

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 7

УДК 541.64 : 537 (311+226)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМА

С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Е. Б. Файнштейн, Г. А. Лущекин, Л. А. Игонин

Показано, что в полипирамеллитимиде, в отличие от других полимерных диэлектриков, диэлектрические потери, обусловленные электропроводностью, возрастают с увеличением внешнего давления и понижается температура начала резкого роста диэлектрических потерь. Электропроводность в области температур выше 180° резко возрастает с давлением, что свидетельствует о электронном механизме электропроводности этого полимера в данной области температур. Релаксационный максимум диэлектрических потерь в области 70–150° при увеличении внешнего давления незначительно сдвигается в сторону высоких температур, и величина $\text{tg } \delta$ в максимуме уменьшается, что указывает на дипольно-групповой характер подвижности в этой области.

Изучение механизма электропроводности полимерных диэлектриков представляет значительную трудность. Применение обычных методов (эффект Холла, перенос массы зарядами и т. д.) мало эффективно, так как очень малы токи проводимости. Имеются косвенные методы, позволяющие установить, какой тип электропроводности, электронный или ионный, преобладает в полимере. Эту оценку можно дать, например, на основании особенностей температурных зависимостей электропроводности σ (наличие излома на кривых $\lg \sigma - 1/T$ при температуре стеклования), по влиянию структурных изменений полимера на σ и т. д. Наиболее эффективно для этой цели изучение барического коэффициента электропроводности $K = (\partial \lg \sigma / \partial p)_T$. Известно, что у материалов с электронной проводимостью наложение давления вызывает повышение электропроводности ($K > 0$), а при ионной проводимости — понижение электропроводности ($K < 0$) [1]. Изучение механизма электропроводности полимерных диэлектриков, проведенное рядом авторов [1–8], показало, что, как правило, для полимерных диэлектриков проводимость обусловлена движением ионов. Электропроводность электронного типа, как известно, наблюдается у таких полимеров, которые относятся к полупроводникам. Электронная проводимость, наблюдалась в ряде случаев в полимерных диэлектриках, обычно обусловлена примесными электронами или электронами, инжектированными с электродов [8], и не является преобладающей при температурах выше температуры стеклования.

Однако в таких полимерных диэлектриках, как полиимида, имеющих высокосопряженные цепи и значительную концентрацию свободных радикалов [9, 10], можно ожидать наличия собственной неинжектированной электронной проводимости, подобной той, которая наблюдается в некоторых полимерных полупроводниках [11–17].

Известно, что структурные особенности являются определяющим фактором для электропроводности полупроводниковых полимеров. Так, ароматические полупроводники обладают более высокой σ , чем ненасыщенные углеводороды, содержащие столько же атомов в молекуле. σ полицикли-

ческих соединений сильно зависит от того, каким образом соединены между собой бензольные кольца этих соединений, и возрастает по мере того, как электроны становятся более делокализованными [12].

В полимерах, обладающих электропроводностью такого типа, наложение внешнего давления должно привести к повышению величины σ вследствие возрастания орбитального перекрытия, особенно между богатыми

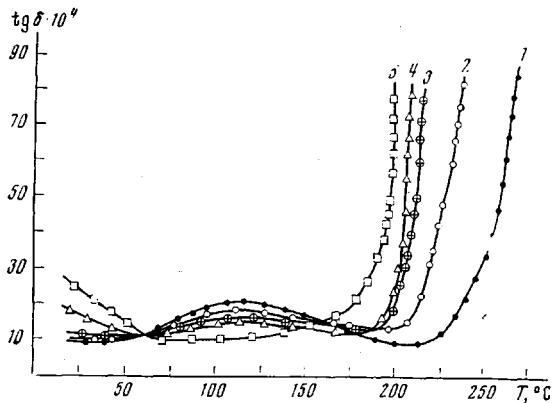


Рис. 1. Зависимости $\text{tg } \delta$ полипиромеллитимида от температуры при 1 (1), 500 (2), 1000 (3), 2500 (4) и 4900 бар (5)

электронами ароматическими частями соседних молекул. Этот рост электронно-орбитального перекрытия должен приводить к большей легкости межмолекулярного электронного перехода вследствие уменьшения расстояния между молекулами, снижения энергии барьера и увеличения площади молекулярных контактов.

Цель данной работы — изучение особенностей механизма электропроводности полипиромеллитимида и его диэлектрических релаксационных свойств с применением высокого давления.

Ранее нами исследовались диэлектрические свойства полипиромеллитimidной пленки при температурах до 400° при атмосферном давлении [18, 19]. Было отмечено увеличение электропроводности в области температур выше 200° ; в этой же области наблюдалось увеличение тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$.

В данной работе определяли $\text{tg } \delta$ при $20-250^\circ$ при давлениях до 8000 бар на частоте 1 кГц. Методика определения $\text{tg } \delta$ под давлением описана в работе [20]. Зависимость удельного объемного электросопротивления ρ от температуры и давления измеряли на аналогичной установке, но с измерительной ячейкой, имеющей разные диаметры измерительного и высоковольтного электродов (18 и 36 мкм соответственно) для устранения токов, протекающих по поверхности образца. Все измерения производили на образцах полипиромеллитimidной пленки толщиной 120 мкм.

Из рис. 1 видно, что с увеличением давления максимум потерь, наблюдаемый в области $70-150^\circ$, незначительно сдвигается к более высоким температурам. Величина самого максимума при этом снижается и изменяется форма кривой зависимости. В области температур выше 200° при атмосферном давлении наблюдается монотонный рост $\text{tg } \delta$, связанный с увеличением электропроводности [18]. С увеличением давления температура, при которой начинается рост $\text{tg } \delta$, уменьшается. При $20-50^\circ$ заметен рост $\text{tg } \delta$ с понижением температуры, связанный с тем, что при более низких температурах наблюдается релаксационный максимум потерь [18]. С увеличением давления $\text{tg } \delta$ в этой области возрастает.

Из рис. 2 видно, что $\text{tg } \delta$, измеренный при 20° , происходит с увеличением давления через максимум при 5000–6000 бар, после чего наблюдается некоторое снижение $\text{tg } \delta$. При 52° $\text{tg } \delta$ вначале незначительно снижа-

ется, затем растет и проходит через максимум при давлении ~ 8000 бар. $\operatorname{tg} \delta$, измеренный при 115° , снижается с давлением и только в области 7000–8000 бар наблюдается его незначительное увеличение. $\operatorname{tg} \delta$, измеренный при высоких температурах (185 и 195°), монотонно увеличивается с давлением.

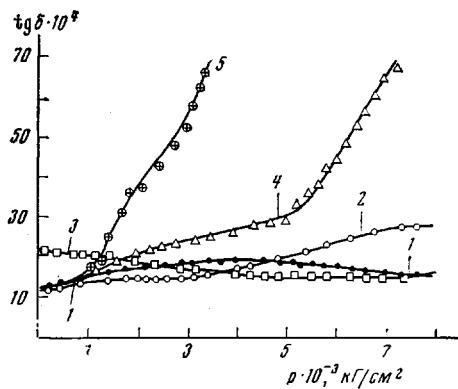


Рис. 2

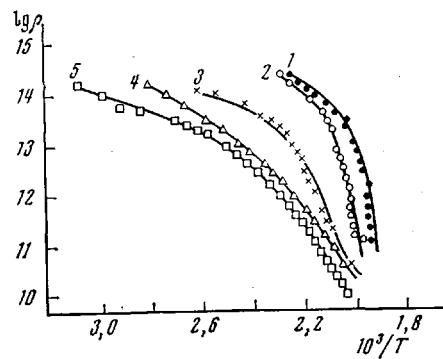


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ полипиромеллитимида от давления при 25 (1), 52 (2), 115 (3), 187 (4) и 197° (5)

Рис. 3. Зависимости $\lg \rho$ полипиромеллитимида от обратной абсолютной температуры при давлении 1 (1), 500 (2), 1800 (3), 4800 (4) и 7800 бар (5)

Из рис. 3 видно, что с увеличением давления кривая зависимости ρ от $1/T$ смещается в сторону более низких температур. При этом угол наклона кривой становится меньше, т. е. энергия активации электропроводности уменьшается.

Поскольку в диапазоне температур, при которых производились изменения, имеют место три области дисперсии, обсуждение результатов целесообразно проводить отдельно для каждой области релаксации. При 20 – 50° в условиях нормального атмосферного давления имеет место лишь незначительное увеличение $\operatorname{tg} \delta$ с уменьшением температуры, что обусловлено наличием релаксационного максимума, связанного с абсорбцией воды, который при данных частотах наблюдается при $\sim -60^\circ$ [18]. При наложении давления этот максимум потерь сдвигается к более высоким температурам, что хорошо заметно на рис. 2, где при давлении 5000 – 6000 бар удается наблюдать этот максимум при 20° . Расчет коэффициента сдвига температуры максимума $\operatorname{tg} \delta$ с давлением приводит к значениям $0,01$ град/бар, что для такого жесткоцепного полимера может быть отнесено только к дипольно-групповой релаксации. Известно, что с давлением пик дипольно-групповой релаксации изменяется иначе, чем пик, связанный с дипольно-сегментальной релаксацией [1, 21]. Если пик дипольно-сегментальных потерь сдвигается при наложении давления к высоким температурам (или низким частотам) без изменения распределения времен релаксации, о чем свидетельствует сохранение формы пика потеря, то пик дипольно-групповых потерь сдвигается к высоким температурам значительно слабее, при этом пик заметно расширяется и уменьшается величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Характер изменений $\operatorname{tg} \delta$ в низкотемпературной области с давлением согласуется с выводами работы [18] о природе этих потерь.

Область максимума диэлектрических потерь, наблюдаемая при атмосферном давлении при 70 – 150° [18, 19], также претерпевает изменение при наложении внешнего давления: температура максимума $\operatorname{tg} \delta$ очень незначительно повышается (барический коэффициент сдвига T_{\max} равен $\sim 0,003$ град/бар) и уменьшается величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Это показывает, что

диэлектрические потери в этой температурной области также относятся к дипольно-групповому типу.

В области повышенных температур наблюдается резкое возрастание $\operatorname{tg} \delta$, обусловленное ростом электропроводности [19].

Как видно из рис. 1 и 3, при наложении давления резко возрастает электропроводность и диэлектрические потери, обусловленные электропроводностью. Такое возрастание электропроводности и понижение температуры начала роста диэлектрических потерь и электропроводности не является типичным для полимеров. Напротив, для полимерных диэлектриков характерно уменьшение электропроводности и повышение температуры начала ее роста, как это отмечалось ранее [1, 2, 20]. Отсюда можно сделать вывод о необычном для полимерных диэлектриков характере электропроводности полипиromеллитимида, о электропроводности электронного типа.

Наличие в полипиromеллитимиде электронной проводимости, свидетельствующей о высокой степени делокализации электронов в этом полимере, позволяет высказать некоторые предположения относительно поведения полимеров такого типа в области высоких температур. Можно предположить, что если обычно в полимерах при высоких температурах флюктуации тепловой энергии, локализуясь на связях отдельных атомных групп, могут приводить к деструкции полимера, приводящей к разрушению, то в полипиromеллитимиде может иметь место делокализация тепловой энергии, вследствие переноса ее электронами. При этом, при повышении температуры, увеличивается количество электронов проводимости, тепловая энергия распределяется более равномерно по макромолекуле и по полимеру в целом, и энергия колебательного движения отдельных групп при этом возрастает сравнительно мало. Возможно, что такая высокая электронная подвижность и увеличивает температурный диапазон высокой механической прочности полипиromеллитимида и обуславливает способность полимера выдерживать кратковременное повышение температуры до 500° без разрушения.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
29 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Sasabe, Researches of the Electrotechnical laboratory, 1971, N 721, 1.
2. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.
3. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965.
4. H. Sasabe, S. Saito, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1401, 1968.
5. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Gada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1297, 1968.
6. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Gada, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 11, 383, 1968.
7. S. Saito, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 411, 1969.
8. Б. И. Сажин, Диссертация, 1971.
9. А. Г. Болдырев, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. П. Рубаков, Ф. С. Флоринский, Докл. АН СССР, 163, 1143, 1965.
10. Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., Б13, 201, 1971.
11. M. Wilk, Z. Elektrochem., 64, 930, 1960.
12. D. D. Eley, Research, 12, 293, 1960.
13. H. A. Pohl, Modern aspects of the Vitreous State, Mackenzie, London, 1962, p. 74.
14. H. A. Pohl, D. A. Opp, J. Phys. Chem., 66, 2121, 1962.
15. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 2085, 1962.
16. H. A. Pohl, A. Rembaum, A. Henry, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2699, 1962.
17. H. A. Pohl, J. R Wyhof, J. Polymer Sci., 10, A-1, 387, 1972.
18. Г. А. Лущекин, Б. С. Грингут, Высокомолек. соед., Б14, 53, 1972.
19. Г. А. Лущекин, В. В. Сурова, Б. Л. Грингут, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, В. Д. Воробьев, Пласт. массы, 1972, № 8, 28.
20. Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А11, 1150, 1969.
21. G. Williams, D. C. Watts, Trans. Faraday Soc., 67, 1971, 1971.