

скоростью нагревания в наших опытах. Так как $C_i=10$ для α -процессов, $v^{ct}=5,3 \cdot 10^{-3}$ Гц. Для этой частоты по формуле (1) найдем, что $T_\alpha=-89^\circ$, что согласуется с данными по теплоемкости.

Из приведенных данных следует, что $T_c=-36^\circ$ не является температурой стеклования ПЭ. В действительности эта температура соответствует более высокотемпературному переходу. Если предположить, что таким переходом является β_2 -переход, то расчет даст при v^{ct} значение $T_{\beta_2}=-23^\circ$, если β_2 — то расчет дает -50° , т. е. переход $T_i=-36^\circ$ занимает промежуточное положение. А для ПЭВП (таблица) $T_{\beta_2}=-40^\circ$, что совсем близко к $T_i=-36^\circ$. Отсюда следует, что при обычных условиях опыта правильное значение T_c для ПЭ находится в пределах $-(80-90^\circ)$. Однако для его определения требуется применение более тонких методов исследования, чем использованные до сих пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М., 1972. 238 с.
2. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясников Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 26. № 4. С. 771.
3. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М., 1977. 272 с.
4. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
5. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
6. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
8. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Сичкарь Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 627.
9. Федотов В. Д., Абдураширова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2275.
10. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М., 1974.
11. Boyd R. H. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1123.
12. Saini R., Shenoy A. V. // Polymer Commun. 1985. V. 26. № 2. P. 50.
13. Khanna Y. P., Turi E. A., Taylor T. J., Vickroy V. V., Abbot R. F. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1302.
14. Sinnott K. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1965. V. 3. № 3. P. 945.
15. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 238 с.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
27.III.1987

Киевский педагогический
институт им. А. М. Горького

УДК 541.64.537.311

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И МИГРАЦИОННУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ

Шуваев В. П.

Во многих работах было экспериментально обнаружено [1, 2], что с увеличением напряженности электрического поля E величина «кажущейся» энергии активации W остаточной или эффективной электропроводности полимерных диэлектриков, рассчитанная соответственно по стационарному току или на участке спадания тока со временем, заметно уменьшается. Существующие представления о механизме этого эффекта противоречивы и недостаточно обоснованы. Многие исследователи связывают это [2–4] с понижением потенциального барьера W перескока иона

из одного положения в соседнее в соответствии с теорией Френкеля [5].

$$\gamma = \gamma_0 \exp \left[-\frac{W_\kappa(E)}{kT} \right] = \gamma_0 \exp \left(-\frac{2W_\kappa^0 - q\delta E}{2kT} \right), \quad (1)$$

где q и δ – заряд и длина свободного пробега иона; W_κ^0 соответствует $E \rightarrow 0$. Однако результаты прямых измерений подвижности κ ионов в полимерах показали [6, с. 51], что κ не зависит от E вплоть до 10^6 В/см. Это ставит под сомнение применимость соотношения (1) к полимерам. В работе [2] отмечена возможность появления эффекта Онзагера – Вина, т. е. дополнительной диссоциации ионогенных примесей при воздействии E , но не приводится экспериментальных доказательств этого предположения. Авторы работы [7] связывают влияние E на зависимость γ от T с эффектом электромеханического сжатия образца полимера. В работе [8] при анализе влияния T на остаточную или эффективную электропроводность установлено, что зависимость W от T однозначно определяется вкладом в γ высоковольтной поляризации P и предложено обобщенное соотношение вида

$$\gamma(T, E) = qn_0\kappa_0 \exp \left(-\frac{W_\kappa}{kT} \right) \left[1 - \frac{P(T, E)}{V} \right], \quad (2)$$

где V – приложенное напряжение; n_0 – концентрация ионов, а множитель $qn_0\kappa_0 \exp(-W_\kappa/kT)$ характеризует истинную электропроводность γ_i , не осложненную поляризацией. Можно предположить, что и наблюдаемая экспериментально зависимость W от E , согласно формуле (2), обусловлена влиянием P . Выяснение характера и механизма влияния E на W имеет не только научное, но и важное практическое значение, поскольку позволит более достоверно выполнять инженерные расчеты температурного коэффициента сопротивления высоковольтной полимерной изоляции. До сих пор такие расчеты, как правило, выполняются на основании данных стандартных испытаний, по которым величину этого коэффициента определяют при $E \leq 10^4$ В/см, в то время как значительное увеличение его наблюдается в интервале 10^4 – 10^6 В/см.

В настоящей работе исследованы зависимости остаточной γ и истинной γ_i электропроводности, а также установленнойся высоковольтной поляризации от температуры T в диапазоне 313–413 К при варьировании E от 10^5 до 10^6 В/см для пленок ПЭНП толщиной $L=30$ мкм и полиметилпентена (ПМП) толщиной 50 мкм.

Для исключения возможного влияния на γ процесса электроформовки, который заметно проявляется [9] при одновременном воздействии высокого поля и температуры, образцы исследованных пленок подвергли предварительной выдержке при максимальных значениях E ($\sim 10^6$ В/см) и T (373 К для ПЭНП, 413 К для ПМП). Такая формовка приводила к снижению величины γ на ~ 2 порядка. После электроформовки прямой и обратный ход зависимости γ от T совпадают.

На рис. 1 представлена зависимость γ от T для пленок ПЭНП. Аналогичные данные получены и для пленок ПМП. Видно, что с увеличением напряженности электрического поля угол наклона зависимости $\lg \gamma$ от $1/T$ (кривые 1–4) заметно уменьшается. Как показано на рис. 2, величина кажущейся энергии активации при увеличении E от $3 \cdot 10^5$ до $8 \cdot 10^5$ В/см уменьшается в 1,5 раза. При дальнейшем увеличении E значения W практически не меняются. Весьма характерно, что зависимость W от E имеет ярко выраженный криволинейный характер.

Проанализируем представленную на рис. 2 зависимость W от E с позиций соотношения (1). Согласно этому соотношению

$$\frac{\partial \lg \gamma}{\partial E} = -\frac{\partial W_\kappa}{kT \partial E} = \frac{q\delta}{2kT} \quad (3)$$

Отсюда

$$\delta = -2 \frac{\partial W_u}{\partial E} = -2 \frac{\partial W}{\partial E} \quad (4)$$

Поскольку зависимость W от E имеет нелинейный характер производную $\partial W / \partial E$ находим в каждой точке кривой на рис. 2, соответствующей заданному значению E . Ниже приведены значения δ в ПЭНП, рассчитанные по формуле (4), при различных значениях напряженности электрического поля.

| | | | | | |
|--------------------------|----|----|----|---|---|
| $E \cdot 10^{-5}$, В/см | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 |
| δ , нм | 40 | 25 | 15 | 4 | 2 |

Видно, что величина δ резко уменьшается с ростом E , что противоречит общепринятым представлениям [6, с. 42]. Значения длины свободного

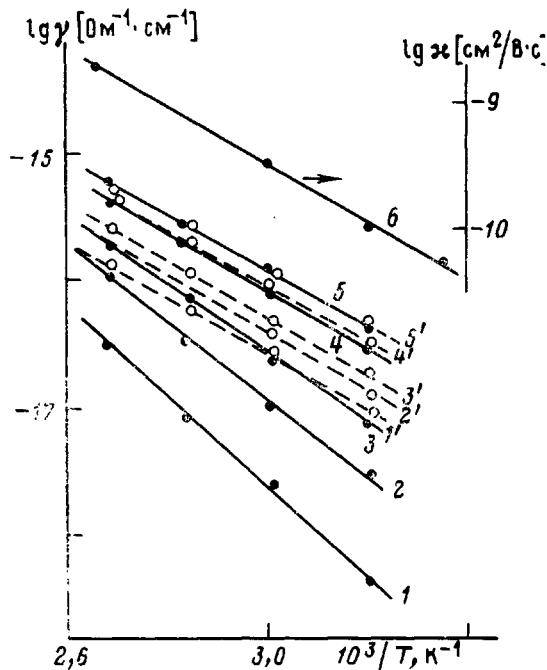


Рис. 1. Температурные зависимости эффективной (1–5) и истинной (1'–5') электропроводности, а также подвижности примесных ионов (6) для пленок ПЭНП при $E \cdot 10^{-5} = 3$ (1, 1'), 4 (2, 2'), 5 (3, 3'), 7 (4, 4'), 8 В/см (5, 5')

пробега значительно превышают имеющиеся данные. Например, для ПЭНП $\delta = 0,8$ нм [6, с. 49]. Эти результаты наряду с ранее упомянутым экспериментальным фактом независимости κ от E убедительно свидетельствуют о том, что соотношение (1) кинетической теории Френкеля нельзя применять для описания эффективной или остаточной электропроводности полимеров.

С целью экспериментальной проверки соотношения (2) были определены значения высоковольтной поляризации при варьировании T и E . Результаты этих исследований для ПЭНП приведены в таблице. Вклад поляризации в электропроводность и соответственно в ее зависимость от T определяется, согласно выражению (2), величиной P/V . Из таблицы видно, что чем ниже значения T и E , тем большее величина P/V и тем заметнее влияние P на γ . При $V \geq 2100$ В ($E \geq 7 \cdot 10^5$ В/см) вклад поляри-

зации в γ пренебрежимо мал. Используя полученные значения P , рассчитали по соотношению (2) значения истинной электропроводности γ_i , не-осложненной высоковольтной поляризацией. Результаты расчета представлены на рис. 1 (кривые 1'-5'). Видно, что угол наклона зависимости $\lg \gamma_i$ от $1/T$, а следовательно, и энергия активации W_i истинной электропроводности практически не зависят от напряженности электрического поля, т. е. $W_i = \text{const} = 44$ кДж/моль. Таким образом, уменьшение энергии

Рис. 2. Зависимость энергии активации эффективной электропроводности от напряженности электрического поля для пленок ПЭНП

Рис. 3. Зависимость установившейся поляризации от напряженности электрического поля для пленок ПМП при 333 (1), 353 (2), 373 (3), 393 (4) и 413 К (5)

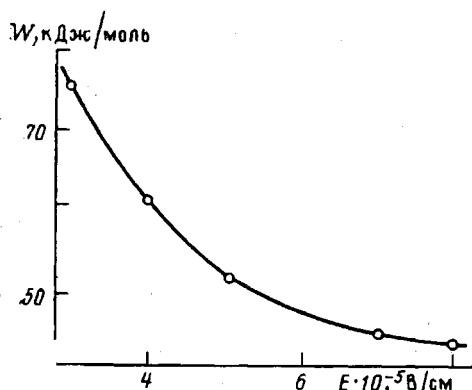


Рис. 2

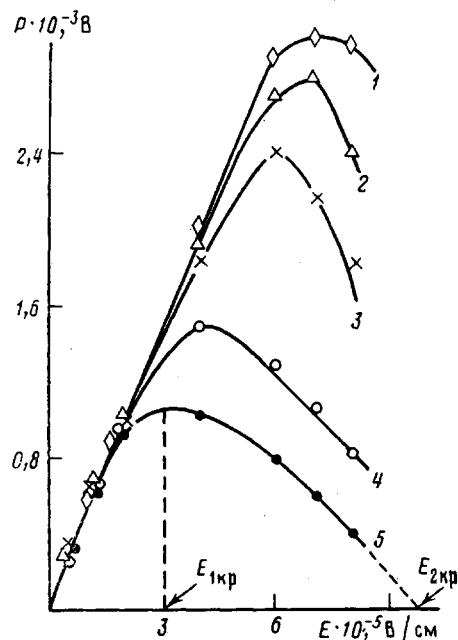


Рис. 3

активации эффективной электропроводности с ростом E однозначно определяется наличием высоковольтной поляризации и ее зависимостью от температуры. Аналогичные результаты и выводы были получены нами и для ПМП.

Величина W_i в общем случае состоит из W_n и энергии диссоциации W_i ионогенных примесей, определяющих величину γ_i технически чисто-

Значения высоковольтной поляризации в ПЭНП при различных значениях температуры и напряжения

| $V \cdot 10^{-2}$, В | P , В | P/V |
|-----------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | 313 К | | 333 К | | 353 К | | 373 К | |
| 9 | 870 | 0,97 | 850 | 0,95 | 810 | 0,90 | 720 | 0,80 |
| 12 | 960 | 0,80 | 840 | 0,70 | 720 | 0,60 | 600 | 0,50 |
| 15 | 900 | 0,60 | 700 | 0,40 | 450 | 0,30 | 300 | 0,20 |
| 21 | 210 | 0,20 | 100 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Примечание. При $V \geq 2,4 \cdot 10^3$ В при всех температурах $P = 0$.

го полимера. Для оценки вклада W_n в величину γ_i необходимо экспериментально определить значение W_n . В работе [10] при анализе неомиче-

ской электропроводности полимерных диэлектриков для описания зависимости эффективной электропроводности от E в режиме нестационарных токов предложено соотношение

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{3\kappa E}{h}\tau\right), \quad (5)$$

где κ — усредненная (эффективная) подвижность примесных ионов, определяющих величину γ ; τ — время выдержки образца под напряжением. Эта формула выполняется, когда значение τ соизмеримо с величиной $3\kappa E/L$. Соотношение (5) позволяет рассчитать κ по углу наклона зависимости $\lg \gamma$ от E в режиме нестационарных токов. Этот метод использован для определения κ примесных ионов в ПЭНП при различных температурах. Зависимость κ от T представлена на рис. 1 (кривая 6). Видно, что углы наклона зависимостей $\lg \gamma_i$ и $\lg \kappa$ от $1/T$ практически совпадают. Энергия активации подвижности примесных ионов составляет 46 кДж/моль, т. е. $W_\kappa \approx W_i$. Это означает, что концентрация примесных ионов не зависит от T и E в исследованном нами интервале температур и полей, т. е. заметного эффекта типа Онзагера — Вина не наблюдается.

В настоящее время достаточно надежно установлено [6, с. 50], что высоковольтная поляризация — основная причина ярко выраженного неомического характера проводимости полимерных диэлектриков и ряда других нелинейных эффектов. Поэтому изучение этой поляризации представляет самостоятельный интерес и имеет принципиально важное значение для выяснения молекулярного механизма неомической электропроводности и построения соответствующей теории. Высоковольтная поляризация в полимерах изучена крайне недостаточно. Имеющиеся в литературе данные по зависимости P от T и E получены в основном для ПЭ [8, 10]. Для ПМП таких данных в литературе нет. Поэтому исследования высоковольтной поляризации были выполнены нами наиболее тщательно, в предельно возможном интервале температур и полей для пленок ПМП.

Результаты этих исследований представлены на рис. 3. Видно, что зависимость P от E имеет экстремальный характер. Начиная с некоторого критического значения E_{1kp} электрического поля величина P начинает уменьшаться с ростом E . Величина E_{1kp} тем меньше, чем выше температура. При некотором значении E_{2kp} величина $P \rightarrow 0$. Такой характер зависимости P от E можно объяснить только с позиций ионной миграционной поляризации [10], когда в приэлектродном слое диэлектрика накапливается избыточный (некомпенсированный) ионный заряд противоположного по отношению к электроду знака. При $E > E_{1kp}$ начинается интенсивное рассасывание приэлектродного заряда за счет ускорения электрохимической разрядки ионов на электроде. Можно предположить, что при $E = E_{2kp}$ скорость накопления ионов у электрода становится равной скорости их нейтрализации. Можно также предположить, что при $E > E_{2kp}$ произойдет инверсия знака приэлектродного заряда, а следовательно, и инверсия знака P . Решение этих интересных и, по-видимому, важных для понимания механизма электрического пробоя полимеров задач является предметом специальных исследований.

Обобщая изложенные выше результаты, можно заключить, что наблюдаемое экспериментально уменьшение энергии активации электропроводности, а следовательно, и величина температурного коэффициента сопротивления с ростом напряженности электрического поля обусловлены образованием ионной миграционной поляризации, а не влиянием поля на подвижность и концентрацию примесных ионов, как это предполагается в ряде работ [2—4]. Использование стандартных данных по температурному коэффициенту сопротивления для инженерных расчетов электрического сопротивления R полимерной изоляции, работающей при высоких полях $\geq 5 \cdot 10^5$ В/см, может привести к ошибке расчетной величины R на порядок и более.

ЛИТЕРАТУРА

1. Foss A. R., Dannhauser W. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 4. P. 1015.
2. Miyamoto T. // Polymer J. 1974. V. 6. № 5. P. 385.
3. Miyairi K., Yamada T. // Japan J. Appl. Phys. 1977. V. 16. № 8. P. 1449.
4. Hikida M., Nagao M., Ieda M. // J. Phys. Appl. Phys. 1980. V. 13. № 4. P. 661.
5. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. М.; Л., 1965. 160 с.
6. Электрические свойства полимеров. 3-е изд./Под ред. Сажина Б. И. Л., 1986. 224 с.
7. Дмитриевский В. С., Меркулов В. И., Петров А. В. // Изв. высш. учебн. завед. Физика. 1970. № 7. С. 157.
8. Шуваев В. П., Сажин Б. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 577.
9. Шуваев В. П., Сажин Б. И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 446.
10. Шуваев В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1058.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
13.IV.1987

УДК 541.64:539.2

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ НАПОЛНЕНИИ И ОТЖИГЕ НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Мамуня Е. П., Лебедев Е. В.

Концепция свободного объема для любых полимерных систем предполагает постоянство доли свободного объема при температуре стеклования $f_c=0,025$ [1], на основании чего Симха и Бойер предложили известное универсальное соотношение [2]

$$\Phi_c = (\alpha_t - \alpha_g) T_c = 0,113, \quad (1)$$

где α_t и α_g — коэффициенты термического расширения выше и ниже температуры стеклования T_c . Детальное рассмотрение концепции свободного объема [3] с учетом экспериментальных результатов [4–6] позволило сделать выводы о возможности влияния на величину свободного объема параметров физической структуры полимера и твердой поверхности наполнителя в случае наполненных систем. Это дает основание предполагать, что для наполненных полимеров могут наблюдаться отклонения от соотношения Симха — Бойера.

Цель настоящей работы — исследование изменений свободного объема при введении различных количеств минерального наполнителя в непластифицированный жесткоцепной ПВХ, а также влияния различных видов отжига на изменение плотности упаковки макромолекул в такой системе.

Объектом исследования служил промышленный жесткий поливинилхлорид ПВХС-70-58М (ГОСТ 14322-78), в который вводили от 1 до 20 вес. ч. сланцевой пыли с плотностью $2,11 \cdot 10^3$ кг/м³ на 100 вес. ч. ПВХ. Порошкообразный ПВХ смешивали со сланцевым наполнителем, затем механические смеси экструдировали при 475 К. Из полученных экструдатов готовили образцы для измерений.

Данные по плотностям и коэффициентам термического расширения получены из дилатометрических исследований композиций; измерения проводили на автоматическом ртутном дилатометре [7]. Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронном микроскопе УЭМВ-100В с помощью метода реплик. Отжиг композиций производили при 375 К в вакууме 13 Па и при атмосферном давлении.

Плотность полимерной части композиций рассчитывали по уравнению

$$\rho_p = \frac{\rho - \Phi_h \rho_h}{1 - \Phi_h}, \quad (2)$$

где ρ — плотность композиции, полученная из дилатометрических изме-