

КАЖУЩАЯСЯ И ИСТИННАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Шуваев В. П., Сажин Б. И.

Характерная и ярко выраженная особенность полимерных диэлектриков в высокогибком состоянии заключается в том, что зависимость эффективной или остаточной электропроводности γ от температуры T даже в сравнительно узком интервале ($\Delta T \leq 100$ К) не описывается экспоненциальным законом Аррениуса [1], т. е. зависимость $\lg \gamma$ от $1/T$ носит криволинейный характер. С уменьшением T энергия активации W_1 проводимости, которую называют кажущейся, существенно возрастает. В настоящее время нет единого мнения о физическом смысле W_1 и механизме ее зависимости от T . В основном эту зависимость объясняют [2–4] групповым механизмом движения ионов из-за кооперативности движения сегментов макромолекул. С одной стороны, такая интерпретация представляется непротиворечивой, так как между γ и временем τ_a дипольно-сегментальной релаксации экспериментально установлена очевидная связь, а зависимость $\lg \tau_a$ от $1/T$ имеет нелинейный характер [5]. С другой стороны, размер ионов намного меньше величины кинетического сегмента и следует ожидать нивелирования влияния кооперативности движения сегмента на движение иона. Другие авторы [6, 7] связывают нелинейный характер зависимости $\lg \gamma$ от $1/T$ с изменением свободного объема. Однако это противоречит экспериментальным данным [4, 8], согласно которым при постоянном удельном объеме полимера, поддерживаемом изменением всестороннего гидростатического сжатия, зависимость γ от T остается по своему характеру такой же, как и при фиксированном давлении вместо ожидаемой $\gamma = \text{const}$.

Известно [9, 10], что величина эффективной электропроводности полимерных диэлектриков может существенно зависеть от наличия высоковольтной поляризации P , и в этом случае для γ справедливо соотношение

$$\gamma(T) = \gamma_a(T) \left[1 - \frac{P(T)}{V_0} \right], \quad (1)$$

где γ_a — истинная электропроводность, соответствующая $P=0$; V_0 — электрическое напряжение. Если принять, что концентрация n ионов не зависит от T , то вместо соотношения (1) можно написать

$$\gamma(T) = qn\kappa(T) \left[1 - \frac{P(T)}{V_0} \right], \quad (2)$$

где q — заряд иона. Согласно формуле (2), нелинейный характер зависимости $\lg \gamma$ от $1/T$ может быть обусловлен либо неэкспоненциальной зависимостью κ от T , либо существенным вкладом в электропроводность величины P .

В связи с этим выполнено комплексное исследование электропроводности, подвижности иона Na^+ и высоковольтной поляризации в зависимости от температуры.

Опыты проводили с образцами пленок ПЭНП, поли-4-метилпентена-1 (ПМП) толщиной $h=50$ мкм и фторопласта Ф-4МБ с $h=10$ мкм. Подвижность ионов определяли методом нестационарных ионных инъекционных токов [10], а высоковольтную поляризацию — методом Берана — Квиттнера [1]. Напряженность электрического поля E при всех измерениях поддерживали постоянной и равной $1 \cdot 10^5$ В/см. Время выдержки образца под напряжением при измерениях γ и P составляло 30 мин, что соответствовало установлению квазистационарного тока.

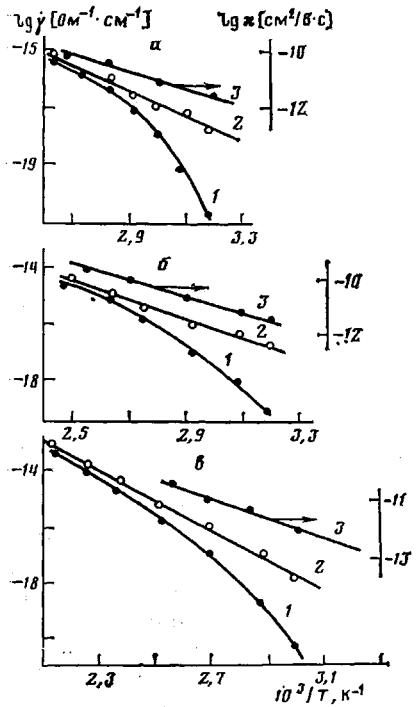


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость эффективной (1) и истинной (2) электропроводности, а также подвижности ионов Na^+ (3) от температуры для ПЭНП (а), ПМП (б) и Ф-4МБ (в)

Рис. 2. Зависимость высоковольтной поляризации от температуры для ПЭНП (1), ПМП (2) и Ф-4МБ (3) при $V_0=500$ (1, 2) или 100 В (3)

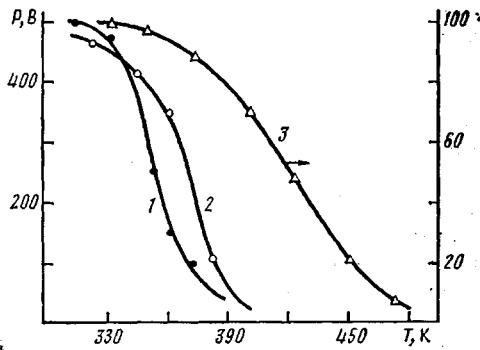


Рис. 2

Как видно из рис. 1 (кривая 1), зависимость $\lg \gamma$ от $1/T$ имеет явно выраженный нелинейный характер. В таблице приведены значения W_γ для исследованных полимеров в зависимости от температуры. Видно, что даже в сравнительно узком интервале с ростом температуры W_γ уменьшается в ~ 4 раза для ПЭНП и в ~ 2 раза для ПМП и Ф4МБ. Меньший температурный коэффициент γ у двух последних полимеров обусловлен их большей теплостойкостью (более высокой температурой плавления $T_{\text{пл}}$).

Результаты исследования подвижности ионов показали (рис. 1, кривая 3), что зависимость $\lg \kappa$ от $1/T$ линейна, т. е. описывается экспоненциальным выражением

$$\kappa = \kappa_0 \exp \left(-\frac{W_\kappa}{kT} \right). \quad (3)$$

При этом значения W_κ одинаковы для всех исследованных полимеров и составляют 60 кДж/моль.

Таким образом, в исследованном интервале температур кооперативность движения кинетических сегментов полимерной цепи не оказывает заметного влияния на движение иона. Результаты исследований коэффициента диффузии D газов в полимерах показали, что заметная кривизна зависимости $\lg D$ от $1/T$ появляется только в достаточно широком интервале температур ($\Delta T \sim 200$ К) [11].

Поскольку зависимость κ от T подчиняется соотношению (3), то, согласно формуле (2), нелинейность зависимости $\lg \gamma$ от $1/T$ обусловлена преимущественно наличием высоковольтной поляризации и ее зависимостью от температуры. Результаты измерений зависимости P от T представлены на рис. 2. Видно, что значения P убывают с ростом T по сложному S-образному закону и $P \rightarrow 0$ при T , близкой к $T_{\text{пл}}$. Используя данные по значениям P , рассчитали истинную электропроводность γ_κ . Оказалось,

что зависимость $\lg \gamma_a$ от $1/T$ линейна, т. е.

$$\gamma_a(T) = \gamma_a(0) \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right)$$

Причем значения W_a практически совпадают с W_* , т. е. истинная энергия активации электропроводности составляет для исследованных полимеров порядка 80 кДж/моль и, что важно, в исследованном интервале температур, не зависит от T .

Температурная зависимость кажущейся энергии активации электропроводности

Полимер	W_γ (кДж/моль) при T , К							
	313	333	343	353	373	403	413	473
ПЭНП	380	250	—	170	100	—	—	—
ПМП	170	—	125	—	105	—	—	—
Ф-4МБ	—	190	—	—	140	—	120	100

Используя выражения (2) и (3), для эффективной электропроводности полимерных диэлектриков с преимущественно ионным типом проводимости можно написать

$$\gamma(T) = qn\kappa_0 \exp\left(-\frac{W_*}{kT}\right) \left[1 - \frac{P(T)}{V_0} \right]$$

Вблизи температуры плавления $P \rightarrow 0$ и

$$\gamma(T) \approx \gamma_a(T) = qn\kappa_0 \exp\left(-\frac{W_*}{kT}\right)$$

Дальнейший анализ зависимости γ от T при $T_c < T < T_{\text{пл}}$ сводится к разработке теории высоковольтной поляризации и установлению количественных связей P с T , V_0 и другими параметрами материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. М.-Л.: Химия, 1965. 160 с.
2. Wright P. V. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 5, p. 955.
3. Hodge I. M., Eisenberg A. J. Non-Cryst. Solid., 1978, v. 27, № 3, p. 441.
4. Колесов С. Н., Месенжник Я. З., Волков Н. С. Полимерная электроизоляция под давлением. Ташкент: Фан, 1976. 96 с.
5. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л.: Химия, 1977. 192 с.
6. Miyamoto T., Shibayama K. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 12, p. 5372.
7. Miyamoto T., Shibayama K. Kobunshi Kagaku, 1972, v. 29, № 327, p. 463.
8. Williams L. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 5, p. 1564.
9. Сажин Б. И., Шуваев В. П., Скурихина В. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2728.
10. Шуваев В. П., Сажин Б. И., Дрейман Н. А. Электрохимия, 1981, т. 17, № 11, с. 1750.
11. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
12. Шуваев В. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 10, с. 2094.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
11.IX.1985