

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:537(311+226)

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ
И СОПОЛИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИОКСОЛАНОМ

Колесов И. С., Клешня В. В.

На примере смесей ПЭНП и сополимера формальдегида с диоксоланом рассмотрены особенности методики измерения и интерпретации токов термостимулированной деполяризации и электропроводности полимерных смесей. Электропроводность смесей сополимер-ПЭНП с ≥ 80 вес. % сополимера в области сильных электрических полей имеет электронный термоактивационный характер. Причиной аномального уменьшения удельной объемной электропроводности смесей при малых концентрациях одного из компонентов следует считать повышение потенциального барьера на границе металл-диэлектрик и ограничение объемным зарядом. При введении ПЭНП в сополимер на термограммах появляются дополнительные аномалии в области сегментальной подвижности указанного сополимера.

При исследовании физических свойств полимерных композиций и присущих этим системам специфических явлений, таких, как фазовое разделение в смесях полимеров, в ряде случаев используют электрофизические методы. В работах [1, 2] показано, что при изучении процессов релаксации в полимерах весьма информативен и удобен метод токов термостимулированной деполяризации (ТСД), позволяющий благодаря инфранизкой эффективной частоте и возможности ступенчатой деполяризации разделять и исследовать релаксационные процессы с близкими значениями характеризующих их параметров. Кроме того, данный метод позволяет исследовать релаксацию объемного заряда. Однако применительно к смесям полимеров метод токов ТСД практически не использовался, хотя результаты недавно проведенных исследований [3, 4] показали, что именно он дает возможность получать ценную информацию о процессах релаксации в микрофазах полярного полимера, заключенных в неполярной полимерной матрице, и оценивать совместимость полимеров в смесях.

Техническое использование полимерных композиций как в качестве электропроводящих [5], так и электроизоляционных материалов [6, 7], делает необходимым исследование электропроводности этих материалов и ее механизма. Как показано ниже, метод ТСД не только косвенно индицирует изменения в структуре гомополимеров, образующих смеси, но также дает информацию, необходимую для понимания механизма электропроводности. В связи с изложенным в настоящей статье описаны методика и результаты исследования токов ТСД и электропроводности смесей полимеров на примере системы ПЭНП-сополимер формальдегида с диоксоланом (СФД).

Исследование электропроводности и токов ТСД проведено на образцах толщиной ~ 100 мкм с алюминиевыми электродами, нанесенными методом термического распыления металла в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па). Использовали трехэлектродную схему подключения, согласно ГОСТ 6433.2-71; диаметр измерительного электрода 25 мм. Токи утечки при определении удельной объемной электропроводности γ и ток ТСД измеряли с помощью вольтметра-электрометра В7-30. Для получения термограммы ТСД [1, 2] образец нагревали до температуры поляризации T_p , прикладывали к нему поляризующее электрическое поле с напряженностью E_p и выдерживали в таком состоянии определенное время. В настоящем исследовании указанные параметры соответственно равны: 360 К, 10 МВ/м, 1,5 ч. Затем образец охлаждали до 90–100 К, отключали высокое напряжение, закорачивали образец через электрометр и начинали нагревать с постоянной скоростью $1,5 \pm 0,1$ град/мин. Температуру релаксационных переходов определяли по максимумам тока ТСД, а энергию активации процесса релаксации — методом начального наклона тока [1, 2]. Поляризацию и поверхностную плотность заряда находили численным интегрированием плотности тока ТСД по времени в пределах области проявления соответствующих процессов.

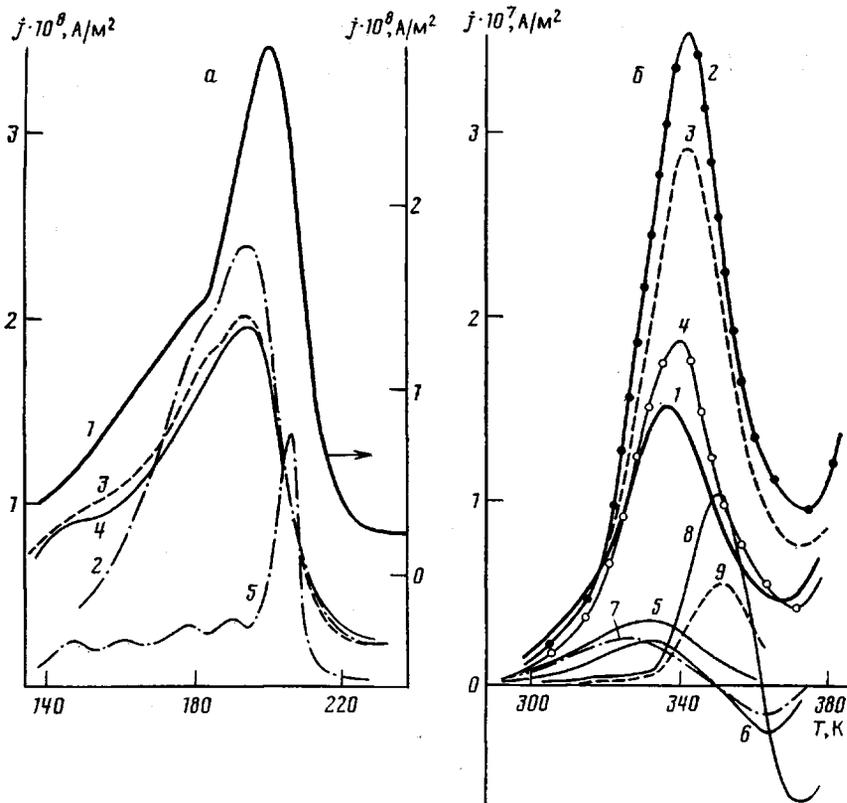


Рис. 1. Спектр токов ТСД в области проявления дипольно-сегментальной релаксации СФД-фазы (а) и релаксации объемного заряда (б) в образцах композиций СФД – ПЭНП с концентрацией СФД 100 (1), 98 (2), 95 (3), 90 (4), 5 (5), 10 (6), 5 (7), 2 (8), 1 вес.% (9)

При расчете значений γ использовали величины тока утечки, полученные через 15 мин после приложения напряжения к образцу; за это время в исследуемых материалах устанавливается остаточный ток [3]. На временных зависимостях тока утечки образцов композиций ПЭНП – СФД с объемной долей СФД $\phi > 0,4$ при $E \geq 1$ МВ/м наблюдаются максимумы, обусловленные ограничением объемным зарядом нестационарных инжекционных токов [6, 8]. По положению этих максимумов на шкале времени τ_n можно определить подвижность носителей заряда, используя формулу $\kappa = 0,78h/\tau_n \cdot E$ (h – толщина межэлектродного промежутка).

Удельная объемная электропроводность, подвижность носителей заряда, энергия активации ρ -процесса в СФД-фазе и высота потенциального барьера контакта металл – диэлектрик образцов композиций СФД – ПЭНП

Ф, вес.%	E=6 МВ/м		E=2 МВ/м		W ρ , эВ	E=7 МВ/м		Ф, эВ
	$\gamma \cdot 10^{13}$, См/м	$\kappa \cdot 10^{14}$, м ² /В·с	$\gamma \cdot 10^{13}$, См/м	$\kappa \cdot 10^{14}$, м ² /В·с		$\gamma \cdot 10^{14}$, См/м	$\kappa \cdot 10^{14}$, м ² /В·с	
	Партия I					Партия II		
100	25,1	8,5	16,5	8,7	0,74	36,1	3,0	1,059
99	13,8	8,2	7,7	—	0,74	—	—	—
98	6,5	7,1	4,3	10,2	0,81	6,9	5,9	1,100
95	6,8	8,3	4,3	8,5	0,75	17,8	2,5	1,098
90	12,0	7,6	4,8	6,8	0,75	—	—	—
80	11,9	7,9	3,9	6,3	—	6,5	3,5	1,107
10	$3,4 \cdot 10^{-3}$	—	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—	0,68	—	—	—
5	$3,9 \cdot 10^{-3}$	—	$3,3 \cdot 10^{-3}$	—	0,83	—	—	—
2	$1,1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	2,04	—	—	—
1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	$6,9 \cdot 10^{-4}$	—	1,59	—	—	—
0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	—	$1,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—

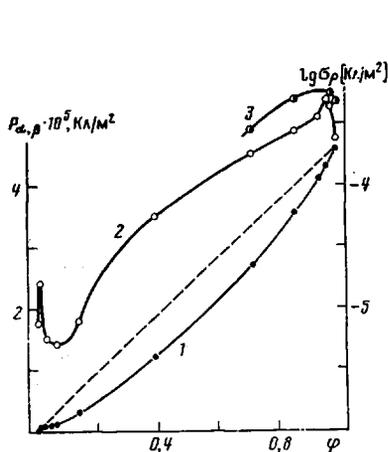


Рис. 2

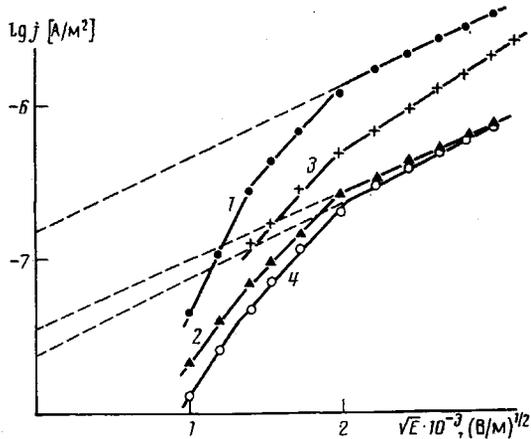


Рис. 3

Рис. 2. Концентрационные зависимости поляризации, связанной с дипольно-сегментальной релаксацией $P_{\alpha, \beta}$ в СФД-фазе (1), и поверхностной плотности реального заряда σ_p (2, 3) для композиций СФД – ПЭНП, полученных медленным (2) или быстрым охлаждением образцов (3)

Рис. 3. Полевые зависимости плотности тока проводимости j СФД (1) и композиций СФД – ПЭНП, содержащих 98 (2), 95 (3) и 80 вес. % СФД (4) при 296 К. Штриховая линия – экстраполяция измеренной зависимости к $E=0$ для определения j_0

Перед измерениями образцы сушили в течение 8–10 ч в вакууме (~ 1 Па) при 360 К. На образцах партии I измерения выполняли сразу после помещения их в измерительную ячейку; на образцах партии II – после их выдержки в течение 7 ч в измерительной ячейке над влагопоглотителем без подачи электрического поля. Выдержка необходима для десорбции влаги с поверхности образцов без дополнительных термических воздействий, так как результаты настоящих (таблица) исследований, а также проведенных нами на других полимерных системах, показали, что кратковременное (1–10 мин) пребывание образцов полимеров и их смесей (в первую очередь полярных) в среде влажного воздуха сильно влияет на результаты измерений γ и токов ТСД.

В спектрах токов ТСД сополимера и композиций СФД – ПЭНП можно выделить две основные области – область дипольно-сегментальной релаксации (рис. 1, а) и область релаксации объемного заряда – ρ -процесс (рис. 1, б). Такое отнесение было сделано в результате анализа полевых зависимостей высоты и площади соответствующих им максимумов тока ТСД и сопоставления термограмм ТСД с температурными зависимостями теплоемкости и диэлектрических потерь СФД. В области стеклования СФД наблюдаются α - и β -составляющие, за которые ответственна сегментальная подвижность соответственно в более и менее упорядоченных областях аморфной фазы [9].

Введение в СФД небольших количеств ПЭНП (рис. 1, а) вызывает уменьшение вклада α -процесса в поляризацию, связанную с сегментальной подвижностью $P_{\alpha, \beta}$. Дальнейшее увеличение концентрации ПЭНП приводит сначала к выделению новой аномалии при ~ 150 К (рис. 1, а, кривая 4), а затем к появлению множественных максимумов тока ТСД в области стеклования (рис. 1, а, кривая 5). Авторы работ [10–13] для ряда полиолефинов и ПА описали множественные максимумы механических потерь, за которые ответственна сегментальная подвижность, и связали их с аморфными областями с различной степенью упорядоченности. Вышеуказанные изменения в спектре токов ТСД, по-видимому, также обусловлены перестройкой аморфной фазы СФД-матрицы с выделением в ней ряда областей с различной степенью упорядоченности.

График зависимости $P_{\alpha, \beta}$ от объемной доли СФД в композиции расположен ниже аддитивной линии (рис. 2, кривая 1). Это можно объяснить только уменьшением поляризуемости диполей – сегментов неупорядоченной фазы СФД, так как, согласно данным рентгеноструктурных исследований [14, с. 211], концентрационная зависимость степени кристалличности системы ПЭНП – СФД идет ниже аддитивной линии. В работе [15, с. 226] показано, что при фазовом разделении полимер-полимерных систем, в том числе системы ПЭНП – СФД, наблюдается вытеснение низкомолекулярных фракций в межфазную область. Это может являться причиной снижения поляризуемости диполей – сегментов СФД-фазы.

Из рис. 2 (кривые 2, 3) и таблицы следует, что композициям СФД – ПЭНП с концентрацией СФД 2 и 98 вес. % соответствуют максимальные значения поверхностной плотности реального заряда σ_p , связанного с ρ -процессом, и энергии активации ρ -процесса W_p .

Зависимости плотности тока проводимости $j_{пр}$ от E (рис. 3) для образцов композиций с $\varphi > 0,7$ (партия II), построенные в координатах $\lg j_{пр} - \sqrt{E}$, в области силь-

ных электрических полей хорошо аппроксимируются двумя отрезками прямой. Температурные зависимости γ этих образцов (здесь не приводятся) в интервале температур от комнатной и выше хорошо аппроксимируются прямыми в координатах Аррениуса. Экспоненциальный характер зависимости $j_{пр}$ от E и обратной температуры, а также выполнение в пределах ошибки эксперимента соотношения $\lg \varphi_{ф}/\lg \varphi_{ш}=2$ (где $\varphi_{ш}$, $\varphi_{ф}$ — углы наклона зависимости $\lg j_{пр}$ от \sqrt{E} выше и ниже точки излома соответственно) указывают на то, что для изучаемых диэлектриков реализуется переход от электропроводности, контролируемой объемным зарядом в режиме, согласующемся с моделью Френкеля — Пула, к электропроводности, контролируемой электродным процессом (эмиссия Шоттки) [16, 17].

Используя значения j_0 , полученные экстраполяцией участка, соответствующего эмиссии Шоттки, к $E=0$ по методике [16], рассчитали (таблица) значения высоты потенциального барьера контакта металл — диэлектрик Φ . Изложенные выше результаты позволяют сделать вывод, что в сильных электрических полях при комнатной и более высоких температурах в композициях СФД — ПЭНП с $\varphi > 0,7$ доминирует электронная проводимость, имеющая термоактивационный характер. Выдержка образцов СФД в среде влажного воздуха (относительная влажность $\approx 75\%$) приводит к снижению их Φ до 1,00 эВ, что позволяет связывать влияние увлажнения на γ рассматриваемых материалов в сильных полях с уменьшением Φ .

Так как значения γ изменяются слабо, существенное падение γ в области сильных полей при введении ПЭНП в СФД можно связать с ростом Φ и ограничением электропроводности объемным зарядом. Последнее утверждение согласуется с наличием максимумов σ_p в области наиболее резкого уменьшения γ . Появление максимумов σ_p в области малых концентраций одного из компонентов следует связывать с локальными изменениями структуры смешиваемых полимеров, происходящими в результате образования микрофаз одного полимера в другом. Для композиций ПЭНП — СФД с содержанием СФД или ПЭНП 1–2 вес. % в работах [7, 14, 15] наблюдали образование сферических включений размером $\sim 0,2$ – $1,0$ мкм, увеличивающихся с ростом концентрации добавки. Согласно работам [14, 15], с увеличением концентрации добавки в данной системе может увеличиваться толщина межфазного слоя. Так как область локализации носителей заряда обычно являются структурные дефекты, рост σ_p в области малых концентраций одного из компонентов может быть обусловлен появлением новых электрически активных дефектов в структуре фаз и межфазном слое, который дефектен по своей природе [15].

Ввиду того, что W_p характеризует в среднем уровни захвата носителей заряда, можно сделать вывод о невысокой глубине ловушек в композициях СФД — ПЭНП с $\varphi > 0,4$. Однако при очень малых концентрациях СФД глубина ловушек резко возрастает (таблица); носители заряда, захваченные такими ловушками, практически не участвуют в процессе электропроводности.

Следует отметить, что на корреляцию значений γ и σ_p влияет термическая предистория образцов. Например, более дефектным образцам быстро охлажденным после плавления соответствуют более высокие значения σ_p (рис. 2, кривая 3), хотя их γ может быть такой же или даже выше γ образцов соответствующего состава с более совершенной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Тюрнхаут Й. // Электреты/Под ред. Сесслера Г. М., 1983. С. 105.
2. Луцкейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.
3. Колесов И. С. // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 10. С. 37.
4. Колесов И. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 955.
5. Гуль В. Е., Шенфильд Л. Э. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1964.
6. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. Л., 1986.
7. Колесов И. С., Мамуня Е. П., Великая Е. И., Колесов С. Н., Лебедев Е. В. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 31. Киев, 1986. С. 29.
8. Krizewski M., Szymanski A. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1970. V. 4. P. 245.
9. Кесслер Г. Э., Участкин В. И., Луцкейкин Г. А., Войтешонок Л. И., Григорьянц И. К., Романов Л. М. // Пласт. массы. 1981. № 9. С. 14.
10. Баргенов Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
11. Баргенов Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
12. Баргенов Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
13. Баргенов Г. М., Кобляков А. И., Баргенова А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2076.
14. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Б. // Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982.
15. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980.
16. Орешкин П. Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М., 1977.
17. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. Ч. 2. М., 1984.

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND DIELECTRICAL RELAXATION
IN COMPOSITIONS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE
WITH COPOLYMER OF FORMALDEHYDE WITH DIOXOLANE**

Kolesov I. S., Kleshnya V. B.

S u m m a r y

The features of the technique of measurement and interpretation of thermostimulated depolarization currents and electrical conductivity of polymer blends are described for blends of LDPE and copolymer of formaldehyde with dioxolane (CFD). Electrical conductivity of blends containing ≈ 80 weight % of CFD in the region of strong electrical fields has the electronic thermoactivation character. The anomalous decrease of specific volume electrical conductivity of blends at small concentrations of one of the components is a result of enhancing of the potential barrier on the metal-dielectric boundary and limitation with the volume charge. Introducing of LDPE into copolymer results in additional anomalies on thermostimulated depolarization thermograms in the region of segmental mobility of CFD.