

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1975

УДК 541.64:537.3

### О МЕХАНИЗМЕ НЕОМИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И РЕЛАКСАЦИИ ТОКА В ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

*B. П. Шуваев, Б. И. Сажин, В. С. Скурихина*

Изучены вольт-амперные характеристики и релаксация тока в пленках полиэтилена, полистирола (ПС), поливинилформала и фторопласта Ф-2М в интервале полей  $E=10^1-10^5$  в/см. Показано, что вольт-амперные характеристики имеют сложный неомический характер. При  $E < 10^3$  в/см обнаружена отрицательная дифференциальная проводимость. На примере ПС, содержащего ионогенные добавки, показано, что формула Юри не выполняется. Предложены соотношения, удовлетворительно описывающие экспериментальные данные по вольт-амперным характеристикам и релаксации тока.

К настоящему времени накопился обширный экспериментальный материал [1, 2] по изучению электропроводности  $\gamma$  полимерных диэлектриков. Тем не менее многие вопросы прохождения электрического тока через эти материалы остаются неясными. К таким вопросам следует отнести выяснение механизма неомической проводимости и релаксации тока в постоянном поле. Решение этой проблемы затрудняется тем, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) для полимеров, как правило, исследовали [3-9] в узком интервале полей (два-три порядка), и они даже в качественном отношении имеют противоречивый характер. Например, в работах [3-5] для объяснения ВАХ предполагается электронный механизм проводимости, и для качественного описания экспериментальных данных используются соотношения типа Ричардсона - Шоттки или Пуля - Френкеля. Многие другие исследователи [6-11] указывают на преимущественно ионную природу проводимости полимеров. В общем случае следует допускать наличие обоих типов носителей заряда. Относительный вклад в величину тока ионов или электронов будет зависеть от природы полимера и условий проведения эксперимента.

Вместе с тем анализ совокупности экспериментальных данных (явление электролиза [12-16], уменьшение  $\gamma$  на несколько порядков с ростом давления [17, 18], а также при кристаллизации [8, 19, 20] и ориентации полимеров [8, 21, 22], резкий рост тока при введении пластификаторов [23-25]) указывает на преимущественно ионный характер проводимости полимерных диэлектриков винильного ряда. Значения подвижности носителей  $\kappa$ , определяющих собственную (ионизированную)  $\gamma$ , составляют  $10^{-10}-10^{-14}$  см<sup>2</sup>/в·сек при 20° [26-28] и не могут быть отнесены к электронам,  $\kappa$  которых для полимеров составляет, как правило,  $10^{-3}-10^{-4}$  см<sup>2</sup>/в·сек [29, 30]. Представления об электронном характере проводимости этих полимеров не могут [11] удовлетворительно объяснить совокупность данных о зависимости  $\gamma$  от величины приложенного поля  $E$ , толщины образца, времени выдержки  $t$  под напряжением.

Нелинейную зависимость тока от напряжения и спад его со временем обычно объясняют [1, 11] поляризацией  $P$ , частично или почти полностью компенсирующей внешнее приложенное поле. Возникновение  $P$  может быть связано как с дипольной поляризацией [31], так и с накоплением ионов в приэлектродных областях диэлектрика вследствие ограниченной возможности разряда ионов на электроде [11, 32]. В общем случае должна иметь место суперпозиция обоих процессов, особенно в случае полирных полимеров. При малом содержании электролитических примесей в полимере возникновение  $P$  в основном может быть обусловлено дипольной поляризацией. Этот случай убедительно продемонстрирована в работе [31] на примере полистирола ПС, подвергнутого щадительной очистке (остаточная проводимость составляла  $\sim 10^{-20}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 20° и  $E \sim 10^5$  в/см). Для образцов промышленных партий полимеров, содержащих значительное количество электролитических примесей, решающим может оказаться ионный механизм возникновения поляризации. Таким образом, для выяснения механизма неомической проводимости полимеров необходимо с помощью исследований модельных систем разделить эти два процесса поляризации и изучить влияние каждого из них на проводимость.

Цель настоящей работы — рассмотрение закономерностей ионной проводимости, анализ механизма возникновения поляризации, получение расчетным путем феноменологических соотношений между  $\gamma$ ,  $E$  и  $\tau$  и их последующее сопоставление с экспериментальными данными по электропроводности для модельных систем и в широком интервале полей ( $10^4$ — $10^8$  в/см).

Исходя из представлений об ионном характере проводимости и ограниченной возможности разряда ионов на электродах, для времени релаксации тока  $\tau_p$  были одновременно предложены выражения:

$$\tau_p = L^2/\kappa V_0 \quad (1)$$

в работе [32] и

$$\tau_p = L^2/4\kappa V_0 \quad (2)$$

в работе [11], различающиеся численным коэффициентом и имеющие одинаковый физический смысл ( $L$  — толщина образца;  $V_0$  — внешнее приложенное поле). В обеих работах  $\tau_p$  связывается со временем перехода  $\tau_{\pi}$  ионами межэлектродного расстояния  $L$ . Выражения (1) и (2) являются приближенными, так как не учитывают различия в значениях  $\tau_{\pi}$  для зарядов, расположенных на различном расстоянии от электродов. Следует пользоваться усредненным значением времени перехода  $\bar{\tau}_{\pi}$  и соответствующим ему  $\tau_p$ , т. е.

$$\tau_p \equiv \bar{\tau}_{\pi} = \frac{1}{L} \int_0^L \tau_{\pi}(x) dx \quad (3)$$

Подставив в уравнение (3)

$$\tau_{\pi}(x) = x^2/\kappa V_0, \quad (4)$$

получим

$$\tau_p = L^2/3\kappa V_0 \quad (5)$$

Таким образом, эффективное время релаксации тока по уравнению (5) в три раза меньше, чем по формуле (1) и мало отличается от  $\tau_p$  по соотношению (2).

Используя известную связь между  $\gamma$  и  $P$  [1, 11], зависимость  $\gamma$  от  $\tau$  в общем случае можно представить в виде:

$$\gamma = \sum \gamma_{ij} \left\{ 1 - \frac{P_{j\infty}}{V_0} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\tau}{\tau_{pj}} \right) \right] \right\} + \gamma_{\infty}, \quad (6)$$

где  $j$  — тип иона,  $\gamma_i$  — истинная электропроводность ( $P=0$ ),  $P_{\infty}$  и  $\gamma_{\infty}$  — установившаяся э.д.с. поляризации и остаточная проводимость соответственно ( $\tau \rightarrow \infty$ ). Если допустить для упрощения, что основной вклад в величину  $P_{\infty}$  вносят наиболее быстрые ионы одного типа, то с учетом уравнения (5) вместо выражения (6) можно написать

$$\gamma = \gamma_i \left\{ 1 - \frac{P_{\infty}}{V_0} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{3\kappa V_0}{L^2} \tau \right) \right] \right\} + \gamma_{\infty}, \quad (7)$$

или

$$\gamma = \gamma_i \left\{ 1 - \frac{E_p}{E_0} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{3\kappa E_0}{L} \tau \right) \right] \right\} + \gamma_{\infty}, \quad (8)$$

где  $E_0$  — напряженность внешнего поля, а  $E_p = P_{\infty}/L$ . Если в полимере, например, за счет введения специальных ионогенных добавок имеется только два типа ионов одинаковой валентности и концентрации, различающихся по подвижности (например, анион и катион), и, кроме того,  $P_{\infty}/V_0 \approx 1$  [2, 11], то зависимость  $\gamma$  от  $\tau$  будет определяться двумя временами релак-

сации  $\tau_p^+$  и  $\tau_p^-$ , и выражение (6) упрощается

$$\gamma = \gamma_{ii} \left[ \frac{\kappa_+}{\kappa_- + \kappa_+} \exp \left( -\frac{3\kappa_+ V_0}{L^2} \tau \right) + \frac{\kappa_-}{\kappa_- + \kappa_+} \exp \left( -\frac{3\kappa_- V_0}{L^2} \tau \right) \right] + \gamma_\infty \quad (9)$$

Хотя при выводе соотношений (6)–(9) в основном рассматривалась зависимость тока от времени, эти выражения дают также зависимость  $\gamma$  от  $L$  и  $V_0$ .

Для построения расчетных кривых  $\gamma-E$  по уравнению (8) необходимо располагать данными по  $P$  и  $\kappa$  для одного и того же полимера. В качестве такого материала был выбран полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), для которого в работе [33] были экспериментально измерены значения  $P_\infty$  в зависимости от  $V_0$ . Эти данные в пересчете на  $E_p$  и  $E_0$  приведены в табл. 1.

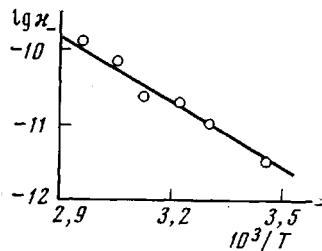


Рис. 1. Зависимость подвижности ионов  $\text{NO}_3^-$  от температуры для пленок ПЭНП толщиной 25 мкм

Для оценки значения  $\kappa$  были измерены подвижности ионов  $\text{NO}_3^-$  в пленках ПЭНП методом нестационарных ионных инжекционных токов [28] в интервале температур 17–65° (рис. 1). Зависимость  $\kappa$  от  $T$  удовлетворительно описывается выражением

$$\kappa = \kappa_0 \exp(-W_\kappa/kT), \quad (10)$$

где  $\kappa_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ ,  $W_\kappa$  – кажущаяся энергия активации, равная  $13 \pm 1$  ккал/моль. Значение  $\kappa$  при 106°, рассчитанное согласно уравнению (10), составляет  $1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ . На рис. 2, а приведены зависимости  $\gamma$  от  $E$ , рассчитанные по формуле (8) для ПЭНП ( $L=25$  мкм) при  $\tau=100, 300$  и  $1800$  сек. При расчетах сделано допущение, что значения подвижности ионов  $\text{NO}_3^-$  и ионов, определяющих электропро-

Таблица 1

Значения  $P_\infty$  и  $E_p$  для ПЭНП при 106° и  $L=400$  мкм  
по данным работы [33]

$V_0, \text{ в}$	$P_\infty, \text{ в}$	$E_0 \cdot 10^3$	$E_p \cdot 10^3$	$E_p/E_0$
		в/см	в/см	
61	59	1,52	1,47	0,97
400	360	10	9	0,90
600	500	15	12,5	0,83
1800	950	45	23,8	0,53
3000	850	75	21,2	0,28
4000	700	100	17,5	0,175

водность ПЭНП, близки, и для конечных значений  $\tau$   $\gamma_\infty/\gamma_{ii} \ll 1$ . Таким образом, соотношения (7) и (8) указывают на сложный характер зависимости  $\gamma$  от  $E$ . Причем в области малых полей (до  $10^3$  в/см) (участок I рис. 2, а) наблюдается отрицательная дифференциальная проводимость ОДП, т. е. с ростом  $E$  значение  $\gamma$  заметно уменьшается. В рамках изложенных выше теоретических представлений о ионном механизме проводимости полимеров данная зависимость  $\gamma$  от  $E$  на спадающем участке кривой обусловлена тем, что в случае фиксированных и сравнительно небольших  $\tau$  при малых значениях  $E$  поляризация не успевает установиться, и эффективная электропроводность при дальнейшем уменьшении  $E$ , согласно выражению [2, 11],

$$\gamma(\tau) = \gamma_{ii} \left[ 1 - \frac{P(\tau)}{V_0} \right] \quad (11)$$

приближается к истинной проводимости ( $P/V_0 \ll 1$ ). По известным нам литературным данным, такая «аномальная» ВАХ для полимеров практически никем не наблюдалась. Лишь в работе [34] отмечается, что для вторичной ацетатцеллюлозы наблюдается незначительное снижение  $\gamma$  с ростом  $E$ . Отсутствие в литературе систематических данных по отрицательной дифференциальной проводимости, прежде всего, обусловлено тем, что значения  $\gamma$ , как правило, рассчитывались по остаточным токам ( $\tau \rightarrow \infty$ ), когда

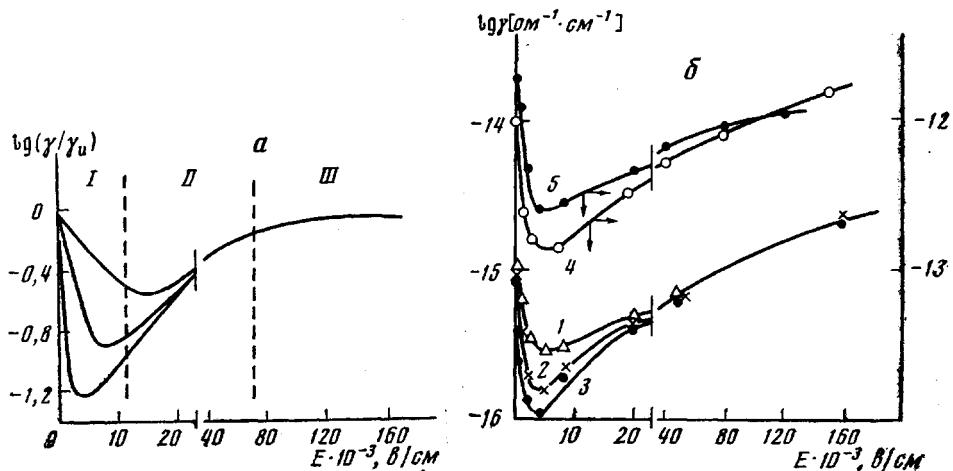


Рис. 2. Зависимости  $\gamma$  от  $E$ , рассчитанные по уравнению (8) для ПЭНП при  $10^6^\circ$  ( $L=25$  мкм,  $\kappa=1 \cdot 10^{-9}$  см $^2$ /в.сек) (а) и экспериментально полученные (б) для ПЭНП (1-3), Ф-2М (4) при  $25^\circ$  ( $L=30$  мкм) и ПВФ (5) при  $117^\circ$  ( $L=116$  мкм);  $\tau=100$  (1); 300 (2, 4, 5) и 1800 сек. (3)

э.д.с. поляризации близка к насыщению даже при малых значениях  $E$ . В этом случае экспоненциальный член в выражениях (7) и (8) стремится к нулю, и зависимость  $\gamma$  от  $E$  принимает вид (рис. 2, а, участки II, III)

$$\gamma=\gamma_a(1-P_\infty/V_0) \quad (12)$$

Отсутствию экспериментальных данных по ОДП способствовало и то обстоятельство, что практически во всех опубликованных работах, как уже отмечалось выше, электропроводность изучалась в сравнительно узком интервале полей. На участке II (кривые 2, 3) зависимость  $\gamma$  от  $E$  может быть удовлетворительно описана эмпирической формулой Пуля [35]

$$\gamma=\gamma_0 \exp(\alpha E), \quad (13)$$

широко используемой во многих работах ( $\alpha$  – постоянная величина). В то же время на участке III практически выполняется закон Ома, чем, по-видимому, и объясняются несоответствия в характере кривых  $\gamma-E$ , экспериментально наблюдаемые различными авторами для разных полимеров. С целью экспериментальной проверки справедливости соотношения (8) нами были исследованы зависимости  $\gamma$  от  $E$  в широком интервале полей ( $10^4-10^6$  в/см) для пленок ПЭНП, фотореактора Ф-2М и поливинилформалья (ПВФ). Из рис. 2, б видно, что для всех трех изученных полимеров зависимости  $\gamma$  от  $E$  имеют вид, аналогичный рассчитанным кривым (рис. 2, а). Причем область минимальных значений  $\gamma$  соответствует значениям  $E \approx 10^3$  в/см. При  $E < 4 \cdot 10^3$  в/см наблюдается отрицательная дифференциальная проводимость. Данные по  $\gamma$  в области  $E=10^5-10^6$  в/см для ряда полимеров, включая ПЭНП и ПВФ, рассматривались нами ранее [11], и было показано, что в этом интервале полей практически выполняется закон Ома. Таким образом, соотношения (7) и (8) качественно удовлетво-

рительно описывают экспериментально наблюдаемые зависимости  $\gamma$  от  $E$  в широком интервале полей.

Область проявления ОДП должна зависеть, прежде всего, от температуры, толщины образца и времени выдержки его под напряжением.

Уменьшение тока со временем для большинства исследованных полимеров удовлетворительно описывается формулой Кюри [1, 2]

$$\gamma = \gamma_0 t^{-n} \quad (14)$$

В предложенном нами выражении (9) для случая двух времен релаксации ( $\tau_p^+$  и  $\tau_p^-$ ) зависимость  $\gamma$  от  $t$  имеет экспоненциальный характер, а величина  $\gamma$  определяется суперпозицией токов, связанных с переносом заряда анионами и катионами. На рис. 3, а приведены зависимости

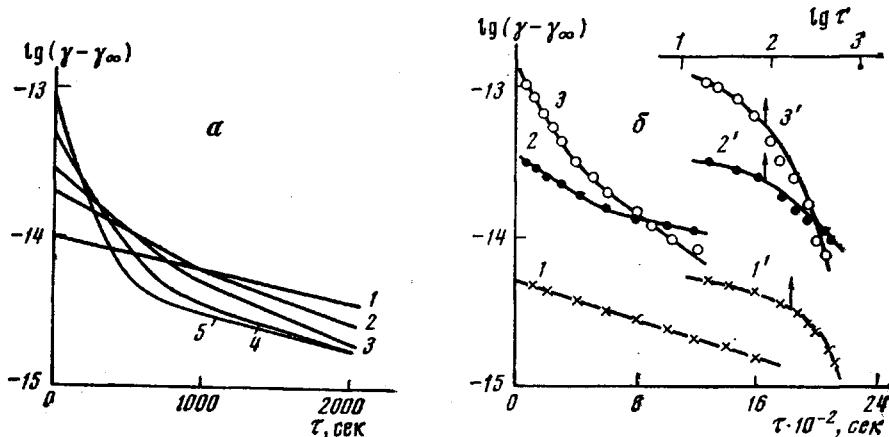


Рис. 3. Зависимости  $\gamma$  от времени выдержки образца под напряжением, рассчитанные по формуле (9) (а) и экспериментально полученные (б) для ПС, пластифицированного АФ:

а —  $\kappa_-/\kappa_+ = 1$  (1); 3 (2); 5 (3); 9 (4) и 15 (5); ( $\kappa_+ = 1 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/в·сек;  $L = 20$  мкм;  $V_0 = 100$  в);  
б — содержание АФ: 5 (1, 1'); 12 (2, 2') и 20 вес.% (3, 3');  $V_0 = 100$  в

$lg(\gamma - \gamma_\infty)$  от  $t$ , рассчитанные согласно соотношению (9), для ряда величин  $\kappa_- = 1 \cdot 10^{-11}, 3 \cdot 10^{-11}, 5 \cdot 10^{-11}, 9 \cdot 10^{-11}$  и  $1,5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/в·сек при фиксированных значениях  $\kappa_+ = 1 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/в·сек. Наклоны линейных участков кривых 2–5 определяются значениями  $\kappa_+$  и  $\kappa_-$ . Характерно, что для случая, когда  $\kappa_+ = \kappa_-$ , т. е.  $\tau_p^+ = \tau_p^-$ , зависимость  $lg \gamma - t$  имеет линейный характер (кривая 1). Если  $\kappa_+ \neq \kappa_-$ , то на кривых  $\gamma - t$  наблюдается излом (кривые 2–5) и тем резче, чем больше величина отношения  $\kappa_-/\kappa_+$ .

Экспериментальная проверка выполнимости соотношения (9) возможна лишь при изучении электропроводности модельных систем, когда величина измеряемого тока преимущественно обусловлена движением только двух типов ионов (катиона и аниона). В связи с этим были исследованы временные зависимости тока для пленок атактического ПС, пластифицированного ацетофеоном (АФ). Исследуемые образцы получали из раствора полимера в АФ путем медленного испарения растворителя. При этом в раствор ПС в качестве ионогенного вещества добавляли добавку кристаллогидрата азотнокислой меди, диссоциирующей [28] на анион  $NO_3^-$  и катион  $[CuNO_3 \cdot 3H_2O]^+$ . При этом в каждом образце независимо от степени пластификации содержалось одинаковое количество соли (0,1 вес.%). Введение соли в указанном количестве приводило к увеличению  $\gamma$  примерно на два порядка, т. е. проводимость в этих образцах была преимущественно обусловлена ионами, образующимися при диссоциации молекул введенного ионогена. Из данных, представленных на рис. 3, б (кривые 1–3), видно, что для ПС, содержащего 5% АФ (кривая 1), зависимость  $lg(\gamma - \gamma_\infty)$  от  $t$  имеет линейный характер, а для образцов с концентрацией пластифи-

тора 12 и 20 вес. % (кривые 2, 3) на этих зависимостях наблюдается заметно выраженный излом. Характер экспериментально наблюдаемых зависимостей качественно соответствует рассчитанным по уравнению (9) (рис. 3, а). Зависимости  $\lg(\gamma - \gamma_\infty)$  от  $\lg t$  (кривые 1'-3') являются криволинейными во всем интервале исследованных времен, т. е. для изученной модельной системы формула Кюри (14) не выполняется. Если принять, что выражение (9) справедливо, то по углу наклона линейных участков кривых  $\lg(\gamma - \gamma_\infty) - t$  (рис. 3, б) можно оценить подвижность положительных и отрицательных ионов. При этом для образца ПС - 5% АФ (кривая 1) значения  $\kappa_+ = \kappa_-$ , согласно уравнению (9). В табл. 2 приведены резуль-

Таблица 2

Экспериментально измеренные и рассчитанные по  
уравнению (9) значения подвижности положительных  
и отрицательных ионов в пленках ПС, пластифицированных  
АФ при 20°

$\Phi$ , вес. %	$L$ , мкм	Найдено		Вычислено	
		$\text{с.м}^2/\text{в.сек}$			
		$\kappa_- \cdot 10^{11}$	$\kappa_+ \cdot 10^{11}$	$\kappa_- \cdot 10^{11}$	$\kappa_+ \cdot 10^{11}$
5	15	1,5	1,5	0,7	0,7
12	26	4,0	2,0	2,0	1,5
20	21	15	7	10	4

таты расчетов в соответствии с уравнением (9). С целью более детального количественного анализа экспериментальных и рассчитанных по (9) временных зависимостей  $\gamma$  были непосредственно измерены методом нестационарных инжекционных токов значения подвижности ионов  $[\text{NO}_3]^-$  и  $[\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$  в пленках пластифицированного ПС. Из сопоставления данных табл. 2 следует, что экспериментальные значения  $\kappa_+$  и  $\kappa_-$  и результаты расчета этих параметров по уравнению (9) примерно совпадают. Характерно, что для образца ПС + 5% АФ на рис. 3, б, кривая 1, не наблюдается излома, экспериментально измеренные значения  $\kappa_+$  и  $\kappa_-$  равны. Результаты сопоставления рассчитанных и измеренных значений подвижности ионов свидетельствуют в пользу справедливости соотношения (9).

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
14 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.
2. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965.
3. G. Lenguel, J. Appl. Phys., 37, 807, 1966.
4. A. C. Lilly, J. McDowell, J. Appl. Phys., 39, 141, 1968.
5. D. M. Taylor, T. J. Lewis, J. Phys. D. Appl. Phys., 4, 1346, 1971.
6. Y. Inuishi, D. A. Powers, J. Appl. Phys., 28, 1017, 1957.
7. P. W. McColl, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., 32, 237, 1960.
8. L. E. Amborski, J. Polymer Sci., 62, 331, 1962.
9. P. Liang-Tse-Yu, J. Phys. et radium, 24, 330, 1063.
10. H. Sasabe, S. Saito, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1401, 1968.
11. Б. И. Сажин, В. П. Шувалов, В. С. Скурихина, Высокомолек. соед., А12, 2728, 1970.
12. J. Jajamatsu, Phys. Z. d. Socictatnica, 8, 41, 1935.
13. Б. И. Сажин, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., Б9, 435, 1967.
14. D. A. Seanor, J. Polymer Sci., C17, 195, 1967.
15. E. Murphy, Canad. J. Phys., 1962, № 7, 41.
16. Б. И. Пружинина, Труды ВЭИ, 1940, № 38, 3.
17. S. Saito, H. Sasabe, T. Makajima, K. Yada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1297, 1968.
18. H. Sasabe, Res. Electrotechn. Lab., 1971, № 724, 1.
19. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Физика твердого тела, 6, 2215, 1964.
20. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, серия химич., 17, 122, 1964.

21. Б. И. Сажин, М. П. Эйдельнент, Высокомолек. соед., 8, 427, 1966.
  22. В. П. Воробьев, Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Н. Н. Моргунов, Труды МИЭМ, 1972, № 27, 102.
  23. J. H. Kallweit, Kolloid-Z., 188, 97, 1963.
  24. Ю. Н. Ван-Гаут, Пласт. массы, 1962, № 5, 40.
  25. A. Oster, Z. Angew. Phys., 20, 375, 1966.
  26. A. Reiser, M. Lock, Trans. Faraday Soc., 65, 2168, 1969.
  27. M. J. Wintle, J. Appl. Phys. Japan, 10, 659, 1971.
  28. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. П. Будтое, Высокомолек. соед., A11, 2393, 1970.
  29. M. Krysiewski, A. Szymanski, J. Polymer Sci., D4, 245, 1970.
  30. A. Lipinski, J. Kondraguiuk, V. Mysielski, International Microsymposium on Polarisation and Conduction in unsulating Polymers, Bratislava, 1972, p. 143.
  31. V. Adamec, Kolloid-Z., 237, 219, 1970.
  32. M. Kasaki, H. Oshima, M. Ieda, J. Phys. Japan, 29, 1012, 1970.
  33. O. Dehoust, J. Handle, Kolloid-Z., 219, 106, 1967.
  34. J. H. Kallweit, Kunststoffe, 47, 651, 1957.
  35. H. H. Poole, Phil. Mag., 42, 488, 1921.
-