

УДК 541.64:542.952

## ИОННАЯ МИГРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Шуваев В. П.*

Проанализированы возможные критерии разделения дипольной ориентационной и ионной миграционной поляризаций  $P$  полимерных диэлектриков при воздействии постоянного напряжения. Полученные результаты экспериментального изучения зависимости  $P$  и времени ее релаксации от температуры в интервале 300—450 К, напряженности электрического поля  $1 \cdot 10^4$ — $3 \cdot 10^5$  В/см, времени поляризации и толщины пленок в диапазоне 30—400 мкм для неполярных и полярных полимеров (ПЭ, ПП, ПВДФ и др.) позволяют заключить, что поляризация этих полимеров в указанном интервале температур и полей имеет преимущественно ионный миграционный характер и обусловлена накоплением ионов у электродов.

Проблема высоковольтной поляризации  $P$  (т. е. поляризации на постоянном токе при достаточно больших электрических полях) — одна из самых актуальных и мало изученных проблем современной физики полимерных диэлектриков, поскольку есть все основания полагать, что именно эта поляризация является основной причиной резко выраженной неомической проводимости этих материалов. Механизм высоковольтной поляризации до настоящего времени остается дискуссионным.

В постоянном электрическом поле возможны [1, 2] следующие виды поляризации: электронное смещение с временем релаксации  $\tau_p \sim 10^{-15}$ — $10^{-14}$  с, ионное смещение с  $\tau_p \sim 10^{-14}$ — $10^{-13}$  с, смещение упруго связанных диполей с  $\tau_p \sim 10^{-13}$  с, дипольная ориентационная (тепловая) с  $\tau_p \sim 10^{-11}$ — $10^4$  с и ионная миграционная поляризация, связанная с перемещением ионов на макрорасстояние, что приводит к неравномерному распределению заряда по толщине образца и прежде всего к накоплению ионов в приэлектродных областях вследствие их ограниченной возможности разрядки на электродах. Время установления такой поляризации может составлять  $10$ — $10^5$  с и более.

При выдержке твердых диэлектриков под напряжением постоянного тока в течение  $\sim 1$  с отклонений вольт-амперных характеристик от закона Ома практически не наблюдается [3, 4]. Поэтому в данной работе мы рассмотрим только два последних вида поляризации, значения  $\tau_p$  которых могут быть значительно большими секунды. Имеющиеся данные о механизме высоковольтной поляризации противоречивы. Например, в работах [5—7] образование высоковольтной поляризации связывают с миграцией ионов в направлении приложенного электрического поля и с накоплением их в приэлектродных областях. В других работах [8—11] поляризацию  $P$  связывают с ориентацией диполей, в частности, даже для такого слабополярного полимера, как ПС [9]. Такие противоречивые представления о механизме возникновения высоковольтной поляризации обусловлены отсутствием систематических экспериментальных исследований закономерностей изменения величины  $P$  при вариации различных факторов.

В данной работе сформулированы критерии возможного разделения двух указанных типов поляризации, получен комплекс экспериментальных данных по зависимости  $P$  от температуры, величины поляризующего поля  $E_0$ , времени поляризации  $\tau$ , толщины  $L$  полимерных пленок и полярности полимера для ПЭНП, изотактического ПП, поли-4-метилпенте-

на-1 (ПМП), ПС, поливинилформала (ПВФ), ПВДФ и фторлона Ф4МБ (ФМБ).

Значения высоковольтной поляризации определяли методом Берана – Квиттнера [12]. Полученные экспериментальные данные по  $P$  при изменении различных факторов анализируются с целью оценки преимущественного вида поляризации.

Для обоих видов поляризации с одним временем  $\tau_p$  релаксации зависимость  $P$  от  $t$  описывается [1, 3] соотношением

$$P_{\text{эф}} = P_{\infty} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\tau}{\tau_p} \right) \right], \quad (1)$$

где  $P_{\infty}$  – установившееся (стационарное) значение поляризации. Для дипольного типа поляризации значения  $P_{\infty}$  и  $\tau_p$  описываются соотношениями

$$P_{\infty} = \frac{n_0 \mu_{\text{эф}}^2}{3kT} E_0 \quad (2)$$

$$\tau_p = \frac{1}{2v_0} \cdot \exp \left( \frac{W}{kT} \right) \quad (2a)$$

Здесь  $E_0 = V_0/L$  – напряженность электрического поля, создаваемая внешним источником;  $n_0$  – концентрация диполей в единице объема диэлектрика;  $\mu_{\text{эф}}$  – эффективный дипольный момент в отсутствие внешнего поля, т. е. при  $E_0=0$ ;  $v_0$  – частота колебаний диполя в положении равновесия;  $W$  – энергия активации процесса релаксации диполя. Величина  $\tau_p$  в выражении (1) не зависит от величины электрического поля, если соблюдается условие  $\mu_{\text{эф}}E_0 \ll kT$ . Для частиц с дипольным моментом порядка  $1 \text{ Д}$  это условие выполняется вплоть до полей  $10^6 \text{ В/см}$ , т. е. до полей  $10^6 \text{ В/см}$  величина  $P$  возрастает прямо пропорционально  $E_0$  и только при более высоких полях ( $\sim 10^7 \text{ В/см}$ ) наступает насыщение. Указанное условие выполняется для всех исследованных нами полимеров, так как дипольный момент их мономерного звена имеет порядок  $1 \text{ Д}$  и менее [2, 13].

Если процесс образования высоковольтной поляризации связывать с миграцией ионов на макрорасстояния и последующим накоплением их у электродов вследствие ограниченной разрядки ионов на электродах [7], то кинетика возникновения поляризации будет, естественно, определяться подвижностью  $\kappa$  ионов, а величина  $\tau_p$  будет отождествляться с временем перехода ионами межэлектродного расстояния  $L$ . Исходя из этих представлений, в работе [14] для  $\tau_p$  было предложено соотношение

$$\tau_p = \tau_n = \frac{L}{3\kappa E_0} \quad (3)$$

Тогда кинетика возрастания ионной миграционной поляризации будет описываться выражением

$$P_{\text{эф}} = P_{\infty} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{3\kappa E_0}{L} \cdot t \right) \right] \quad (4)$$

При малых временах поляризации, когда  $t \ll \tau_p$  и экспоненту можно разложить в ряд

$$P_{\text{эф}} \approx P_{\infty} \frac{3\kappa E_0}{L} \cdot t \quad (5)$$

Нами [15] и другими авторами [16] экспериментально найдено, что установившееся значение поляризации при  $E_0 \leq 10^4 \text{ В/см}$  возрастает прямо пропорционально напряженности поля. Следовательно, при фиксированном  $t \ll \tau_p$

$$P_{\text{эф}} \sim E_0^2 \quad (6)$$

В случае дипольного типа поляризации из соотношений (2) и (2a) вытекают очевидные следствия.

I. Чем полярнее полимер, т. е. чем больше  $\mu_{\text{эф}}$ , тем больше величина поляризации при одинаковых  $E_0$  и  $T$ .

II. Величина  $P_{\infty}$  и  $P_{\text{эф}}$  прямо пропорциональна  $E_0$  вплоть до полей  $10^6 \text{ В/см}$ .

III. Величина  $P_{\infty}$  обратно пропорциональна температуре.

IV. Неустановившееся значение поляризации  $P_{\text{эф}}$  не зависит от толщины образца при  $E_0 = \text{const}(L)$ .

Для ионной миграционной поляризации должны выполняться следующие положения.

V. Время установления поляризации, согласно выражению (3), должно быть соизмеримо с временем перехода ионами межэлектродного расстояния.

VI. В отличие от дипольной поляризации (п. IV) неустановившееся значение миграционной поляризации, согласно формуле (5), должно уменьшаться с увеличением толщины образца даже при  $E_0 = \text{const}(L)$ .

VII. По сравнению с дипольной поляризацией (п. II) величина  $P_{\text{эф}}$ , согласно выражению (6), должна возрастать пропорционально квадрату напряженности поля.

Полученные нами экспериментальные данные по  $P$  позволяют проверить все перечисленные следствия этих двух физических моделей поляризации.

Результаты экспериментального определения  $\tau_p$ , а также рассчитанные по выражению (3) значения  $\tau_p$  для пленок ПЭНП толщиной 50 мкм при  $E_0=6 \cdot 10^4$  В/см при различной температуре приведены ниже.

T, K	323	343	353	363
$\tau_p$ , с	200	40	30	20
$\tau_n$ , с	600	120	80	50

Видно, что время установления высоковольтной поляризации велико и составляет десятки и сотни секунд. Значения  $\tau_p$  для других исследованных нами полимеров (ПМП, ПВДФ, ФМБ) вблизи 300 К также составля-

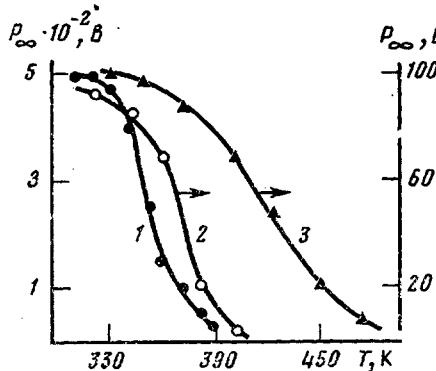


Рис. 1

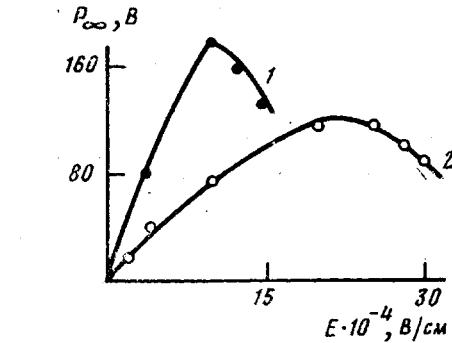


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость установившейся поляризации от температуры для ПЭНП (1), ПМП (2) и ФМБ (3) при  $V_0=500$  (1) и 100 В (2, 3) и  $L=50$  (1, 2) и 10 мкм (3)

Рис. 2. Зависимость установившейся поляризации от напряженности поляризующего поля для ПП (1) и ПВДФ (2) при 378 (1) и 300 К (2). Толщина пленки 20 мкм

ют  $10^2$ — $10^4$  с. Значения  $\tau_p$  и  $\tau_n$  находятся в пределах одного порядка. Наблюдаемое различие в 2—3 раза, по-видимому, обусловлено тем, что подвижность неизвестных примесных ионов в ПЭНП отличается от подвижности аниона  $\text{NO}_3^-$ , измеренной нами [14] методом нестационарных инжекционных токов. Корректное сопоставление параметров  $\tau_p$  и  $\tau_n$  возможно только на модельной системе, для которой строго идентифицированы типы ионов. В качестве такой системы нами были исследованы образцы ПС, пластифицированного 12 вес.% ацетофенона, содержащие в качестве ионогенной добавки 0,1 вес.% кристаллогидрата азотнокислой меди, диссоциирующего [14] на анион  $\text{NO}_3^-$  и катион  $[\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$ . Необходимые для расчета величины  $\tau_n$  параметры составляли:  $\kappa_+ = 2 \cdot 10^{-11}$ ,  $\kappa_- = 4 \cdot 10^{-11}$  см $^2$ /В·с [14],  $L = 25$  мкм,  $V_0 = 100$  В. Экспериментально определенное значение  $\tau_p$  и рассчитанная по выражению (3) величина  $\tau_n$  практически совпадают и составляют соответственно 800 и 750 с. В то же время, например, для ПЭНП при 300 К наивероятнейшее время самого медленного диполь-сегментального процесса релаксации составляет [17]  $\sim 10^{-7}$  с, т. е. на девять порядков меньше времени установления высоковольтной поляризации.

Итак, результаты количественного сопоставления экспериментально измеренных значений  $\tau_p$  с рассчитанными по формуле (3), а также с временем дипольно-сегментальной релаксации убедительно свидетельствуют в пользу ионного миграционного механизма образования высоковольтной поляризации.

С целью исследования влияния полярности полимера на величину высоковольтной поляризации были определены значения  $P_{\infty}$  для неполярного ПЭНП и сильно полярного ПВДФ при одинаковых условиях (300 К,  $V_0=200$  В,  $E_0=10^5$  В/см). Оказалось, что для ПВДФ  $P_{\infty}=65$  В, а для

ПЭНП 198 В, т. е. для неполярного полимера величина высоковольтной поляризации оказалась в 3 раза большей, чем для полярного, что противоречит следствию I, а следовательно, и представлениям о преимущественно дипольном механизме высоковольтной поляризации.

На рис. 1 представлена зависимость установившейся поляризации от температуры для ПЭНП, ПМП и ФМБ. Видно, что уменьшение величины  $P_\infty$  с ростом температуры для всех трех полимеров имеет довольно сложный S-образный характер, в то время как теория дипольной поляризации предсказывает (следствие III) простую обратно пропорциональную зависимость  $P_\infty$  от  $T$ .

На рис. 2 представлена зависимость установившейся поляризации от величины поляризующего поля для неполярного ПП и полярного ПВДФ.

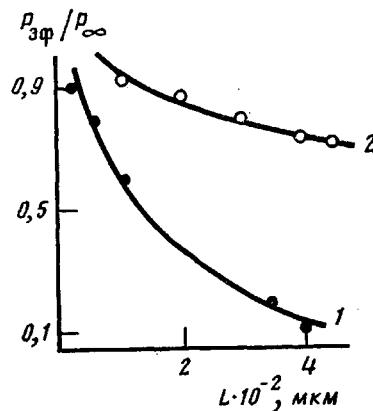


Рис. 3

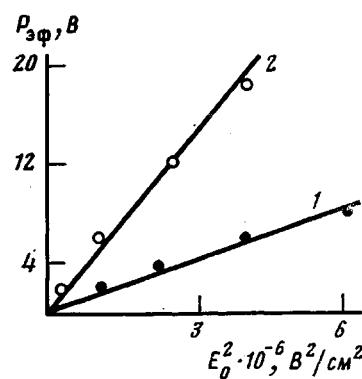


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость неустановившейся поляризации от толщины пленок ПЭНП (1) и ПВДФ (2) при 300 К;  $\tau=360$  (1) и 60 с (2);  $E_0=2 \cdot 10^3$  (1) и  $4 \cdot 10^2$  В/см (2)

Рис. 4. Зависимость неустановившейся поляризации от напряженности поляризующего поля для ПЭНП (1) и ПВДФ (2): 1 – 379 К,  $L=50$  мкм,  $\tau=60$  с; 2 – 390 К,  $L=115$  мкм,  $\tau=300$  с

Эти данные позволяют сделать ряд важных для понимания природы высоковольтной поляризации заключений. Прежде всего вопреки следствию II дипольной модели поляризации зависимость  $P_\infty$  от  $E_0$  имеет экстремальный характер. Аналогичная экстремальная зависимость  $P_\infty$  от  $E_0$  была получена в работе [16] для ПЭНП. Начиная с некоторых полей величина  $P_\infty$  начинает убывать с ростом  $E_0$ , в то время как, согласно следствию II, в этом интервале полей не должно было проявиться даже насыщения зависимости  $P_\infty$  от  $E_0$ . С другой стороны, как для неполярного ПП, так и для полярного ПВДФ эта зависимость имеет качественно идентичный характер. Наконец, в интервале полей до  $1,5 \cdot 10^5$  В/см значения  $P_\infty$  для неполярного ПП выше, чем для полярного ПВДФ, что противоречит выражению (2). Следует отметить, что в пленках ПВДФ при повышенных температурах и полях  $\sim 10^6$  В/см появляется квазинеобратимая поляризация (пьезоэффект) [18]. Поэтому для этого полимера исследования обратимой поляризации проводили при 300 К и полях  $\sim 10^4 - 10^5$  В/см, когда пьезоэффект практически не проявляется [18].

В соответствии с выражением (5) и следствием VI при ионной миграционной поляризации должна наблюдаться зависимость неустановившейся поляризации  $P_{\text{зф}}$  от толщины образца, даже если при вариации  $L$  величина поляризующего поля поддерживается постоянной. Это положение было экспериментально проверено нами для пленок ПЭНП при изменении  $L$  от 30 до 400 мкм при постоянном значении  $E_0=2 \cdot 10^3$  В/см. Величину  $P_{\text{зф}}$  определяли через 360 с после приложения поляризующего напряжения. Время установления стационарного значения поляризации  $P_\infty$  составляло  $10^3 - 10^4$  с. Как показано на рис. 3, величина отношения  $P_{\text{зф}}/P_\infty$  дей-

ствительно уменьшается с ростом толщины пленок по обратно пропорциональному закону. Такое влияние величины  $L$  на  $P_{\text{эф}}$  нельзя объяснить теорией дипольной поляризации.

Для неустановившейся поляризации, т. е. при соблюдении условия  $\tau \ll \tau_p$ , что возможно при малых значениях времени поляризации и поляризующего поля, в соответствии с соотношением (6) и следствием VII, величина  $P_{\text{эф}}$  должна возрастать пропорционально  $E_0^2$  для ионной миграционной поляризации или, согласно (2), прямо пропорционально  $E_0$  в случае дипольной тепловой поляризации. На рис. 4 представлена зависимость  $P_{\text{эф}}$  от напряженности поляризующего поля для ПЭНП и ПВФ. Значения  $E_0$  составляли  $\sim 10^3$  В/см, а величину  $\tau$  выбирали такой, чтобы соблюдалось условие  $\tau \approx 0,1\tau_p$ . Видно, что как для полярного ПВФ, так и неполярного ПЭНП величина  $P_{\text{эф}}$  возрастает прямо пропорционально квадрату поляризующего поля.

Итак, результаты экспериментальной проверки всех основных следствий, вытекающих из теории дипольной тепловой поляризации или модели ионной миграционной поляризации, убедительно показали, что как для неполярных полимеров (ПЭВД, ПП, ПМП, ФМБ), так и для слабополярных (ПВФ) и сильно полярных полимеров (ПВДФ) высоковольтная поляризация преимущественно обусловлена миграцией и накоплением ионов в приэлектродных областях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.-Л.: ГИТТЛ, 1948, с. 28.
2. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1970, с. 196.
3. Койков С. Н. Физика диэлектриков. Л.: Политехн. ин-т, 1967, с. 187.
4. Сажин Б. И., Шуваев В. П., Скурихина В. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2728.
5. Nakamura S., Sawa I., Jeda M. Japan J. Appl. Phys., 1979, v. 18, № 5, p. 995.
6. Onoda M., Nakayama H., Amakawa K. Japan J. Appl. Phys., 1980, v. 19, № 2, p. 381.
7. Kasaki M., Oshima H., Jeda M. J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 29, № 4, p. 1012.
8. Adamec V. Kolloid Z. und Z. für Polymer, 1971, B. 249, № 1, S. 1085.
9. Adamec V., Calderwood J. H. Electrotechnika, 1975, v. 64, № 4, p. 208.
10. Darling D. F., Field B. O. Surface Sci., 1973, v. 34, № 2, p. 420.
11. Gupta P. K., Joyner K. A. J. Phys. D. 1976, v. 9, № 14, p. 2041.
12. Beran O., Quttner F. Z. Phys., 1930, B. 64, № 4, S. 760.
13. Sessler L. M. J. Acoust. Soc. Amer., 1981, v. 70, № 12, p. 1596.
14. Шуваев В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1058.
15. Скурихина В. С., Шуваев В. П., Сажин Б. И. В кн.: Моделирование структуры и свойств полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981, с. 52.
16. Dehoust O., Handle J. Kolloid Z., 1967, B. 219, № 1, S. 106.
17. Buckingham K. A., Reddish W. Proc. JEE, 1967, v. 114, № 8, p. 1810.
18. Murayama N. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 929.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
2.III.1984

#### IONIC MIGRATIONAL POLARIZATION OF POLYMERS

*Shuvaev V. P.*

S u m m a r y

The possible criteria of distinction of dipole orientational and ionic migrational polarizations  $P$  of polymer dielectrics under the action of the constant voltage are analysed. The experimental dependences of  $P$  and of the time of its relaxation on temperature in the 300-450 K range for  $1 \cdot 10^4$ - $3 \cdot 10^5$  V/cm values of intensity of the electrical field, on the time of polarization and on the thickness of films in the 30-400  $\mu\text{m}$  range for polar and nonpolar polymers (PE, PP, PVDF and others) are presented. These results permit to make the conclusion about the ionic migrational character of polarization of these polymers in the mentioned ranges of temperatures and fields and about its relation with accumulation of ions near electrodes.