

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

IV. ВЛИЯНИЕ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ (ПОЛИСТИРОЛ, ПОЛИ-*n*-ХЛОРИСТИРОЛ, СОПОЛИМЕР СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА)

Б. И. Сажин, М. П. Эйдельманн

Введение

В последнее время измерения электропроводности все более широко применяются при исследовании дипольной поляризации в полимерах. Это становится возможным благодаря тому, что в области проявления данной поляризации соответственно изменяются как величины, так и характер зависимости тока или удельного объемного электрического сопротивления ρ_v , от температуры и времени выдержки образца под напряжением τ . Феноменологическая теория [1, 2] позволяет связать значение ρ_v , измеренное в момент времени τ , с величиной фактора диэлектрических потерь ϵ'' , причем времени τ соответствует частота переменного поля, примерно равная $0,1/\tau$.

При $\tau = 0,01 \pm 10000$ сек., можно получить данные для ϵ'' в области частот от 10 гц до 10^{-5} гц. Изучение электрических релаксационных явлений на таких низких частотах позволяет существенно дополнить результаты, полученные при более высоких частотах, при которых различные релаксационные процессы во многих случаях накладываются друг на друга.

Однако необходимо прежде всего выяснить, насколько хорошо теория [2] применима в случае полимеров. Это можно сделать, сопоставив значения ϵ'' , полученные для частоты f из ρ_v согласно [2] и определенные на этой же или близкой частоте на мосте переменного тока.

Настоящая работа посвящена изучению влияния дипольной поляризации на электропроводность полистирола (сокращенно ПС) поли-*n*-хлорстирола (ППХС) и сополимера стирола с акрилонитрилом 72 : 28 (СН-28) и выяснению возможностей применения теории [2] для определения ϵ'' при низких частотах из данных, полученных на постоянном токе. Последнее потребовало создания специальной установки для измерений токов при малых временах τ .

Образцы и методика измерений

Были исследованы технически чистые ПС, ППХС и СН-28. Образцы из названных материалов приготавливали путем прессования при температурах, превышающих температуру стекловидного состояния (T_c) примерно на 80° .

Образцы представляли собой диски толщиной $0,5 \div 2$ мм и диаметром 50—100 мм. В качестве электродов применяли алюминиевую фольгу толщиной 0,055 мм, припрессованную к образцу. Перед измерениями образцы в течение нескольких часов отжигали при температурах, превышающих T_c примерно на 30° .

Для измерений диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) была использована следующая аппаратура: на частоте 50 гц — высоковольтный мост типа Р-525; на частотах $400 \div 10^4$ гц — мост типа МЛЕ-1; на частотах $6 \cdot 10^4 \div 1,5 \cdot 10^6$ гц — куметр типа КВ-1.

Методика измерений зарядных токов при $\tau = 10 \div 1200$ сек описана ранее в работах [3].

Для измерений зарядных токов при малых временах от 10 мсек до 10 сек была собрана специальная установка, блок-схема которой представлена на рис. 1.

Подача напряжения на образец и запись тока синхронизируются при помощи реле P и специального устройства осциллографа МПО-2. Перед началом измерения ключи K_1 и K_2 ставят в положение I. После начала движения и прохождения заданного куска пленки замыкаются контакты B и B' осциллографа. При замыкании контактов B и B' срабатывает реле P , контакты реле KP замыкаются и на образец подается напряжение.

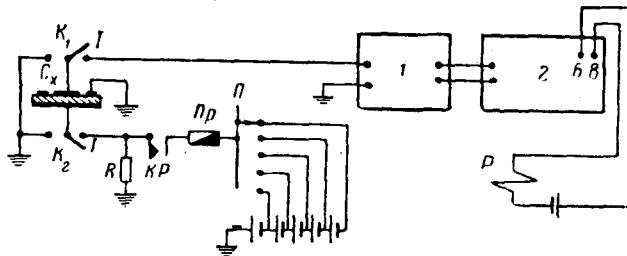


Рис. 1. Блок-схема установки для измерений удельных электрических сопротивлений при малых временах (0,01 \div 1 сек)

Cx — образец; 1 и 2 тераомметр типа МОМ-4 и осциллограф типа МПО-2; P — электромагнитное реле; R — сопротивление 10^7 ом; Pr — плавкий предохранитель

Сопротивление $R = 10^7$ ом вместе с сопротивлением утечки между контактами KP реле составляет делитель напряжения, благодаря которому при разомкнутых контактах реле P и ключах K_1 и K_2 в положении I устраняется подзаряд образца через сопротивление утечки между контактами реле.

Общая чувствительность установки по напряжению при использовании вибратора МОВ-2 типа IX составляла $3,6 \cdot 10^{-3}$ в/мм.

Чувствительность установки по току составляет $3,6 \cdot 10^{-3} / R_{\text{эт}}$, где — $R_{\text{эт}}$ — эталонное сопротивление в приборе МОМ-4, через которое осуществляется заряд образца. Значения $R_{\text{эт}}$ изменяются в пределах от 10^3 до 10^6 ом.

Для исключения погрешности, связанной с зарядкой входной емкости прибора, значения $R_{\text{эт}}$ определяли по следующей формуле

$$\tau \geq \frac{100n}{P} R_{\text{эт}} C, \quad [4]$$

где n — показатель степени в формуле Кюри $i = i_0 \tau^{-n}$ [4]; P — погрешность в %; τ — время отсчета; C — емкость образца и входная емкость прибора.

При $C = 50$ пФ; $n = 1$; $P = 5\%$ и $\tau = 1$; 0,1 и 0,01 сек использовали $R_{\text{эт}} \leq 10^6$; 10^8 к 10^7 ом соответственно.

Следовательно, максимальная чувствительность по току имеет место при $R_{\text{эт}} = 10^6$ ом и составляет $3,6 \cdot 10^{-12}$ А/мм.

Погрешность измерений ε'' при $50 \div 1,5 \cdot 10^6$ гц составляла $\pm 10\%$. Значения сопротивлений измеряемых образцов при постоянном токе определялись с той же погрешностью.

Величины ε'' на частоте f рассчитывали по значениям удельных объемных сопротивлений по формуле

$$\varepsilon'' = \frac{1,8 \cdot 10^{12} \tau}{\rho_v \cdot C}, \quad (1)$$

причем предполагается, что $f = C/\tau$ и $C = 0,1$ [2].

Последнее соотношение не является точным. Однако при $0,3 < n < 1,2$ ошибка в определении f и ε'' не превышает $\pm 5\%$ [2]. Для некоторых полимеров n может лежать вне указанного интервала. Ниже приведены значения C , полученные нами, согласно [2] для различных n :

$n \dots 0,1$	$0,2$	$0,4$	$0,8$	$1,2$	$1,4$	$1,6$
$C \dots 0,0890$	$0,097$	$0,100$	$0,103$	$0,098$	$0,091$	$0,080$

Из приведенных данных видно, что при использовании формулы (1) при $n = 1,6$ ошибка в определении ϵ'' и ρ_v может составлять 20%.

Измерения ϵ'' и ρ_v проводили на нескольких образцах. Разброс точек на ниже-приведенных рисунках связан как с переходом от одной установки к другой, так и с использованием различных образцов.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 2 для ПС, ППХС и СН-28 представлены зависимости $\lg \rho_v$ от величины обратной абсолютной температуры. Причем время выдержки образца под напряжением изменялось от 0,01 до 1200 сек. Из рис. 2 видно, что у всех названных материалов на кривых $\lg \rho_v - 1/T$ можно выделить три области температур, в которых различен характер зависимости ρ_v от времени выдержки образца под напряжением и от температуры. При сравнительно низких температурах (область I) значение ρ_v резко увеличивается с ростом τ и незначительно уменьшается с температурой. В области II (вблизи T_c) величина ρ_v существенно зависит от τ и проходит через минимум при повышении температуры. Наконец, при более высоких температурах (область III) величина ρ_v значительно более резко зависит от температуры, чем в области I и не зависит от τ . Аналогичные данные получены для поливинилацетата [5], полиметилметакрилата [5, 6], политрифторхлорэтилена [6, 7] и пластикатов на основе поливинилхлорида [9].

Значения ρ_v в областях I и II в основном определяются поляризацией образца. Об этом свидетельствует резкая зависимость ρ_v от τ , а также то, что значение сквозного тока, оцененное по разности зарядного и разрядного количества электричества [7], в этих областях значительно меньше, чем величина тока измеряемого при заряде.

Механизм поляризационных процессов в области I практически не изучен. Для области II установлено, что минимум ρ_v в этой области температур связан с дипольной поляризацией, которая обусловливает так называемые дипольно-эластические потери в переменных полях [5]. Значение ρ_v в области III определяется процессом сквозной проводимости, что подтверждается результатами изучения влияния примесей [5] и электроочистки [7] на электропроводность в данной области температур. При переходе от ПС к ППХС и СН-28 возрастает величина произведения $n_0 \mu_{\text{эфф}}^2$, где n_0 — число полярных групп в 1 см³, а $\mu_{\text{эфф}}$ — эффективный дипольный момент этих групп. В соответствии с этим увеличиваются диэлектрические потери этих веществ [8] и возрастает влияние дипольной поляризации на ρ_v вблизи T_c . Так, при $\tau = 15$ сек величина ρ_v в области минимума у ПС, ППХС и СН-28 составляет $2,5 \cdot 10^{16}$; $6 \cdot 10^{14}$ и $2 \cdot 10^{14}$ ом·см соответственно.

Из значений ρ_v можно рассчитать величины ϵ'' по формуле (1). Значение ϵ'' , рассчитанное по (1), определяется процессом дипольной поляризации, если к материалу применим принцип суперпозиции токов, т. е. значения ρ_v не зависят от напряжения, а процесс заряда полностью обратим, т. е. можно пренебречь сквозной проводимостью. Нами была уточнена возможность применения (1) для расчета ϵ'' в области II для ПС, ППХС и СН-28. В интервале 100–1500 σ в наших опытах величина ρ_v , ПС, ППХС и СН-28 не зависит от поданного на образец напряжения, как это наблюдалось и для других полимеров [5, 9].

На рис. 3, а для ППХС представлены зависимости логарифма величины тока заряда (черные точки) и разряда (светлые кружки) от логарифма τ при различных температурах. Видно, что при 72° токи заряда и разряда образца совпадают по величине при $\tau < 60$ сек, а при больших выдержках ток заряда незначительно зависит от времени и все более значительно превосходит ток разряда. Это показывает, что значения ϵ'' , определенные по ρ_v , в первом интервале τ определяются, в основном, поляризацией образца, а во втором интервале τ на величину ϵ'' существенно влияет

сквозная проводимость. При 115° влияние последней значительно меньше, что следует из того, что зарядный и разрядный ток совпадают при данной температуре в пределах $\pm 10\%$ во всем интервале τ .

При более высокой температуре (140°) значения тока заряда сравнительно мало зависят от τ и в $3 \div 100$ раз превосходят величины тока

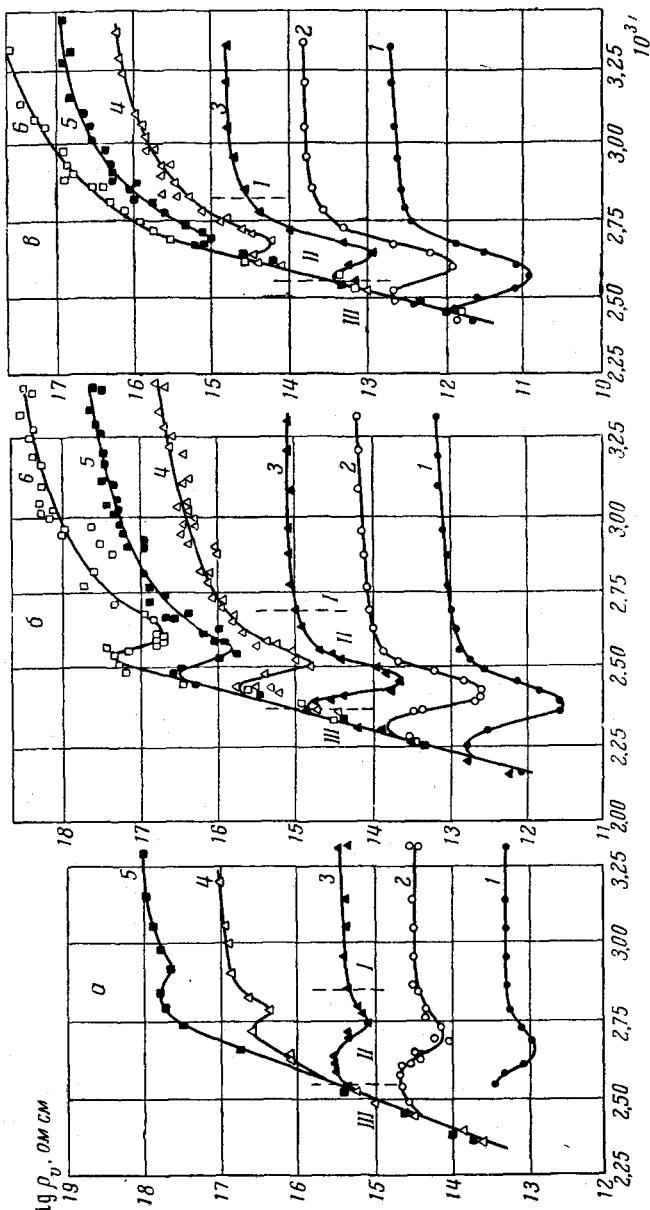


Рис. 2. Зависимость логарифма удельного объемного электрического сопротивления полистирола (a), поли-*n*-хлорстиrola (б) и сополимера стирола с акрилонитрилом 72 : 28 (в) от величины обратной абсолютной температуры.

1, 2, 3, 4, 5 и 6 — $\tau = 0,01; 0,1; 1,0; 15; 130$ и 1200 сек соответственно

разряда. Все это показывает, что при 115° значения i при заряде в основном определяются поляризационными процессами, интенсивность которых уменьшается при более высоких и низких температурах. Аналогичные представленные на рис. 2, а для ППХС данные, подтверждающие возрастание интенсивности поляризационных процессов в области II, были получены также для СН-28. Это, в свою очередь, показывает, что величина e'' , рассчитанная по (1), в области II в основном определяется дипольной поляризацией.

Об этом же свидетельствуют представленные на рис. 3, б и 3, в зависимости ϵ'' от температуры для ППХС и СН-28 при частотах 10 гц и 50 гц. Значения ϵ'' на частоте 10 гц определяли, согласно (1), по

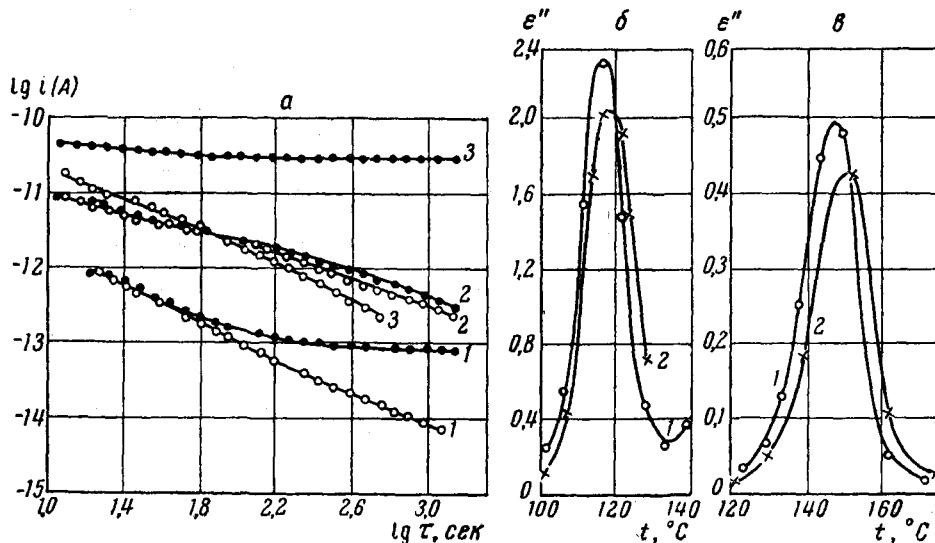


Рис. 3. Зависимость логарифма величины тока заряда и разряда ППХС от логарифма времени выдержки образца под напряжением и времени разряда (а) и зависимость ϵ'' СН-28 (б) и ППХС (в) от температуры:

а: ● и ○ — заряд и разряд соответственно; кривые 1, 2 и 3 — 72; 115 и 140° соответственно; б и в — кривые 1 и 2 — 10 и 50 гц

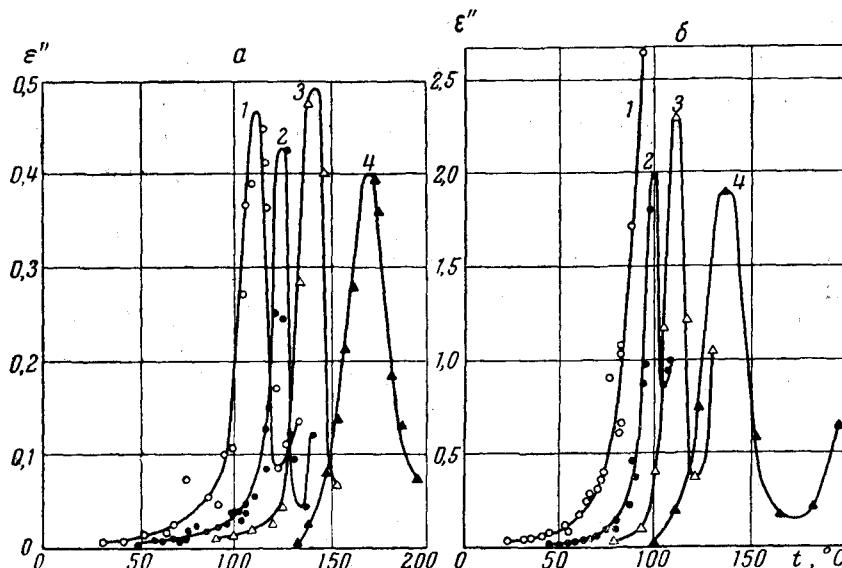


Рис. 4. Зависимость ϵ'' ППХС (а) и СН-28 (б) от температуры

1, 2, 3 и 4 — частота 8 \cdot 10⁻⁵; 6,3 \cdot 10⁻³; 1,0 и 2,5 \cdot 10³ гц соответственно

величинам ρ_v , измеренным на постоянном токе, а на частоте 50 гц — непосредственными измерениями на мосте. Как видно из рисунков, величины ϵ'' проходят при изменении температуры через максимум на данных частотах у СН-28 в области 100 \div 130° у ППХС — в области 120 \div

$\div 170^\circ$. Эти максимумы обусловлены дипольно-эластическими потерями, причем форма кривых и величина ϵ'' в максимуме примерно одинаковы как на частоте 10 Гц, так и на частоте 50 Гц, т. е. измерения электропроводности на постоянном токе у названных материалов в области II могут быть использованы для количественного анализа дипольно-эластических потерь.

Для ПС расхождения между величинами ϵ'' , определенными методом постоянного тока и измеренными в переменных полях (например, [10, 11]) составляют $20 \div 60\%$. Возможно, что это связано с повышением

величины тока, измеряемого при заряде, вследствие поверхностных эффектов между измерительным электродом и охранным кольцом [3]. Кроме того, величина ϵ'' не-

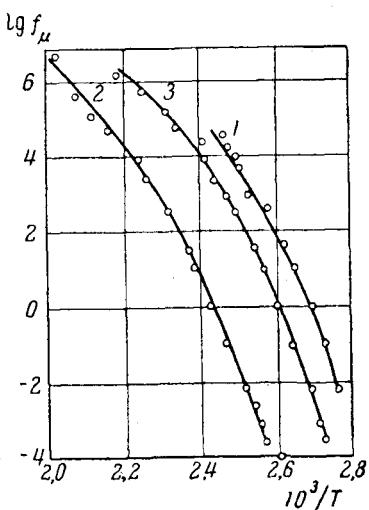


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость логарифма частоты, при которой наблюдается максимум ϵ'' , от величины обратной абсолютной температуры
1, 2 и 3 — ПС, ППХС и СН-28 — соответственно

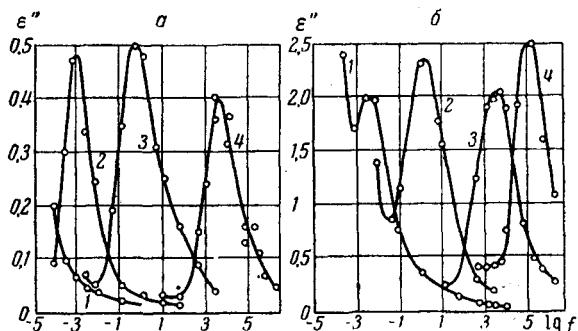


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость ϵ'' ППХС (а) и СН-28 (б) от логарифма частоты
а: 1, 2, 3 и 4 — 100; 120; 138 и 173° соответственно
б: 1, 2, 3 и 4 — 100; 111; 134 и 159° соответственно

сколько увеличивается при понижении температуры, как показано в работе [13].

На рис. 4 даны зависимости ϵ'' от температуры у ППХС и СН-28 при частотах $8 \cdot 10^{-5}$; $6,3 \cdot 10^{-3}$; $1,0$ и $2,5 \cdot 10^3$ Гц. Из этих данных следует, что в исследованном интервале температур у названных материалов на дипольно-эластические потери, обусловливающие максимумы ϵ'' , при низких частотах накладываются потери вследствие сквозной электропроводности. В связи с этим, например, при частоте $8 \cdot 10^{-5}$ Гц у СН-28 не удалось обнаружить максимума ϵ'' .

На рис. 5 приведены зависимости логарифма частоты, при которой наблюдается максимум ϵ'' , от величины обратной абсолютной температуры. Видно, что данные зависимости у ППХС, ПС и СН-28 не могут быть представлены прямой линией, т. е. у этих материалов в широком интервале T значения энергии активации не остаются постоянными.

На рис. 6 представлены зависимости ϵ'' от частоты для ППХС и СН-28 при различных температурах.

Существенной особенностью зависимостей $\epsilon'' = \varphi(\lg f)$ для ППХС (рис. 6, а) является их несимметричность, причем при повышении температуры несимметричность зависимостей $\epsilon'' = \varphi(\lg f)$ сохраняется во всем измеренном интервале температур $138 \div 173^\circ$.

Этот результат совпадает с данными, полученными ранее для ряда полимеров галоидозамещенных стиролов в работе [12] в более узком интервале частот.

В работе [14] у полимеров стирола и его галоидопроизводных, в том числе и у ППХС, в интервале температур непосредственно вблизи T_c наблюдались максимумы механических потерь, которые могут быть связаны с подвижностью боковых радикалов при $T < T_c$. Следует отметить, что у ППХС и других полярных полимеров с данным видом теплового движения должны быть связаны соответствующие дипольные потери, которые могли бы проявиться на температурной зависимости ϵ'' при частотах менее 1 Гц. Однако обнаружить максимумы ϵ'' , соответствующие этим потерям, не удалось. Возможно, что отмеченная выше асимметрия кривых $\epsilon'' - \lg f$ для ППХС обусловлена суперпозицией двух релаксационных процессов.

Выводы

1. Значения удельного объемного электрического сопротивления полистирола, поли-*n*-хлорстирола и сополимера стирола с акрилонитрилом вблизи T_c проходят при изменении температуры через минимум. Эти минимумы соответствуют максимумам дипольно-эластических потерь.

2. Феноменологическая теория [2] позволяет из значений ρ_v , определенных в области минимума, рассчитать величины фактора потерь при низких частотах $10 - 10^{-5}$ Гц, причем полученные значения в пределах погрешностей измерений и расчетов совпадают с результатами непосредственных измерений ϵ'' в переменных полях.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
5 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Физика диэлектриков. Под ред. А. Ф. Вальтер, ГТТИ, 1932 г.
2. В. В. Натоп, Proc. Instn. electr. Engr., 99, IV, 151, 1952.
3. Б. И. Сажин, В. С. Скурихина, Высокомолек. соед., 2, 1535, 1960.
4. Испытания электролизующих материалов. Под ред. М. М. Михайлова, ОНТИ, 1936.
5. H. Herwig, E. Jenckel, Zts. f. Elektrochimie, 63, 360, 1959.
6. R. I. Münick, J. Appl. Phys., 27, 1114, 1956.
7. Б. И. Сажин, Н. П. Стafeева, Высокомолек. соед., 2, 1541, 1960.
8. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Усп. химии, 29, 864, 1960.
9. W. Reddish, Silver Jubilee Symposium on the Physical Properties of Polymers. 15—17 апреля 1958 г. Лондон, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Висбаден, 1959 г.
10. Г. П. Михайлов, Усп. химии, 24, 875, 1955.
11. F. Müller, O. Bögens, Kolloid Zts., 140, 121, 1955.
12. К. З. Фаттахов, Ж. техн. физ., 22, 313, 1952.
13. S. Saito, T. Nakajamo, J. Appl. Polymer. Sci., 2, 93, 1959.
14. K. H. Illers, E. Jenckel, Rheol. Acta, 1, 322, 1958, J. Polymer Sci., 41, 528, 1959.

STUDIES ON THE ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYMERS. IV. EFFECT OF DIPOLE POLARIZATION (POLYSTYRENE, POLY-*p*-CHLOROSTYRENE, STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER)

B. I. Sazhin, M. P. Eidelnant

С у м м а р у

The temperature dependence of the specific resistance ρ_v of polystyrene, poly-*p*-chlorostyrene and styrene-acrylonitrile copolymer (72 : 28) has been presented for stress durations ranging from 10 msec. to 1200 sec. A minimum has been observed in the correlations $\log \rho_v = \phi(1/T)$ in the vicinity of T_g , due to dipole-elastic polarization. The loss factor ϵ'' has been computed from the ρ_v values for frequencies 10^{-4} —10 Hz. The values obtained coincide, within the limits of error of measurement and calculation, with direct measurements of ϵ'' in alternating fields.