

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

V. ПОЛИКАРБОНАТ, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, СМЕШАННЫЙ
ПОЛИЭФИР, ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН

B. И. Сажин, M. P. Эйдельнант

Изучение удельного объемного сопротивления (ρ_v) у таких аморфных полимеров как поливинилацетат и полиметилметакрилат [1], полистирол и его производные [2], показало, что характер зависимости ρ_v от температуры (T) и времени выдержки образца под напряжением (τ) различен в областях T выше и ниже температуры стеклования (T_c). При $T > T_c$ у названных полимеров значения ρ_v не зависят от τ , резко уменьшаются при нагревании и определяются сквозной проводимостью. При $T < T_c$ ρ_v существенно зависит от τ , менее резко, чем в интервале $T > T_c$, изменяется с температурой и определяется величиной поляризационного тока.

Вблизи T_c у некоторых из названных полимеров на кривых $\lg \rho_v - T$ при $\tau = \text{const}$ обнаружен минимум, обусловленный установлением дипольно-эластической (д. э.) поляризации. Для многих полимеров при $T < T_c$ имеет место дипольно-радикальная (д. р.) поляризация, обусловленная движением боковых радикалов или небольших участков основной цепи макромолекулы. Влияние д. р. поляризации на зависимость ρ_v от T и τ практически не изучено. Также не исследовано влияние кристаллизации полимеров на электропроводность.

В связи с этим данная работа посвящена изучению удельного объемного сопротивления у кристаллических полиэфиров, для которых характерно наличие д. э. и д. р. поляризации. Были исследованы: поликарбонат (ПК), полиэтилентерефталат (ПЭТ), смешанный полиэфир терефталевой кислоты (0,8 моля), себациновой кислоты (0,2 моля) и этиленгликоля (1 моль) — ТСЭ-80, а также полиоксиметилен (ПОМ).

Как показано в работах [1—3], теория диэлектрических потерь позволяет рассчитать из значений ρ_v величины мнимой части комплексной диэлектрической постоянной (ϵ'') при частотах $f = 0,1/\tau$ ($10^{-4} \div 10$ гц). Представляло интерес использовать этот метод для ТСЭ-80 и ПОМ, у которых на более высоких частотах различные виды дипольных потерь точно перекрываются.

Образцы и методика измерений

Образцы исследуемых полимеров приготавливали путем прессования. В качестве электродов использовали припрессованную алюминиевую фольгу. Полученные прессованием образцы ПК были прозрачны, и, по-видимому, имели небольшую степень кристалличности [4].

Образцы ПЭТ, ТСЭ-80 и ПОМ после прессования были непрозрачны, т. е. были частично закристаллизованы. Для получения прозрачных образцов ПЭТ и ТСЭ-80 с пониженной степенью кристалличности расплавленные образцы с припрессованными электродами резко охлаждали в жидким азоте. Для повышения степени кристалличности исходные образцы ПЭТ были отожжены при 200° в течение 24 час., ТСЭ-80 — при $90 \div 100^\circ$ в течение $2 \div 3$ час., а ПК при 210° в течение 2 час.

Кроме отечественного ПЭТ, были испытаны образцы полимера фирмы ICI. Оказалось, что значения ρ_v ПЭТ в обоих случаях практически совпадают. Методика изме-

рений ρ_v при $20 \div +200^\circ$ и $\tau = 0,01 \div 1200$ сек. описана ранее [2,5]. Измерения в области $T < 20^\circ$ были проведены в стеклянной и металлической колбах, аналогичных примененным в работах [6]. Измерения ρ_v ПК, ПЭТ и ТСЭ-80 производили при напряженности электрического поля $E = 0,2 \div 2$ кв/см, причем не было замечено зависимости ρ_v от E . В случае ПОМ при $E = 2 \div 10$ кв/см наблюдалось существенное уменьшение ρ_v с ростом напряженности поля, при 16° и $\tau = 0,01 \div 1$ сек. Приведенные на рис. 1 и 2 данные для ПОМ относятся к $E = 2,5$ кв/см.

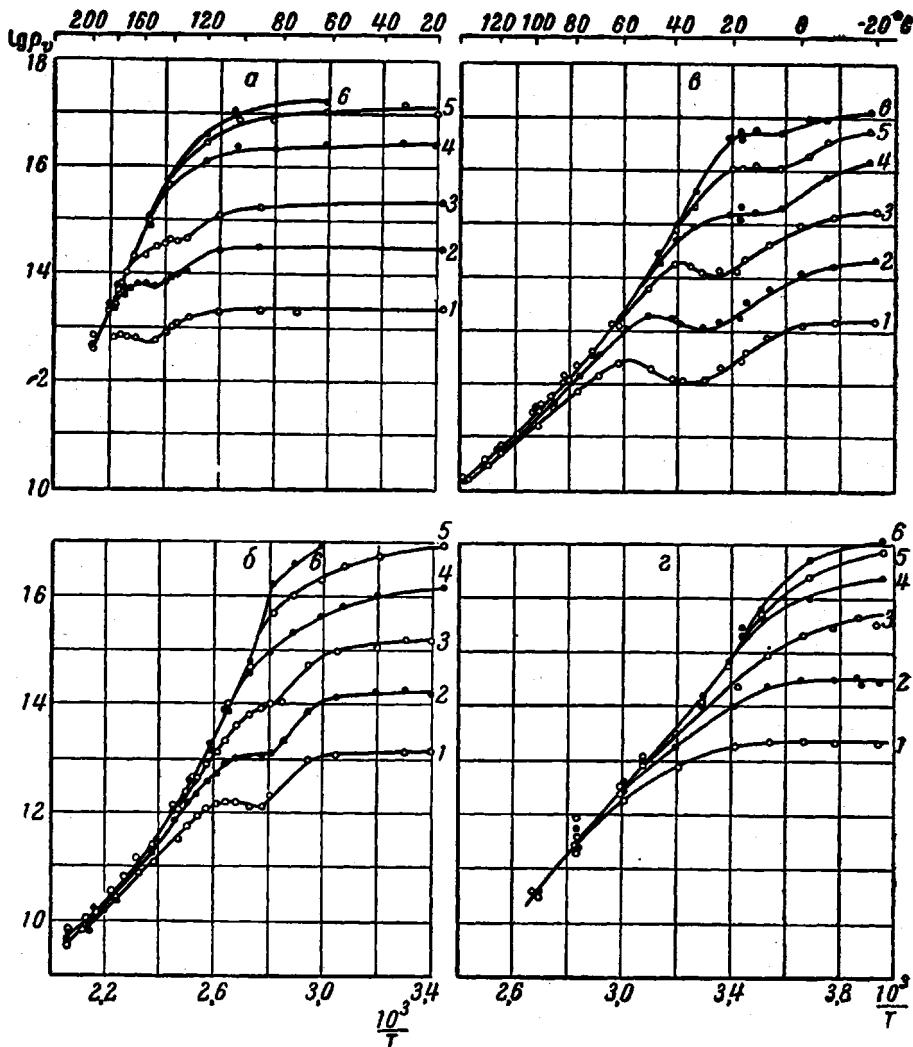


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от величины обратной абсолютной температуры:

а — ПК; б — ПЭТ; в — ТСЭ-80; г — ПОМ. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — $\tau = 0,01; 0,1; 1; 10; 100$ и 1200 сек. соответственно

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $\lg \rho_v - (1/T)$ в области температур $-20 \div +200^\circ$ при $\tau = 0,01 \div 1200$ сек. для ПК (рис. 1, а), ПЭТ (рис. 1, б), ТСЭ-80 (рис. 1, в) и ПОМ (рис. 1, г).

Данные, приведенные на рис. 1, относятся к кристаллическим образцам (ПЭТ и ПОМ — исходные образцы, ПК и ТСЭ-80 — отожженные образцы).

Из рис. 1 видно, что у всех полимеров в одной области температур ρ_v не зависит от времени выдержки образца под напряжением, в дру-

гой области температур ρ_v возрастает при увеличении τ . Для исследованных полимеров, как и в случае политрифтотрхлорэтилена [7], полистирола и его производных [2], в области температур, где ρ_v не зависит от τ , установлено, что токи заряда в сотни и тысячи раз перевышают разрядные токи. Это показывает, что в данной области температур значения ρ_v определяются сквозной проводимостью. В области температур, где ρ_v увеличивается с ростом τ , величина ρ_v определяется поляризационными процессами.

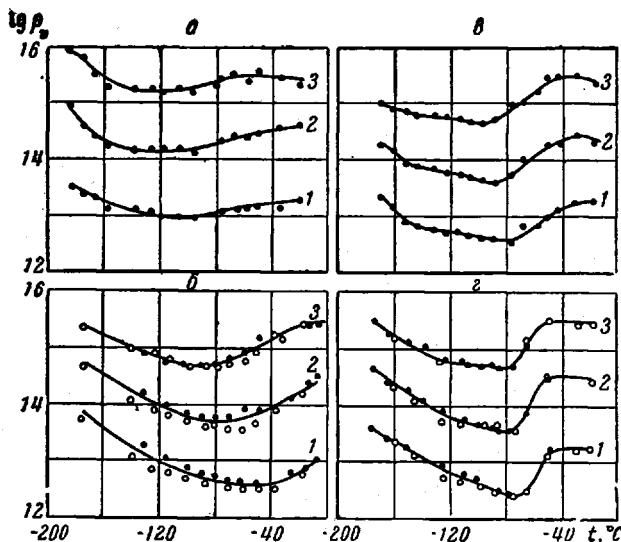


Рис. 2. Зависимость $\lg \rho_v$ от температуры для ПК (a);
ПЭТ (б); ТСЭ-80 (в) и ПОМ (г)
Кривые 1, 2 и 3 — $\tau = 0,01; 0,1$ и 1 сек. соответственно

Ниже приведены температуры (T_1), выше которых при $\tau > 14$ сек. величина ρ_v не зависит от τ , и температуры стеклования полимеров (T_c). Значения T_c и T_1 исследованных полимеров таковы:

Полимер	ПК	ПЭТ	ТСЭ-80	ПОМ
$T_1, ^\circ\text{C}$	144	90	45	10
$T_c, ^\circ\text{C}$	150[4]	80[8]	-1[9]	-40÷-60[10] ¹

Из этих данных видно, что с понижением T_c полимера переход к области сквозной электропроводности при $\tau > 14$ сек. наблюдается при температурах, превышающих T_c тем больше, чем ниже T_c . Как видно из рис. 1, наклон зависимости $\lg \rho_v - 1/T$ изменяется при переходе от области температур, где ρ_v определяется сквозной электропроводностью, к области температур, где ρ_v определяется поляризационными процессами.

В ряде работ [7, 11] отмечалось, что для многих полимеров температура излома близка к T_c . Однако из данных, приведенных выше и на рис. 1, видно, что это справедливо не для всех полимеров. У ПОМ излом зависимости $\lg \rho_v - 1/T$, связанный с переходом из области температур, где ρ_v определяется сквозной электропроводностью, в область температур, где ρ_v определяется поляризационными токами, даже при больших τ наблюдается при температурах значительно превышающих T_c .

Аналогично, и для других кристаллических полимеров с низкой T_c , таких как полиэтилен и политетрафторэтилен, значение ρ_v при комнатной температуре, т. е. при $T > T_c$, определяется поляризационными токами [5, 19].

¹ Для ПОМ приведена температура хрупкости по ASTM, которая близка к T_c полимера [10].

Следовательно, определение T_c по излому зависимости $\lg \rho_v - 1/T$ для полимеров с низкой T_c может привести к ошибочному результату. ρ_v в области сквозной электропроводности резко уменьшается с повышением температуры. Зависимость $\lg \rho_v - 1/T$ в данной области не всегда может быть представлена прямой линией. Особенно отчетливо криволинейность данной зависимости проявляется у ПЭТ. Можно было предположить, что это связано с дополнительной кристаллизацией образца в процессе снятия температурной зависимости. В связи с этим нами были сняты зависимости $\lg \rho_v - 1/T$ для отожженного образца ПЭТ. Для этого образца ПЭТ значения ρ_v несколько больше, но криволинейность зависимости $\lg \rho_v - 1/T$ в области сквозной электропроводности сохраняется.

Вблизи T_c для ПК, ПЭТ и ТСЭ-80 при малых τ на зависимости $\lg \rho_v - 1/T$ наблюдаются минимумы. Так, например, при $\tau = 0,01$ сек. минимумы ρ_v у ПК, ПЭТ и ТСЭ-80 лежат при $155,5$, 92 и 35° соответственно. При увеличении τ минимумы ρ_v смещаются в сторону более низких температур. При больших τ минимумы не наблюдаются вследствие наложения сквозной электропроводности.

Используя приближенный метод [2,12] мы рассчитали зависимости $\epsilon'' - T$ на частотах $f = 0,1/\tau$ по данным рис. 1 вблизи T_c . Оказалось, что минимумы ρ_v соответствуют максимумам ϵ'' , которые, как следует из их величины и положению по шкале температур, обусловлены д. э. потерями.

Таким образом, величина удельного объемного сопротивления исследованных полимеров вблизи T_c определяется д. э. поляризацией и сквозной электропроводностью. Ниже T_c у ПК при $T < 100^\circ$, у ПЭТ при $T < 60^\circ$, у ТСЭ-80 при $T < 0^\circ$, у ПОМ при $T < 0^\circ$ ρ_v мало изменяется с температурой и резко зависит от τ .

Данные о зависимости $\lg \rho_v$ от температуры при $\tau = 0,10 \div 1$ сек. в интервале температур $-20 \div -180^\circ$ представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что у всех исследованных полимеров при понижении T после области температур, где ρ_v мало изменяется с T , наблюдается минимум ρ_v . При увеличении τ минимумы ρ_v смещаются в сторону более низких температур.

Из данных рис. 2 были рассчитаны зависимости $\epsilon'' - T$ для частот 10 ; 1 и $0,1$ гц. Сопоставление полученных расчетом зависимостей $\epsilon'' - T$ для ПК, ПЭТ, ТСЭ-80 и ПОМ с зависимостями, полученными в переменных полях, показало, что максимумы ϵ'' , наблюдающиеся при $f = 10$; 1 и $0,1$ гц, соответствуют максимумам ϵ'' , наблюдаемым в данной обла-

Значения $\lg \rho_v$, мин., ϵ'' макс и T макс исследованных полимеров

№ п.п.	Полимер	$\lg \rho_v$, мин	ϵ'' макс	T макс, $^\circ\text{C}$	ϵ'' макс	T макс
		$f = 0,1$ гц		$f = 20000$ гц		
1	ПК	15,26	0,010	-120	0,018	-38
2	ПЭТ	14,73	0,033	-94	0,067	-3
3	ТСЭ-80	14,64	0,041	-98	0,053	-49
4	ПОМ	14,70	0,036	-80	0,080	-48

сти температур на более высоких частотах. В таблице приведены значения ϵ'' макс, рассчитанные по ρ_v для $f = 0,1$ гц, температура максимума T макс при $f = 0,1$ гц, а также величина ϵ'' макс, и T макс при 20000 гц.

Из таблицы видно, что максимумы ϵ'' при $f = 0,1$ гц лежат при более низкой температуре и по величине меньше, чем при $f = 20$ кгц. Увеличение ϵ'' макс при повышении частоты (т. е. температуры максимума) наблюдалось для данной области релаксации как при $\tau = 0,1 \div 10$ гц, где ϵ'' рассчитывалось по токам заряда, так и при $f = 50 \div 10^6$ гц.

Температуры и частоты, при которых наблюдаются максимумы ϵ'' , обнаруженные методом постоянного поля, хорошо укладываются на зависимости $\lg f_{\max} - 1/T_{\max}$, полученные в переменных полях и приведенные на рис. 3. Максимумы ϵ'' , соответствующие минимумам ρ_v на рис. 2, в работах [13, 14, 15] для ПК, ПЭТ, ТСЭ-80 связываются с д. р. поляризацией, а для ПОМ — с д. э. поляризацией.

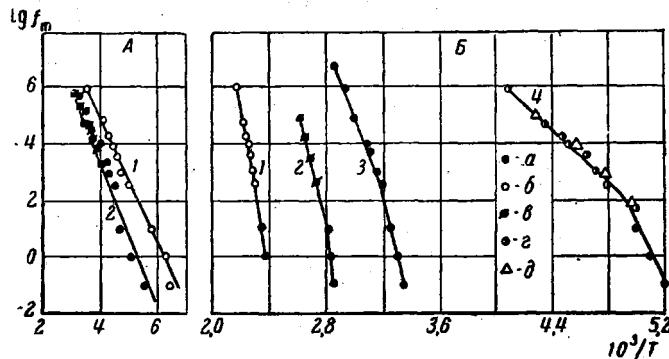


Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\max}$ от $1/T$: А — д. р. потери; Б — д. э. потери

А: 1 — ПК; 2 — ПЭТ; Б: 1 — ПК; 2 — ПЭТ; 3 — ТСЭ-80; 4 — ПОМ.
а—данные настоящей работы; б, в, г, д—данные работ [13, 14, 15, 17] соответственно

Из рис. 2, в и г видно, что минимумы на кривых $\lg \rho_v - T$ для ТСЭ-80 и ПОМ явно несимметричны. Особено отчетливо асимметрия минимума видна при $\tau = 1$ сек.

На рис. 4, а и б приведены зависимости $\epsilon'' - T$ для ТСЭ-80 и ПОМ, рассчитанные из значений ρ_v при $\tau = 1$ сек. и измеренные при $f = 20$ кгц. Из рисунка видно, что зависимости $\epsilon'' - T$ при $f = 0,1$ кгц по характеру кривой отличаются от таких зависимостей при 20 кгц. Так, из рис. 4, а видно, что у ТСЭ-80 максимум ϵ'' , наблюдающийся вблизи -100° при $f = 0,1$ кгц, несимметричен, в то время как при -50° (20 кгц) наблюдается симметричный максимум ϵ'' . Такое изменение вида кривой $\epsilon'' - T$ при переходе от низких частот к высоким может быть связано с тем, что потери, наблюдаемые у ТСЭ-80 и ПОМ при низких температурах, определяются двумя релаксационными процессами с несколько различными энергиями активации. Причем для процесса с меньшим наиболее вероятным

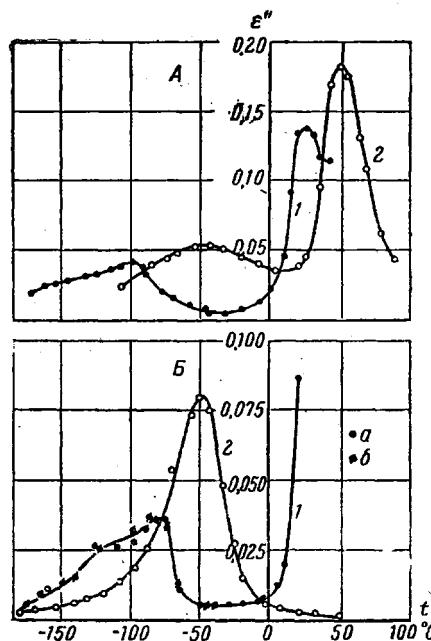


Рис. 4. Зависимость ϵ'' от температуры для ТСЭ-80 (А) и ПОМ (Б).

Кривые 1 и 2 — 0,1 и $2 \cdot 10^4$ кгц; а и б — различные образцы

временем релаксации характерна и меньшая энергия активации. Поэтому при повышении температуры разница в наиболее вероятных временах релаксации будет уменьшаться, вследствие чего наличие 2 максимумов потерь можно наблюдать лишь при низких частотах. У ТСЭ-80, как и у других смешанных полизифиров [16], наличие двух видов накладываю-

шихся друг на друга д. р. потеря может быть связано с различными подвижностями полярных групп в остатках ароматической и алифатической кислот. Асимметрия кривой $\varepsilon'' - T$ при $f = 0,1 \text{ Гц}$ у ПОМ, вероятно, обусловлена тесным наложением д. э. и д. р. потеря, как это наблюдалось у алифатического сложного полиэфира [14]. В работе [15] на основании измерений температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ПОМ в диапазоне частот $50 - 10^6 \text{ Гц}$ было высказано предположение о наличии у этого полимера двух релаксационных процессов, что и

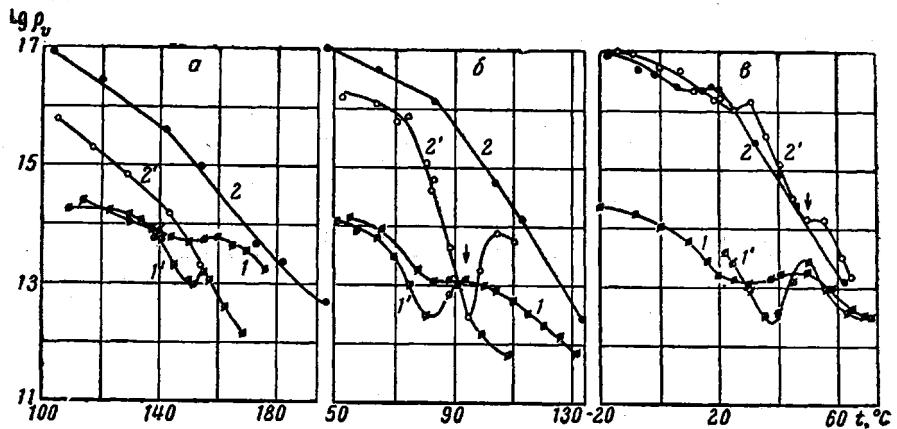


Рис. 5. Зависимость $\lg \rho_v$ ПК (а), ПЭТ (б) и ТСЭ-80 (в) от температуры
1 и 2 — $\tau = 0,1$ и 390 сек., отожженные образцы; 1' и 2' — закаленные образцы. Стрелками
обозначены температуры начала кристаллизации закаленных образцов во время опыта

подтверждается выше приведенными данными. Рост ε'' с температурой вблизи 0° у ПОМ на частоте $0,1 \text{ Гц}$ обусловлен потерями сквозной электропроводности.

На рис. 3, б приведены зависимости $\lg f_{\max} - 1/T_{\max}$ для д. э. потеря ПК, ПЭТ (аморфные образцы), ТСЭ-80 (кристаллический образец) и ПОМ (исходный образец), а на рис. 3, а — для д. р. потеря ПЭТ и ПК. Из рис. 3, б видно, что указанные зависимости для д. э. потеря не являются прямолинейными для всего исследованного диапазона f и T , а для д. р. потеря (рис. 3, а) — прямолинейны. При понижении температуры для д. э. процесса наклон кривой возрастает, причем величина кажущейся энергии активации увеличивается примерно в 2 раза. Аналогичный результат получен и в случае ПОМ (рис. 3, а). Это дает основание считать, что наблюдаемые у данного полимера максимумы ε'' , в основном, обусловлены д. э. поляризацией. Это заключение не совпадает с выводами авторов работы [17].

На рис. 5, а, б, в приведены зависимости $\lg \rho_v$ от температуры для закаленных и отожженных образцов ПК, ПЭТ и ТСЭ-80. Данные, аналогичные представленным на рис. 5, были получены во всем исследованном интервале τ . Из рис. 5, а и б видно, что при переходе от отожженных образцов к закаленным у ПК и ПЭТ ρ_v существенно уменьшается как вблизи T_c , так и вдали от этой температуры. Причем минимум ρ_v вблизи T_c , наблюдаемый на кривых $\lg \rho_v - T$ при $\tau \leq 0,1$ сек. у закаленных образцов ПК, ПЭТ и ТСЭ-80, проявляется более четко, чем у отожженных, а величина $\rho_{v\min}$ значительно меньше. Так, у закаленного ПЭТ при $\tau = 0,01$ сек. $\rho_{v\min} = 3 \cdot 10^{11} \text{ омсм}$, а у отожженного $\rho_{v\min} = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ омсм}$. Аналогичные данные получены для ПК и ТСЭ-80. Последнее согласуется с увеличением ε'' в области д. э. потеря этих полимеров при уменьшении степени кристалличности, обнаруженным при более высоких частотах [14].

Из рис. 5 и аналогичных данных для $\tau = 0,01$ сек. следует, что при повышении степени кристалличности положение минимума на оси T , обусловленного д. э. поляризацией, у ПК практически не изменяется, у ПЭТ сдвигается к высоким температурам на $8 \div 15^\circ$, а у ТСЭ-80 сдвигается к низким температурам на $6 \div 11^\circ$. Это соответствует имеющимся в литературе данным о влиянии степени кристалличности на T_c для ПЭТ [8] и ТСЭ-80 [9].

Известно [18], что в кристаллическую решетку ТСЭ-80 входят лишь звенья этилентерефталата. Поэтому при повышении степени кристалличности в аморфной части этого полиэфира возрастает концентрация подвижных остатков себациновой кислоты. С этим, возможно, связано уменьшение T_c при кристаллизации.

Как отмечалось, значения ρ_v несколько выше T_c определяются сквозной проводимостью ($\tau > 14$ сек.). Из рис. 5, а и б видно, что при $\tau = 390$ сек. у ПК и ПЭТ в указанной области температур значения ρ_v уменьшаются на 1—3 порядка при переходе от отожженных образцов к закаленным. Эти данные показывают, что сквозная электропроводность ПК и ПЭТ существенно уменьшается при кристаллизации. Более резкое уменьшение ρ_v при кристаллизации у ПЭТ по сравнению с таковыми для ПК может быть связано с большей разницей в степени кристалличности закаленного и отожженного образцов у первого полимера. Кроме того, у ПЭТ при увеличении степени кристалличности T_c сдвигается в сторону более высоких температур, что при прочих равных условиях приводит к росту ρ_v при данной температуре.

Как видно из рис. 5, в, у ТСЭ-80 при переходе от закаленного образца к отожженному ρ_v не возрастает. Возможно, что в данном случае увеличение ρ_v вследствие повышения степени кристалличности, как это имеет место у ПК и ПЭТ, компенсируется уменьшением ρ_v при переходе от закаленных образцов к отожженным вследствие понижения T_c .

Из рис. 5, б и в видно, что у закаленных образцов ПЭТ и ТСЭ-80 в области температур $75 \div 95$ у первого и $30 \div 50^\circ$ у второго ρ_v при $\tau = 390$ сек. уменьшается с ростом температуры быстрее, чем у отожженных образцов этих полиэфиров.

При дальнейшем повышении температуры у ПЭТ в области температур $95 \div 105^\circ$ ρ_v возрастает, а ТСЭ-80 от 50 до 55° не изменяется.

Такое аномальное изменение удельного объемного сопротивления, обусловленного сквозной электропроводностью, связано с кристаллизацией закаленных образцов ПЭТ и ТСЭ-80 в процессе снятия температурной зависимости.

Выражаем благодарность Л. И. Колоцей и Ю. Л. Черешкевичу за помощь при измерениях.

Выводы

- Для ПК, ПЭТ, ТСЭ-80 и ПОМ исследована зависимость удельного объемного сопротивления от температуры в области $-180 \div +200^\circ$ и от времени выдержки под напряжением ($0,01 \div 1200$ сек.).

- Показано, что у названных полимеров при $T < T_c$ характер зависимости ρ_v от τ и T существенно зависит от установления дипольно-радикальной поляризации.

- Кристаллизация ПК и ПЭТ сопровождается увеличением ρ_v в области сквозной проводимости на один — три порядка, а в области установления дипольно-эластической поляризации примерно в 5 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Нервиг, Е. Йенкель, Z. Elektrochem., 63, 360, 1959.
2. Б. И. Сажин, М. П. Эйдельнант, Высокомолек. соед., 3, 761, 1961.
3. W. Reddish, Silver Jubilee Symposium on the Physical Properties of Polymers, London, 1958; Доклад на международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Висбаден, 1959.
4. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
5. Б. И. Сажин, В. С. Скурихина, Высокомолек. соед., 2, 1535, 1960.
6. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 23, 2159, 1953; Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, А. Л. Смолянский, там же, 25, 12, 1955.
7. Б. И. Сажин, Н. П. Страфеева, Высокомолек., соед., 2, 1541, 1960.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полизифиры, Изд. АН СССР, 1958.
9. M. Dole, Kolloid-Z., 165, 40, 1959.
10. W. Linton, H. Goodman, J. Polymer Sci., 1, 179, 1959.
11. Н. И. Шишкин, М. П. Вершинина, Физика твердого тела, 1, 798, 1959.
12. В. В. Натоп, Proc. Instn Elektr. Engrs, 99, 151, 1952.
13. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнант, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
14. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 9, 1959; 1, 29, 1959.
15. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнант, Высокомолек. соед., 2, 1552, 1960.
16. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельнант, Высокомолек. соед., 2, 295, 1960.
17. Y. Ishida, Kolloid-Z., 171, 149, 1960.
18. O. B. Edggar, E. Ellerby, J. Chem. Soc., 1952, 2633, 2638.
19. R. I. Munick, J. Appl. Phys., 27, 1114, 1956.

STUDIES IN THE ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYMERS.

V. POLYCARBONATE, POLYETHYLENETEREPHTHALATE, MIXED POLYESTER
AND POLYOXYMETHYLENE

B. I. Sazhin, M. P. Eidelnant

Summary

The results are described of the experimental determination of the resistivity of polycarbonate, polyethyleneterephthalate, mixed polyester of terephthalic and sebacic acids with ethylene glycol and polyoxyethylene, depending upon the temperature (-180 to 200°C) and the duration of loading of the specimen (0.01 to 1200 sec.). It has been shown that for $T < T_g$ the value of ρ_v is greatly dependent upon the establishment of dipolaradical polarization. The crystallization of the first two named polymers is accompanied by a considerable increase in ρ_v .