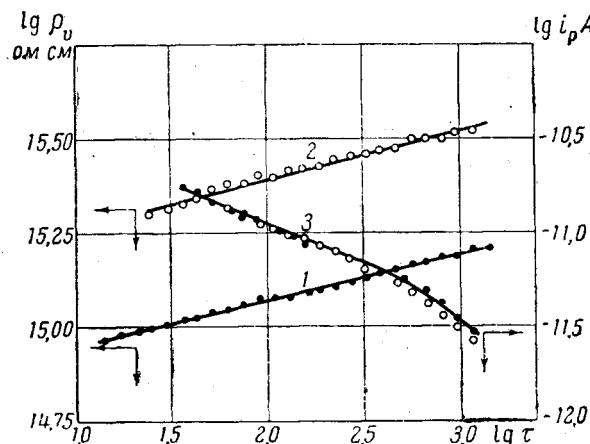


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления (1 и 2) и логарифма тока при разряде Ф-З (3) от логарифма времени
 $T = 126^\circ$ до и после электроочистки

кривые заряда и разряда образца. Результаты этого опыта нанесены на рис. 3 светлыми кружками. Из рис. 3 видно, что электроочистка образца сопровождается увеличением ρ_v примерно в два раза. Так как выше T_c значения ρ_v определяются у Ф-З сквозной проводимостью, то вышепри-

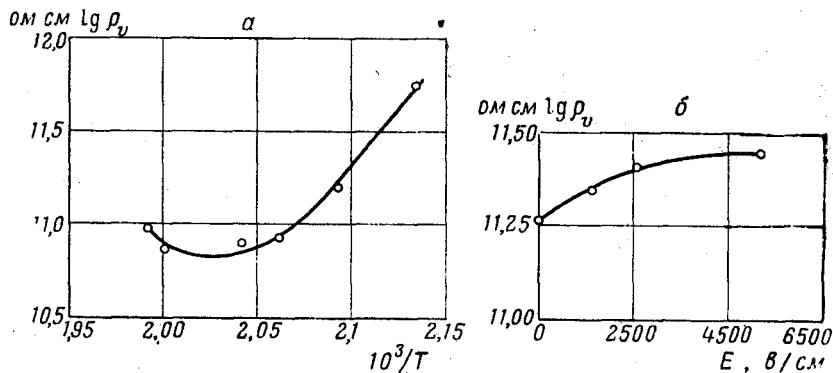


Рис. 4. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от $(1/T)$ (а) и от напряженности электрического поля (б), $T = 193^\circ$

веденные данные показывают, что электроочистка уменьшает сквозную проводимость. С другой стороны, зависимость величины тока разряда i_p от времени до и после электроочистки одинаковы (кривая 3 рис. 3). Это позволяет считать, что электроочистка не изменяет в нашем случае поляризационных процессов.

На рис. 4 приведены зависимости $\lg \rho_v$ от $1/T$ для Ф-З в интервале $190-230^\circ$. Видно, что в указанном интервале T при повышении температуры иногда наблюдается уменьшение тока. Это может быть связано как с наличием поляризационных процессов в данной области температур,

так и с повышением интенсивности очистки с ростом температуры. При постоянной температуре электроочистка образцов увеличивается с ростом напряженности E электрического поля. Вероятно, этим можно объяснить обнаруженное нами повышение ρ_v Ф-3 с ростом E при 193° (рис. 4, б).

Все это показывает, что вблизи температуры плавления Ф-3 ($T_{пл}=215^\circ$) во время снятия зависимости силы тока от времени при $i = 10^{-9} - 10^{-6} \text{ а}$ происходит заметная электроочистка полимера.

Можно предполагать, что увеличение ρ_v в интервале $T > T_c$ пропорционально количеству электричества, прошедшего через образец во время электроочистки. Выше показано, что после прохождения $Q = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ к}$ значение ρ_v при 126° возросло в два раза. С этой точки зрения для увеличения ρ_v исследованных нами образцов при $T > T_c$ на порядок необходимо, чтобы через них прошло примерно $Q = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ к}$ количества электричества. При $i = 10^{-6} \text{ а}$ для этого необходимо время порядка нескольких часов.

Как отмечалось, при $T < T_c$ значения ρ_v Ф-3 в основном определяются поляризационным током. Наличие данной составляющей тока в полярных полимерах естественно связать с дипольной поляризацией. У Ф-3, как у большинства полимеров, в переменных электрических полях наблюдаются дипольнорадикальная (д. р.) ($T < T_c$) и дипольно-эластическая (д. э.) ($T > T_c$) поляризация. Оба эти вида поляризации обусловлены тепловым движением полярных участков макромолекулы в аморфных областях. Кроме того, показано, что вблизи температуры плавления у данного полимера наблюдается характерное изменение с температурой величины диэлектрической проницаемости, связанное с ориентацией диполей в кристаллической фазе [9].

При наложении на образец постоянного электрического поля значение поляризационного тока будет максимальным при отсчете спустя τ сек. после приложения E , если τ будет примерно равно времени релаксации для дипольной поляризации. С этим связано наличие максимумов на зависимости i от температуры, обнаруженных у пластиков на основе поливинилхлорида [2], у окисленного полиэтилена [3] и поливинилацетата [4]. Значению τ соответствует при $0,3 < n < 1,2$ f (1) частота переменного тока [11]

$$f = \frac{0,1}{\tau}. \quad (3)$$

Согласно принципу суперпозиции токов в случае применимости формулы (1) и при $0,3 < n < 1,2$ значение мнимой части ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости при частоте f (3) связано с ρ_v следующим образом:

$$\epsilon'' \left(f = \frac{0,1}{\tau} \right) = \frac{1,8 \cdot 10^{13}}{\rho_v(\tau)} \cdot \tau. \quad (4)$$

В работах [2—4] показано, что применение (4) для полимеров позволяет из измерений ρ_v вычислить значения ϵ'' в области частот $10^{-2} - 10^{-6} \text{ Гц}$, причем полученные таким образом величины ϵ'' хорошо согласуются с результатами измерений при частотах $10 - 10^3 \text{ Гц}$ в переменных полях.

На рис. 5, а представлена зависимость ϵ'' Ф-3 от температуры на частоте $f = 10^{-3} \text{ Гц}$, рассчитанная нами согласно (4) по данным работы [1]. Из рис. 5, а видно, что при -33° на указанной зависимости наблюдается максимум. Этот максимум следует связать с д. р. поляризацией. Из полученной нами ранее [9] зависимости частоты максимума диэлектрических потерь Ф-3 от температуры следует, что максимум при $f = 10^{-3} \text{ Гц}$ должен наблюдаться вблизи названной температуры. Это позволяет заключить, что значения ρ_v Ф-3 в области $-150 \div +20^\circ$ в основном определяются установлением д. р. поляризации.

При повышении температуры в области 20—80° у Ф-З можно было ожидать максимума тока заряда, обусловленного д. э. поляризацией, как это обнаружено у других полимеров (2—4). Однако, как видно из рис. 1, а, такого максимума нами не обнаружено. Возможно, что это связано как с тем, что д. э. потери ϵ'' у Ф-З в несколько раз меньше д. р.,

так и с тем, что в области ожидаемого максимума становится значительной сквозная проводимость. С первой из указанных причин авторы [4] связывают отсутствие максимума тока вблизи T_c у полиметилметакрилата.

На рис. 5, а дана зависимость от температуры показателя степени n в (1) для процессов разряда образца. Видно, что величина n уменьшается

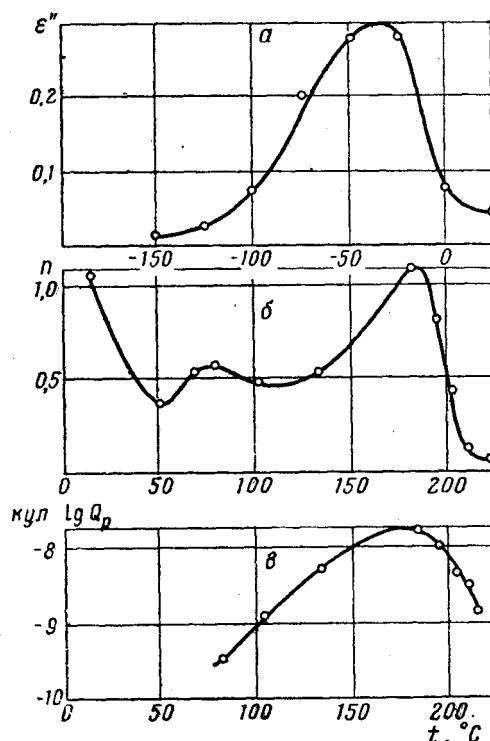


Рис. 5. Зависимость от температуры минимум частоты диэлектрической проницаемости (а), показателя степени в формуле Кюри для токов разряда (б) и количества электричества, отданного образцом при разряде (в)

а — величина ϵ'' рассчитана по данным работы [1] согласно (4), частота 10^3 Гц; б и в — время заряда 300 сек., n и Q_p определены в интервале от 30 до 300 сек. после снятия напряжения и замыкания образца

с температурой от 15 до 50°, а затем дважды проходит через максимум при 80 и 185°.

Значение n в процессе разряда характеризует скорость деполяризации образца в интервале времени измерений t_1-t_2 . Если при некоторой температуре время релаксации поляризационного процесса, с которым связан ток разряда, сравнимо с временем измерений, то величина n будет максимальна.

При более низких и более высоких температурах n должно иметь меньшее значение, так как в исследуемом интервале времен скорость деполяризации будет меньше. С этой точки зрения максимумы на кривой $n-T$ (рис. 5, б) могут быть связаны с наличием у Ф-З в интервале 50—200° двух поляризационных процессов. Максимум при 80° обусловлен д. э. поляризацией [9]. Второй максимум n на кривой рис. 5, б при 185° можно связать с движением диполей в кристаллической фазе, которое у Ф-З обнаруживается в переменных электрических полях по уменьшению величины диэлектрической проницаемости при плавлении [9].

Интересно отметить, что в интервале температур данного максимума n наблюдается максимум на температурной зависимости количества электричества Q_p , прошедшего через измерительный прибор при разряде за время от 30 до 300 сек. Наличие максимума Q_p при некоторой температуре может свидетельствовать о том, что при данной температуре время опыта и время релаксации основного поляризационного процесса одинаковы.

Однако уменьшение n и Q_p с температурой на рис. 5, б и в при 180—210° может быть обусловлено как уменьшением времени релаксации, так

и «вырождением» данного процесса при постепенном плавлении Ф-З в этом интервале температур.

Выражаем благодарность В. М. Мараконову за помощь при измерениях.

Выводы

1. В интервале от 15 до 230° изучены зависимости ток — время для процессов заряда и разряда образцов Ф-З. Установлено, что при температурах ниже T_c значения удельного объемного электрического сопротивления обусловлены в основном поляризационными токами, а при $T > T_c$ — сквозной проводимостью. Последняя может быть существенно уменьшена путем электроочистки образцов.

2. При изучении электропроводности Ф-З при постоянном напряжении обнаружены все три вида дипольной поляризации, которые наблюдаются в переменных электрических полях и связаны с тепловым движением полярной макроцепи.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
23 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. M u n i c k, J. Appl. Phys. 27, 1114, 1956.
2. W. Reddish, Доклад на симпозиуме по физическим свойствам полимеров, Лондон, 1958.
3. W. Reddish, Makromolek. Chem., 8, 100, 1960.
4. H. U. N e g w i g, E. J e n s c k e l, Ztschr. für. Elektrochemie, 63, 360, 1959.
5. Б. И. Сажин, В. С. Скурихиная, Высокомолек. соед. 2, 1535, 1960.
6. E. J e n s c k e l, Kunststoffe, 43, 454, 1953.
7. Н. И. Шишкин, М. П. Вершинина, Физика твердого тела, 1, 798, 1959.
8. Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 25, 458, 1955.
9. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Ж. техн. физики, 26, 1723, 1956.
10. F. K r u m, F. Mü l l e r, Koll.-Z., 165, 71, 1959.
11. B. V. Hamon, Proc. Instn. elektr. Engr., 99, 152, 1958.

INVESTIGATION OF THE ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYMERS.

II. POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE

B. I. Sazhin, N. P. Stafeeva

S u m m a r y

The results of an investigation of the electroconductivity of polytrifluorochloroethylene at 15—230° C have been presented. It has been shown that below the glass transition temperature the values for the specific resistance of the polymer are basically determined by the polarization currents, whereas for $T > T_g$ by translational conductivity. Three polarization processes have been revealed, discovered earlier with polytrifluorochloroethylene in alternating electrical fields.