

УДК 541.64

ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ ПОЛИМЕРОВ**Я. О. Шабловский***Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, Белоруссия*

E-mail: ya-shablovsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.11 г.

Выполнено теоретическое исследование проводимости полимерных изоляторов в нормальном и аварийном состояниях. Дано аналитическое описание влияния температуры и напряжённости электрического поля на нормальную проводимость полимера и его электрическую долговечность.

Ключевые слова: электропроводность, твёрдые полимеры, полимерные изоляторы, электрическая долговечность.

Theoretical research of conductivity of polymeric insulators in the normal state and at emergency is carried out. Analytical description of temperature and electric effects on the normal conductivity of a polymer and on its electric longevity is given.

Key words: conductivity, solid polymers, polymeric insulators, electric longevity.

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения электрохимической энергетики полимерные материалы можно условно разделить на активные и инертные [1]. Активные полимеры вступают во взаимодействие с деполяризаторами и компонентами электролитных систем (см., например, [2, 3]). Инертные полимеры обеспечивают требуемые физико-механические свойства химических источников тока, но не влияют на электрохимические процессы.

Вне зависимости от конкретного функционального назначения электрохимически инертного полимера важнейшим фактором, определяющим характер и режим его применения в химическом источнике тока, является электропроводность данного полимера. Наряду с типичными неполярными диэлектриками среди полимерных материалов встречаются полупроводники и даже металлоподобные проводники. Полимеры последней разновидности, часто называемые молекулярными или органическими металлами, были обнаружены сравнительно недавно, но сразу привлекли пристальное внимание теоретиков [4]. Полупроводниковые полимеры были синтезированы несколькими десятилетиями ранее и к настоящему времени изучены с достаточной полнотой [5]. Вместе с тем электропроводность исторически первых – диэлектрических – полимеров до сих пор изучалась лишь экспериментально. При этом для интерпретации результатов экспериментального исследования полимерных изоляторов традиционно привлекается полумпирический подход, по своей сути не менявшийся со времени выхода монографии [6] и к тому же представляющий собой прямое формальное заимствование основных положений классической теории электропроводности неорга-

нических диэлектриков. Такая формализация имеет весьма ограниченные возможности [7], однако какие-либо иные методы теоретического описания электропроводности полимерных диэлектриков до настоящего времени не предлагались. Данная работа нацелена на частичное восполнение этого пробела.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Перенос заряда в твёрдых полимерах могут обеспечивать как ионы, так и электроны. Если полимерный изолятор находится в нормальном состоянии, то электронная проводимость в нём практически отсутствует [7, 8], так что перенос заряда обеспечивается исключительно транспортом ионов. Вместе с тем при выраженном электрическом старении полимера в нём прогрессирует электронный перенос, нарастание которого завершается электрическим пробоем – образованием в слое полимера между электродами проводящего канала. В таком случае ионная проводимость уже не имеет существенного значения, поэтому в настоящей работе ионная и электронная проводимости полимерного изолятора рассматриваются как альтернативные варианты, соответствующие нормальному и аварийному состояниям.

Твёрдые полимеры находятся в аморфном (стеклообразном) состоянии. Механические свойства стеклообразного вещества настолько схожи с аналогичными свойствами его кристаллической фазы (реально существующей либо гипотетической), что и межатомные взаимодействия в стекле должны быть очень близки к межатомным взаимодействиям в кристалле. С учётом этого дальнейшее рассмотрение опирается на предположение, что в ходе стеклования расплав транс-

формируется в совокупность псевдокристаллитов – атомных группировок со столь же прочными, как и в соответствующем кристалле, химическими связями, но морфологически нерегулярных и потому неспособных образовать кристаллическую (т.е. трансляционно-инвариантную) структуру без разрыва значительной части этих связей. При этом расположение атомов в пределах псевдокристаллита трансляционно-инвариантно, по крайней мере, в одном направлении.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Собственная проводимость полимерных диэлектриков¹ определяется наличием склонных к диссоциации концевых атомных групп. Ионизацию атомов таких групп, являющуюся результатом их термического возбуждения, будем рассматривать как случайный обратимый процесс. Без ущерба для общности можно полагать, что носителями заряда являются ионы одного сорта. Тогда состоянию псевдокристаллита, в котором из общего числа N атомов, способных к термоиндуцированной ионизации, ионизованы m атомов, соответствует конфигурационная энтропия

$$S_c(m) = \kappa_B \ln \frac{N^N}{m^m (N-m)^{N-m}}, \quad (1)$$

где κ_B – постоянная Больцмана. Естественно считать, что в пределах термической и электрической стойкости полимера при любой заданной температуре T и напряжённости электрического поля E существует стационарное состояние: $n = m/N = \text{const}$. Свободная энергия такой атомно-ионной конфигурации

$$\varphi_c(T, m, E) = W_c(m, E) - TS_c(m) \quad (2)$$

принимает минимальное возможное значение, т.е.

$$\left(\frac{\partial \varphi_c}{\partial m} \right)_T = 0. \quad (3)$$

Внутренняя энергия W_c коллектива ионов пропорциональна числу этих ионов: $W_c = m \cdot e$. В свою очередь, величина e складывается из энергии e_0

ионизации атома и энергии, приобретённой ионом в электрическом поле:

$$e(E) = e_0 + pE, \quad (4)$$

где p – электрический дипольный момент иона. Подставляя (1), (2) и (4) в уравнение (3), находим равновесную концентрацию ионов:

$$n = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{e_0 + pE}{\kappa_B T} \right]}. \quad (5)$$

Интенсивность направленного переноса заряда определяется подвижностью

$$j = \frac{d \langle v \rangle_E}{dE},$$

где $\langle v \rangle_E$ – средняя скорость перемещения носителей в направлении приложенного электрического поля. В свете применяемой модели ионный перенос заряда обеспечивается чередованием «быстрой» и «медленной» стадий. На быстрой стадии за счёт последовательного обмена зарядом между ионом и соседним нейтральным атомом в пределах псевдокристаллита происходит эстафетное перемещение заряда вдоль полимерной цепи. Медленная стадия представляет собой перенос заряда через границу псевдокристаллита.

Перемещение иона вдоль полимерной цепи индуцирует локальный динамический (нестационарный) дипольный момент. Поскольку внутренняя атомная конфигурация псевдокристаллита трансляционно инвариантна, динамические дипольные моменты в его объёме ориентационно согласованы и взаимно усиливают друг друга, одновременно обеспечивая согласованность перемещений зарядов в объёме псевдокристаллита. В изотермических условиях такое спонтанное упорядочение локальных (в пределах псевдокристаллита) перемещений зарядов формально аналогично автокатализу. Если же температура полимера повышается, то адекватно возрастает энергия тепловое движение его структурных единиц, в результате чего усиливается их разупорядоченность (ориентационная рассогласованность), что препятствует направленному переносу заряда, особенно на медленной стадии. Мерой структурной разупорядоченности вещества служит его удельная энтропия S . Поэтому если при изменении температуры подвижность носителей заряда изменяется в промежутке $[j, j + dj]$, то результат наложения двух противодействующих тенденций – автокатализи-

¹ В данной работе под собственной проводимостью, как обычно, подразумевается проводимость, свойственная веществу стехиометрического состава и противопоставляемая примесной проводимости. Некоторые современные авторы (см., например, [8]) называют собственной специфическую электропроводность, наблюдаемую у молекулярных металлов, что вряд ли оправдано.

ческой самоорганизации динамических дипольных моментов и термоиндуцированного разупорядочения смежных псевдокристаллитов – можно описать уравнением

$$\frac{dj}{dT} = k_T \frac{j}{S}, \quad (6)$$

где k_T – положительная константа. Для твёрдых полимеров можно принять [9]

$$\begin{aligned} S &= a' T^{b'+1}, & T &\leq T_\lambda; \\ S &= a'' T^{b''+1}, & T &\geq T_\lambda, \end{aligned} \quad (7)$$

где $a' = a'(p)$, $a'' = a''(p)$, p – внешнее давление, b' и b'' – положительные константы, $T_\lambda = T_\lambda(p)$ – температура структурной перестройки полимера². При этом требование непрерывности энтропии в точке T_λ в нашем случае накладывает ограничение

$$\frac{\ln a' - \ln a''}{b'' - b'} = \ln T_\lambda.$$

Из (6) и (7) находим:

$$j = j_\lambda \exp \left[D \left(\frac{1}{T_\lambda^b} - \frac{1}{T^b} \right) \right], \quad (8)$$

где $j_\lambda = j|_{T=T_\lambda}$; $D = kT/ab$; $a|_{T < T_\lambda} = a'$; $a|_{T > T_\lambda} = a''$;

$b|_{T < T_\lambda} = b'$; $b|_{T > T_\lambda} = b''$. Подставляя (5) и (8) в известное выражение для ионной проводимости

$$\sigma = N_e n j$$

(где N_e – заряд иона-носителя в единицах заряда электрона), окончательно получаем:

$$\sigma = N_e j_\lambda \frac{\exp \left[D \left(\frac{1}{T_\lambda^b} - \frac{1}{T^b} \right) \right]}{1 + \exp \left[\frac{e_0 + pE}{\kappa_B T} \right]}. \quad (9)$$

Постоянная интегрирования j_λ в формулах (8) и (9) не зависит от температуры, но заведомо зависит от напряжённости электрического поля E . Чтобы оценить эту зависимость, учтём, что образец полимера в целом аморфен, и его псевдо-

кристаллиты расположены хаотично. Вследствие этого локальный перенос заряда определяется суперпозицией внешнего электрического поля и внутреннего динамического электрического поля случайным образом ориентированного псевдокристаллита. При изотермическом повышении напряжённости E спонтанное упорядочение локальных перемещений зарядов подавляется, в результате чего интенсивность dj/dE нарастания подвижности по мере увеличения E падает, в то время как доля u_E кинетической энергии u носителей, отвечающая их направленному смещению вдоль приложенного поля, возрастает. Тогда

$$\frac{dj_\lambda}{dE} = k_E \frac{u_\lambda}{u_\lambda + u_E}, \quad (10)$$

где

$$u_\lambda = u \Big|_{\substack{T=T_\lambda \\ E=0}}, \quad u_E = \varepsilon E^2, \quad (11)$$

ε – поляризуемость носителей, k_E – положительная константа. Из (10) находим:

$$j_\lambda = k_E E_\lambda \operatorname{arctg} \left(\frac{E}{E_\lambda} \right), \quad (12)$$

где $E_\lambda = \sqrt{u_\lambda/\varepsilon}$.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Хорошо известно [11], что электрическое разрушение (пробой) полимерного изолятора имеет не пороговый, а кинетический характер. Именно переход от ионной проводимости к преобладанию электронного переноса заряда в канале пробоя занимает определённое время \bar{t}_E , отсчитываемое от момента приложения электрического поля и являющееся основной характеристикой электрической долговечности.

Для транспорта электронов в неметаллическом твёрдом теле необходимо наличие соответствующих вакансий – дырок (в полупроводниках) либо электронных ловушек. В полимерных изоляторах электронными ловушками служат промежутки между молекулярными цепями [12]. Поскольку эти ловушки электронейтральны, захват электрона такой ловушкой приводит к возмущению электронной плотности в окрестности соответствующего межмолекулярного промежутка. Упомянутому воз-

² О величине T_λ при стандартных условиях и её зависимости от давления см. [10].

мушению заведомо легче поддаются окрестности «нерегулярных» ловушек, т.е. ловушек в областях с нарушенным кристаллическим (трансляционно-инвариантным) порядком, тогда как внедрение электрона в промежуток в регулярном положении затруднено. Последнее приводит к тому, что захват электрона регулярной ловушкой происходит со значительной задержкой. Обозначив t_δ среднее время такой задержки, запишем:

$$\bar{t}_E = \bar{N}t_\delta, \quad (13)$$

где \bar{N} – число регулярных промежутков между молекулами на единицу длины пути переноса заряда.

Упомянутые промежутки представляют собой позиции кристаллического порядка и в совокупности эквивалентны трёхмерной решётке, в узлах которой находятся электронные ловушки. Конфигурационную энтропию этой воображаемой решётки формально выразим в виде

$$S_l = \kappa_B \ln \bar{N}. \quad (14)$$

Очевидно, что величина S_l тем больше, чем ближе строение полимера к идеальному кристаллическому. Наряду с этим хорошо известно, что чем выше степень совершенства строения конденсированной фазы, тем больше величина её внутреннего давления \hat{p} , обусловленного межатомами и межмолекулярными силами, обеспечивающими данное фазовое состояние. Следуя классическим представлениям [13], примем

$$S_l = \xi \hat{p}, \quad (15)$$

где ξ – положительная константа. Оценим зависимость \hat{p} от температуры и напряжённости электрического поля.

В общем случае внутреннее давление является одним из трёх факторов барического баланса [14]: при любом внешнем давлении

$$p + \hat{p} = p_t, \quad (16)$$

где p_t – термическое давление, обусловленное тепловым движением. Из трёх величин, задействованных в уравнении (16), измерению поддаётся только внешнее давление p . Вместе с тем каких-либо других общих соотношений для \hat{p} не существует. Чтобы минимизировать огрубление истинной физико-химической картины явления применяемыми модельными представлениями, будем рассматривать \hat{p} как интегральную характе-

ристику состояния полимера в результате наложения термического и электрического воздействий, а именно как функцию

$$\hat{p} = \hat{p}(z), \quad (17)$$

где

$$z = \frac{w}{\kappa_B T}, \quad (18)$$

$$w = w_0 - e l_\delta E. \quad (19)$$

Здесь e – элементарный заряд, l_δ – расстояние между регулярными электронными ловушками, w_0 – энергия активации спонтанного (при $E = 0$) перехода электрона в соседнюю регулярную ловушку.

Внутреннее давление служит количественной характеристикой интенсивности межатоминых и межмолекулярных взаимодействий и одновременно выступает мерой порядка в структуре вещества. В контексте применяемых здесь модельных представлений степень порядка в структуре полимера тем выше, чем меньше термическая разупорядоченность структуры (т.е. чем меньше T) и чем больше подавлен транспорт электронов (т.е. чем больше w). Тогда при варьировании T и/или E , т.е. при изменении z , для малых приращений $d\hat{p} \sim dz$. Наряду с этим следует учесть, что для значений \hat{p} существует не только нижняя граница ($\hat{p} = 0$ для идеального газа), но и верхняя граница $\hat{p} = \hat{p}_{id}$, отвечающая идеальному кристаллу. Пусть U_0 – упругая составляющая внутренней энергии гипотетического образца данного полимеризованного вещества со 100%-ной степенью кристалличности при абсолютном нуле температур. В реальном полимере со степенью кристалличности δ_c

$$U = \frac{\beta \hat{p}^2}{2} \leq \frac{\beta \hat{p}_{id}^2}{2}, \quad (20)$$

где

$$\hat{p}_{id} = \sqrt{\frac{2\delta_c U_0}{\beta}}, \quad (21)$$

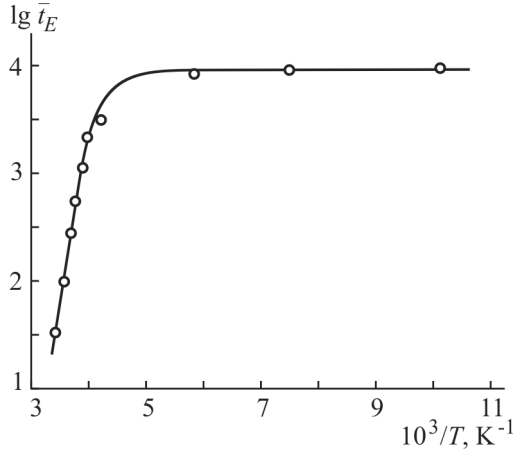
β – сжимаемость. Пренебрегая зависимостью сжимаемости от температуры ($\beta = \text{const}$), при заданной степени кристалличности полимера будем иметь $\hat{p} = \text{const}$, $U_{id} = \beta \hat{p}_{id}^2 / 2 = \text{const}$. Тогда замедление темпа нарастания \hat{p} с ростом z , обусловленное «насыщением» U по мере её приближения к предельно возможному значению $U_{id} = \delta_c U_0$, можно описать уравнением

$$d\left(\frac{\hat{p}}{\hat{p}_{id}}\right) = \frac{U_{id} - U}{U_{id}} dz. \quad (22)$$

Используя (13) – (15) и (22), находим:

$$\ln \bar{t}_E = \ln t_\delta + \psi \tanh z, \quad (23)$$

где $\psi = \xi \hat{p}_{id} / \kappa_B$. В качестве иллюстрации на рисунке приведена температурная зависимость электрической долговечности полиэтилена ($t_\delta = 0.27$ мс, $\psi = 3.986$) при $E = 0.53$ ГВ/м: результаты расчёта по формуле (23) сопоставлены с экспериментальными данными [15].



Температурная зависимость электрической долговечности полиэтилена при $E = 0.53$ ГВ/м: сплошная линия – расчёт по формуле (23), точки – экспериментальные данные [15]

Хорошо известно, что

$$\begin{aligned} \tanh z &\approx z && \text{при } z < 1/2, \\ \tanh z &\approx 1 && \text{при } z > 2. \end{aligned}$$

Воспользовавшись этим, из (23) получаем, что в области значений

$$T < \frac{w_0 - e l_\delta E}{2 \kappa_B}$$

электрическая долговечность полимера не зависит от температуры:

$$\ln \bar{t}_E = \ln t_\delta + \psi. \quad (24)$$

При

$$T > \frac{2(w_0 - e l_\delta E)}{\kappa_B}$$

электрическая долговечность полимера описывается уравнением

$$\ln \bar{t}_E = \ln t_\delta + \frac{\psi(w_0 - e l_\delta E)}{\kappa_B T}. \quad (25)$$

Формально возможен случай

$$E < \frac{w_0 - 2 \kappa_B T}{e l_\delta}.$$

При выполнении этого неравенства электрическая долговечность полимера не зависит от приложенного напряжения (уравнение (24)). На практике обычно

$$E > \frac{2w_0 - \kappa_B T}{2e l_\delta}.$$

В этом случае изотермическая зависимость долговечности от напряжённости электрического поля оказывается линейной и описывается уравнением (25). Последнее в полной мере согласуется с результатами недавних экспериментальных исследований [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённое теоретическое исследование проводимости полимерных изоляторов в нормальном и аварийном состояниях основано на предположении, что в нормальном состоянии электропроводность полимера обеспечивается ионным переносом, который по мере электрического старения полимера подавляется нарастающим электронным транспортом. Полимер рассматривался как продукт стеклования, в ходе которого расплав трансформируется в совокупность псевдокристаллитов – атомных группировок со столь же прочными, как и в соответствующем кристалле, химическими связями, но морфологически нерегулярных и потому неспособных образовать кристаллическую (т.е. трансляционно инвариантную) структуру без разрыва значительной части этих связей. При этом дополнительно предполагалось, что расположение атомов в пределах псевдокристаллита трансляционно инвариантно, по крайней мере, в одном направлении. Применение предложенной модели позволило дать аналитическое описание влияния температуры и напряжённости электрического поля на нормальную проводимость полимера (формулы (9), (12)) и его электрическую долговечность (уравнения (23)–(25)).

В настоящей работе электрическое поле подразумевалось постоянным. В случае, когда электрическое воздействие на полимер является переменным, уравнение (19) должно быть скорректировано с учётом зависимости энергии w от частоты электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосницын В. С., Карасева Е. В., Шакирова Н. В., Мочалов С. Э. // Электрохим. энергетика, 2004. Т. 4, № 1. С. 55 – 57.
2. Колосницын В. С., Кострюкова Н. В., Легостаева М. В. // Электрохим. энергетика, 2004. Т. 4, № 2. С. 90 – 92.

3. Жуковский В. М., Бушкова О. В., Лирова Б. И. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45, № 4. С. 35 – 43.
4. Тимонов А. М., Васильева С. В. // Соросовский образоват. журн.. 2000. Т. 6, № 3. С. 33 – 39.
5. Heeger A. // Chemical Society Rev. 2010. Vol. 39, № 7. P. 2354 – 2371.
6. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.: Гостехиздат, 1949.
7. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия. Ленингр. отделение, 1986.
8. Blythe T., Bloor D. Electrical properties of polymers. 2nd ed. Cambridge University Press, 2005.
9. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977.
10. Айнбиндер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряжённых состояниях. М.: Химия, 1981.
11. Койков С. Н., Цикин А. Н. Электрическое старение твёрдых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968.
12. Partridge R. The radiation chemistry of macromolecules. N.Y.: Academic Press, 1972.
13. Бурштейн А. И. Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986.
14. Бацанов С. С. Структурная химия (факты и зависимости). М.: Диалог-МГУ, 2000.
15. Слуцкер А. И., Гиляров В. Л., Поликарпов Ю. И. // Журн. техн. физики. 2008. Т. 78, № 11. С. 60 – 63.
16. Слуцкер А. И., Поликарпов Ю. И., Гиляров В. Л. // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76, № 12. С. 52 – 56.