

УДК 678.01:53:678.[674+675+(674+675)-13]

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬГЛИЦЕРИНТЕРЕФТАЛАТНЫХ,
ПОЛИИМИДНЫХ И ПОЛИЭФИРИМИДНЫХ ЛАКОВЫХ ПЛЕНОКВ. А. Талыков, Г. Е. Голубков, А. И. Иконникова,
А. Я. Беляева

В настоящее время все в большей мере для электротехнических целей находят применение ароматические полиэфиры, полиимиды и их производные, обладающие высокой стойкостью к нагреванию и хорошими диэлектрическими свойствами. Подобные соединения используются при получении электроизоляционных лаков, пленок, клеящих и пропиточных составов, в качестве связующего при изготовлении слоистых материалов и лакотканей [1].

Нами были изучены температурные зависимости электропроводности при постоянном токе, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости (при частоте 10^2 гц) полиэтиленигликольглицеринтерифталатных (ПЭГГТ) [12], полиимидных (ПИ) [3], полиэфиримидных (ПЭИ) [3] лаковых пленок, а также пленок полиэтилентерифталата (ПЭТФ).

Интерес к указанным соединениям вызван возможностью их практического использования и изучения влияния на электропроводность полимеров таких факторов, как фазовое состояние — аморфное у ПЭГГТ и кристаллическое у ПЭТФ, увеличение жесткости макромолекул при модификации ПЭГГТ тримеллитимидным олигомером, насыщенным жесткими гетеро- и ароматическими циклами, влияние термообработки лаковых пленок на их электрические свойства.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной 40–50 мк с нанесенными на поверхность путем распыления в вакууме серебряными электродами. Режим термообработки и структурные формулы полимеров указаны в таблице.

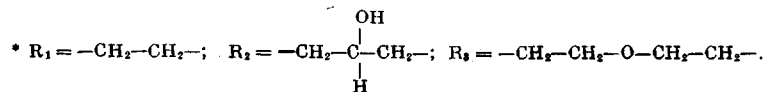
Измерение электропроводности полимеров в интервале 20–300° проводили в электрической печи, конструкция которой позволяла пренебречь токами утечки по изоляции измерительных вводов за счет вынесения этой изоляции из нагреваемого объема камеры. Ячейка хорошо экранирована от электрических и магнитных полей. Подъем температуры образцов начинали после того, как достигали установившегося значения тока проводимости. Установление скорости подъема и запись температуры осуществляли с помощью термопары типа хромель-копель и потенциометра ЭПП-09. Измерение и запись тока проводимости проводили с помощью автоматического потенциометра ЭППВ-60 с максимальной чувствительностью по току $4 \cdot 10^{-13}$ а/деление. Напряженность поля не превышала $5 \cdot 10^4$ в/см.

При изучении температурных зависимостей электропроводности лаковых пленок нами был применен метод непрерывного измерения тока проводимости при постоянно приложенном напряжении, равномерном (со скоростью 1°/мин) нагревании и последующем понижении температуры образца. Выбор указанной скорости изменения температуры определялся необходимостью ее стабилизации и выравнивания у испытуемого материала.

Использованный метод исследования характеризуется тем, что позволяет в режиме плавного нагрева полимерных образцов получить температурную зависимость

Структура полимеров и параметры, характеризующие их электропроводность

Полимер	Структурная формула	Строение макромолекул	Фазовое состояние	Режим термообработки пленок	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T _{мин} , °C	W ₁ , ккал/моль	W ₂ , ккал/моль
Полиэтилентерефталат		Линейные	Кристаллический	Плавный нагрев до 219°	95	166	164	40,5	32,0
Полиэтиленгликольглицеринтерефталат (ПЭГГТ) [13]		Сшитые	Аморфный	200° 20 час.	105	163	158	50,0	38,5
Полиэфиримид (ПЭИ).		Сшитые	Аморфный	190° 12 час. 250° 3 часа	113 130	177 194	— 195	52,5 53,5	38,5 39,0
Сополимер на основе 70% олигомера этиленгликольглицеринтерефталата и 30% тримеллитимидного олигомера [3]		Линейные	Аморфный	250° 4 часа 300° 2 часа	113 140	219 235	213 —	32,0 33,5	39,5 37,0
Полиимид [3]									



эффективных значений электропроводности, а в режиме плавного понижения температуры при постоянно приложенном напряжении результаты измерений γ близки к остаточным значениям. Последнее положение было экспериментально подтверждено результатами измерений установившихся значений электропроводности при фиксированных температурах на пленках ПЭТФ, поливинилхлорида, ПЭГТТ и др. при температурах выше температур стеклования (T_c) полимеров. Быстрое установление остаточных токов проводимости у полимеров при температурах выше T_c отмечается в работе [4].

В основе наблюдаемого эффекта, при котором значения электропроводности, полученные при медленном охлаждении образца полимера в постоянно приложенном поле, близки к остаточным величинам электропроводности, по-видимому, лежат процессы, описанные Каргиным и Слонимским [5]. Авторы показали, что ориентация макромолекул полимеров под влиянием внешнего силового поля неизбежно приводит к росту межмолекулярного взаимодействия и развитию процессов «самоторможения». Эти процессы препятствуют развитию тепловой дезориентации молекул во времени, особенно при понижении температуры.

Длительное действие электрического поля при температурах выше T_c также способно вызвать интенсивную поляризацию и ориентацию сегментов, особенно если полимеры полярны и их макромолекулы имеют регулярное строение. В процессе охлаждения материала в постоянном электрическом поле аналогичные процессы самоторможения способствуют сохранению состояния заполяризованности и значения электропроводности близки к остаточным.

Повторные циклические измерения электропроводности лаковых пленок в режиме нагрев — охлаждение показали, что значения γ , полученные в режиме плавного снижения температуры образца, хорошо воспроизводимы для каждого материала. Эти значения лежат в пределах случайной относительной погрешности изме-

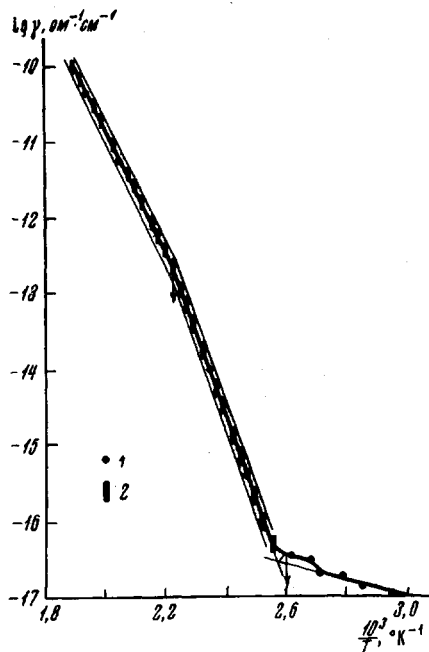


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности полиакриламида (прогрет при 190° 12 час.) с учетом области разброса значений γ :

1 — экспериментальные значения $\lg \gamma$; 2 — вероятные значения $\lg \gamma$ с учетом случайных погрешностей измерения тока и температуры

рения электропроводности [6] $\frac{\xi_\gamma}{\gamma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_J}{\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_T}{\gamma}\right)^2}$, где $\Delta_J = (\partial\gamma/\partial J)\Delta J$ и

$\Delta_T = (\partial\gamma/\partial T)\cdot\Delta T$ — частные погрешности косвенных измерений; $\partial\gamma/\partial J$ и $\partial\gamma/\partial T$ — частные производные γ по J и T ; ΔJ и ΔT — случайные погрешности прямых измерений J и T . Относительные погрешности измерений γ являются переменными величинами.

В качестве примера рассмотрим уровень относительной погрешности измерения электропроводности ПЭИ лаковой пленки в интервале температур 120—250° (пленку прогревали при 190° в течение 12 час.). Как следует из рис. 1, зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ для этой пленки может быть представлена для каждого из интервалов 120—177 и 177—250° в общем виде выражением $\gamma = \gamma_0 e^{-W/RT}$, где $\gamma_0 = \text{const}$; R — газовая постоянная; W — энергия активации процесса электропроводности; T — абсолютная температура. Частная относительная погрешность косвенного измерения электропроводности как функции температуры при справедливости выражения $\gamma = \gamma_0 e^{-W/RT}$ составляет величину $\Delta_T/\gamma = (W/RT) \cdot (\Delta T/T)$ и зависит от значений W (см. таблицу), T , а также ошибки измерения температуры ΔT . Для 250 и 120° величины относительных частных погрешностей измерения Δ_T/γ равны 11 и 26% соответственно.

Частная относительная погрешность косвенного измерения электропроводности как функции тока Δ_J/γ не превышает 10% при отсчете показаний прибора a в интервале 10—100 делений. Таким образом, относительная погрешность измерения электропроводности составляет для ПЭИ при 250 и 120° 15 и 28% соответственно.

Обсуждение результатов

Из рис. 1 следует, что достигнутая точность измерения и узкие пределы разброса значений γ дают возможность в интервале 250—120° предста-

вить зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ только в виде двух прямолинейных участков с различными углами наклона и перегибом в области 177° .

Температурные зависимости электропроводности полиэфирных и полиимидных пленок, полученные при понижении температуры образцов, также характеризуются сложной формой кривой $\lg \gamma = f(1/T)$ при наличии двух характерных перегибов. Первый из этих перегибов расположен вблизи

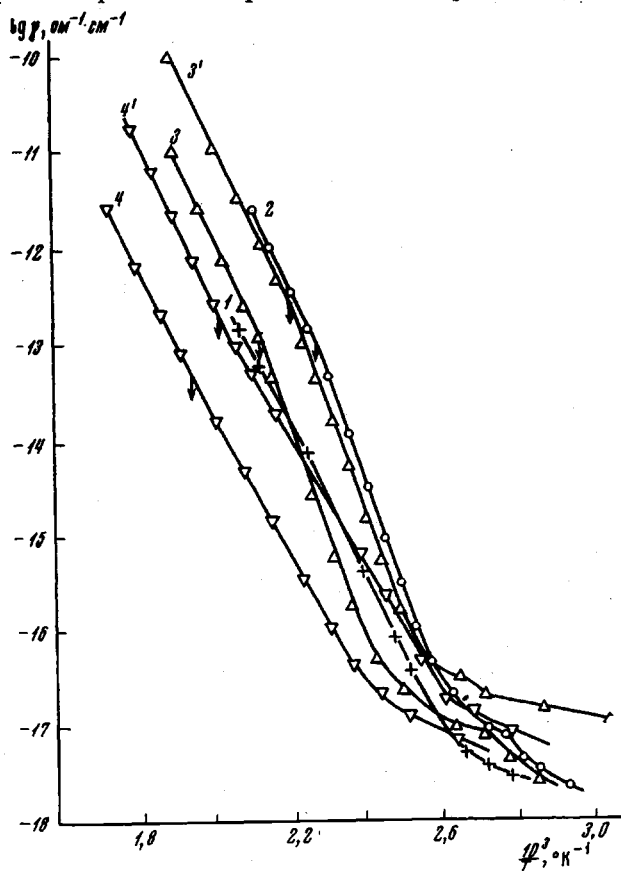


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности полимеров:

1 — ПЭТФ; 2 — ПЭГГТ; 3 — ПЭИ, прогрев при 250° 3 часа; 3' — то же, прогрев при 190° 12 час.; 4 — полиимид, прогрев при 300° 2 часа; 4' — прогрев при 250° 4 часа

зи температуры T_1 , а второй — вблизи T_2 , которая на $50-70^\circ$ выше T_1 (рис. 2 и таблица). Экспериментальные точки зависимостей $\lg \gamma = f(1/T)$ для всех полимеров в области температур $T_1 - T_2$ и в пределах нескольких десятков градусов выше T_2 хорошо ложатся на прямолинейные отрезки кривой, что позволило рассчитать соответствующие этим интервалам величины энергии активации процесса электропроводности W_1 и W_2 (см. таблицу).

Наличие первого перегиба вблизи T_1 можно связать с процессом стеклования у ПЭТФ [7], ПЭГГТ [2], ПЭИ [3].

Как следует из рис. 3, при температурах, близких к T_1 , у полиэфирных и ПЭИ пленок отмечено проявление диэлектрической дисперсии и $\text{tg } \delta$ начинает возрастать, проходя в дальнейшем через максимум. Проявление дипольно-эластической релаксации у данных полимеров [2, 3] свидетельствует о начале интенсивного теплового движения крупных участков макромолекулы в этой области.

Для полиимида вблизи T_1 отмечено очень небольшое изменение диэлектрической проницаемости при малой величине максимума $\text{tg } \delta$. В об-

ласти T_1 тепловое движение макромолекул настолько затруднено, что его нельзя связать с процессом стеклования. У полиимидов процесс стеклования не обнаружен вплоть до 400° [8].

При температурах T_2 , соответствующих положению высокотемпературных изгибов зависимостей $\lg \gamma = f(1/T)$, отмечено уменьшение величин энергии активации процесса электропроводности W_2 по сравнению с W_4

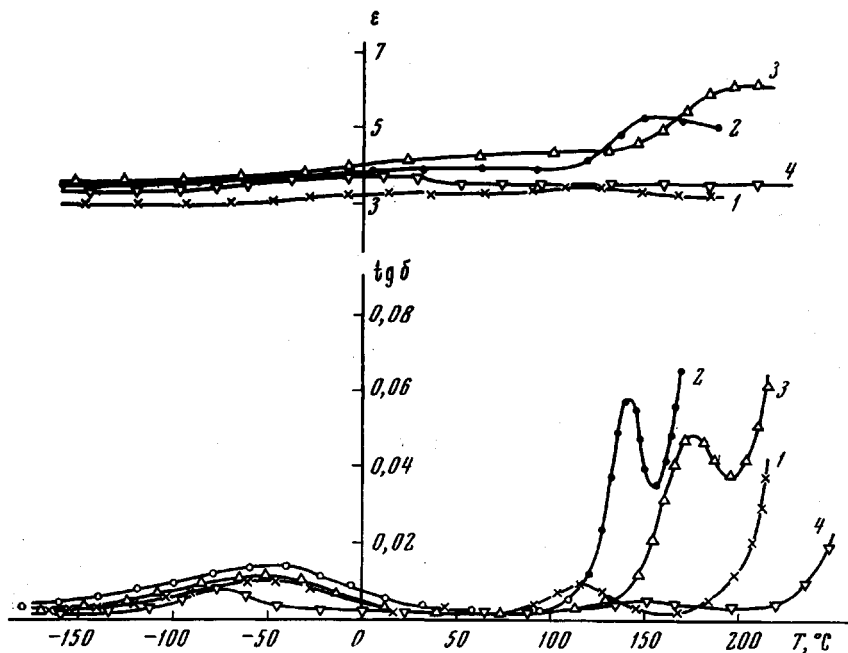


Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ) полимеров:

1 — ПЭТФ; 2 — ПЭГГТ; 3 — ПЭИ, прогрев при 250° 3 часа; 4 — полиимид, прогрев при 250° 4 часа. Частота 10 гц

у полиэфиров и полиэфиримида и некоторое возрастание у полиимида. Понижение величин энергии активации процесса дипольно-эластической релаксации при $T \gg T_c$ наблюдается у многих полимеров [9]. Согласно (9), у ПЭТФ подобное понижение имеет место при 160° , что близко к найденной нами температуре T_2 (см. таблицу).

Для всех рассмотренных полимеров показательное совпадение положений высокотемпературных перегибов зависимостей $\lg \gamma = f(1/T)$ при T_2 и температур $T_{\text{мин}}$, при которых $\text{tg } \delta$ на частоте 100 гц проходит через минимум и затем начинается его рост за счет сквозной электропроводности (рис. 3 и таблица). Характерно также, что теория Вильямса — Ферри — Ландела [10], описывающая температурную зависимость изменения времен релаксации различных физических процессов, распространяется в основном на область температур от T_c до $T_c + (50 - 70)^\circ$, т. е. до температур T_2 . Наличие процессов перестройки, протекающих при температурах на $50 - 70^\circ$ выше T_c , отмечено для многих полимеров различными независимыми методами исследования и получило название TU -переходов [11].

Как следует из полученных экспериментальных данных, аморфный по структуре ПЭГГТ обладает более высокими абсолютными величинами электропроводности, $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$, чем кристаллический ПЭТФ (рис. 2, 3) при соответственно более высоких величинах W_1 и W_2 (см. таблицу).

При переходе от ПЭГГТ к ПЭИ отмечено уменьшение абсолютных величин электропроводности при росте температур T_1 и T_2 (рис. 2 и таблица), что можно связать с понижением подвижности макроцепей при введении

жестких циклических звеньев тримеллитимидного олигомера. Еще более низкие абсолютные величины электропроводности и значения энергии активации этого процесса W_1 у полиимидных лаковых пленок, имеющих особенно высокую жесткость макромолекул.

Термообработка оказывает сильное и различное по характеру влияние на кристаллический ПЭТФ и аморфные ПЭИ и полиимид. Повышение температуры прогрева полиэфиримидных и полиимидных лаковых пленок привело к значительному понижению абсолютных величин электропроводности при практическом сохранении величин энергии активации этого процесса W_1 и W_2 (рис. 2, таблица). В отличие от этого, изменение термообработки линейного ПЭТФ, ведущее к росту кристалличности, сопровождается одновременным уменьшением величин γ и W_1 [4, 12].

Выводы

1. Методом непрерывного измерения электропроводности полимеров в режиме медленного охлаждения образцов исследованы температурные зависимости электропроводности полиэтиленгликольглицеринтерепталатных (ПЭГГТ), полиэфиримидных (ПЭИ) и полиимидных лаковых пленок.

2. Показано, что зависимости $\lg \gamma = f(1/T)$ у всех изученных полимеров имеют сложную форму кривой при наличии двух характерных перегибов. Средние температуры T_1 низкотемпературных перегибов соответствуют температурам стеклования у стеклующихся полимеров. Высокотемпературные перегибы вблизи T_2 расположены выше T_1 на 50—70° С.

3. Показано, что изменения в химическом составе и строении полимеров, способствующие росту жесткости макромолекул, вызывают значительное понижение абсолютных величин электропроводности и смещение температурных зависимостей γ в область более высоких температур.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые электроизоляционные материалы на основе полиимидных полимеров, сб. Новости науки и техники, изд-во «Информстандартэлектро», 1967.
2. Т. Н. Ганина, Н. П. Гашикова, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. Н. Соколов, В. А. Талыков, Вопросы электрической изоляции, Труды ВЭИ, вып. 77, изд-во «Энергия», 1968, стр. 173.
3. Н. Н. Соколов, В. В. Астахин, Т. С. Бебчук и др., Вопросы электрической изоляции, Труды ВЭИ, вып. 77, изд-во «Энергия», 1968, стр. 45.
4. Б. И. Сажиин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
6. С. Ф. Маликов, Н. И. Тюрин, Введение в метрологию, Изд-во Комитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1965.
7. Б. В. Петухов, Полиэфирное волокно, Госхимиздат, 1960.
8. Л. Амборский, Химия и технология полимеров, 1964, № 7, 75.
9. Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 404, 1961.
10. G. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701, 1955.
11. Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968.
12. L. E. Amborski, J. Polymer Sci., 62, 331, 1962.
13. Т. Н. Ганина, Г. М. Болотина, И. И. Кравцева, Н. Н. Соколов, Сб. Кабельная техника, изд-во «Информстандартэлектро», 1965, вып. 34, стр. 23.

ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYETHYLENEGLYCOLEGLYCERINTEREPHTALATE, POLYIMIDE AND POLYESTER LACQUER FILMS

V. A. Talykov, G. E. Golubkov, A. I. Ikonnikova, A. P. Belyaeva

Summary

At studying temperature dependence of electroconductivity of polyethyleneglycolglycerinterephthalate, polyimide and polyester lacquer films effects of chemical composition and structure have been noted. Method of permanent measurements of polymer electroconductivity at slow cooling of the samples has been described.