

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ И ПРОВОДИМОСТЬ ВЛАГОСОДЕРЖАЩИХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2011 г. В. Н. Гудь, Б. С. Колупаев

Ровенский государственный гуманитарный университет

33001 Ровно, ул. С. Бандеры, 12

Поступила в редакцию 04.03.2010 г.

Принята в печать 28.08.2010 г.

Рассмотрено влияние содержания влаги в аморфных полимерах (ПС, ПВХ, ПММА) на их электрофизические свойства. Приведены аналитические соотношения, описывающие влияние частоты внешнего поля и относительной влажности окружающей среды на электропроводность исследованных полимеров. Оценен влажностно-резистивный эффект при использовании их в качестве активных элементов сенсоров влажности.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений использования полимеров в промышленности является их применение в качестве электроизоляционных покрытий. В последние годы перспективной задачей стала разработка качественных и недорогих сенсоров на основе полимеров. В свою очередь это требует исследования комплекса функциональных свойств материала при воздействии на него внешних факторов, в том числе влажности окружающей среды, поскольку проникновение влаги в полимеры приводит к изменению их диэлектрических и механических свойств [1]. Однако, несмотря на большое число работ [2–5], вопрос влияния влаги на электрофизические свойства полимерных композитов остается предметом дальнейших исследований.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния сорбированной воды на диэлектрическую дисперсию и проводимость аморфных полимеров.

В качестве сорбентов исследовали наиболее распространенные в промышленности линейные аморфные полимеры [6] различающиеся по полярности, диэлектрической проницаемости, ММ, размерам и подвижности боковых групп [7]. Это порошкообразный ПВХ суспензионной полимеризации марки С-6359 М производства закрытого акционерного общества “Каустик”, листовой ПММА марки PLEXIGLAS GS Clear 0F00 производства “Evonik Röhm GmbH” и гранулированный ПС марки STYRON 678E производства “Dow Chemical Company”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили в виде пленок толщиной 90–130 мкм и диаметром 25 мм методом прессования в режиме $T - p$ при $T > T_c$ и $p = 10^7$ Па с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин.

Сорбцию водяных паров полимерными пленками осуществляли в эксикаторе при $T = 303 \pm 1$ К над растворами H_2SO_4 . Вначале ячейку выдерживали в эксикаторе над серной кислотой в течение суток, а затем дискретно изменяли активность паров воды. После изменения влажности в камере перед каждым измерением осуществляли выдержку образцов в течение 1 суток. Относительное давление паров контролировали с помощью датчика НН-3610 фирмы “Honeywell” (погрешность измерения в диапазоне относительной влажности 0–100% составляет $\pm 2\%$, время отклика 60 с).

Электрофизические свойства образцов определяли с помощью моста Р 5083 в диапазоне частот 10^2 – 10^5 Гц, который был связан с измерительной ячейкой прижимными электродами [8]. Использование трехэлектродной схемы измерения позволило исключить вклад поверхностной составляющей проводимости образцов.

Описание диэлектрических свойств полимеров осуществляли согласно модели Максвелла. Величины действительных частей эффективных комплексных диэлектрической проницаемости ϵ'_{eff} и электропроводности $\epsilon'_{eff}(f)$ образцов определяли из соотношений

$$\epsilon'_{eff}(f) = \frac{C(f)l}{\epsilon_0 S}$$

E-mail: vovkchik@ukr.net (Гудь Владимир Николаевич).

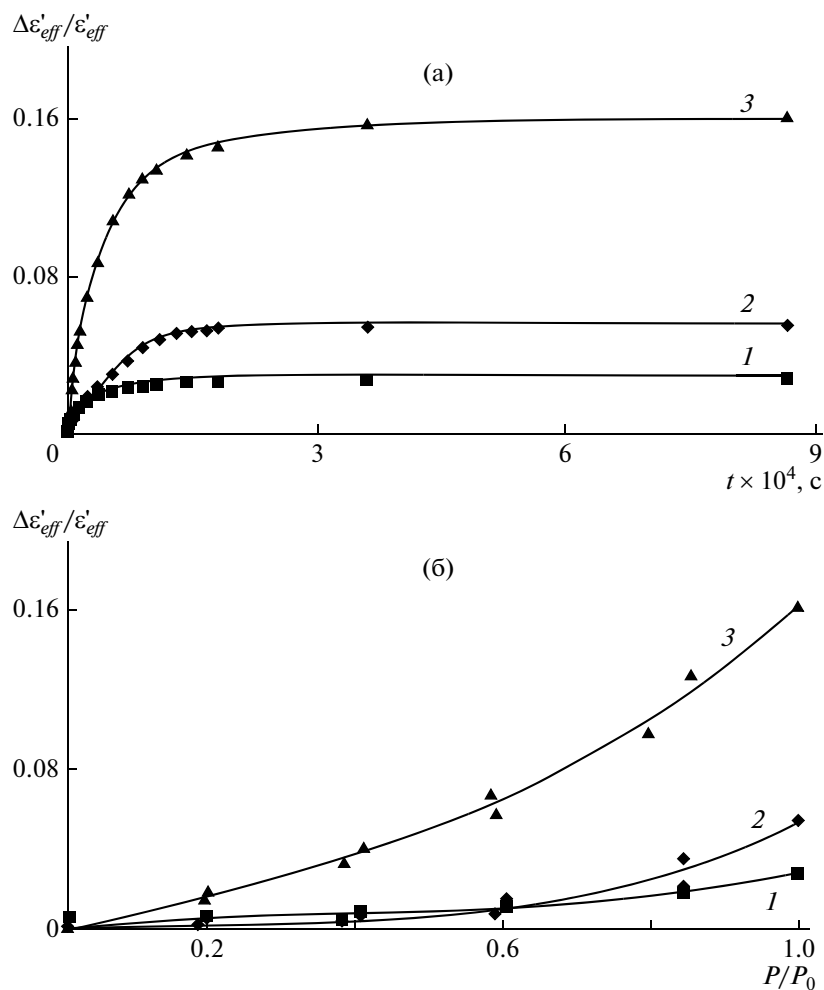


Рис. 1. Диэлектрические кривые кинетики сорбции паров воды полимерами (а) и зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости полимеров от влажности окружающей среды (б) при $f = 10^5$ Гц. 1 – ПС, 2 – ПВХ, 3 – ПММА.

$$\sigma'_{eff}(f) = \frac{l}{R(f)S}$$

Здесь $C(f)$ и $R(f)$ – емкость и сопротивление образца на переменном токе при частоте f внешнего электрического поля, l и S – толщина и площадь поперечного сечения образца, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная.

ИК-спектры модельных систем исследовали в интервале волновых чисел $400\text{--}4000$ см^{-1} с помощью спектрофотометра “Specord IR-75” с выходом на персональный компьютер.

Разностные спектры полимеров, содержащих воду по отношению к исходному образцу, получали по формуле

$$T_{diff}(\nu) = \frac{T(\nu)}{T_0(\nu)},$$

где $T_0(\nu)$ и $T(\nu)$ – пропускание исходного и содержащего воду образцов, ν – волновое число.

Изменение поглощения вследствие рассеивания учитывали путем нормирования интегрального пропускания в области отсутствия полос поглощения компонентов полимеров, содержащих воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интегральные диэлектрические кривые кинетики сорбции паров воды полимерами, представленные на рис. 1а, позволяют оценить время достижения равновесного состояния, которое составило 10^4 , 2×10^4 и 4×10^4 для ПС, ПВХ и ПММА соответственно.

Результаты исследований зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости полимеров от влажности окружающей среды приведены на рис. 1б. Установлено, что в области значений относительной влажности $P/P_0 \approx 0.4\text{--}0.6$ для исследованных полимеров наблюдается изменение

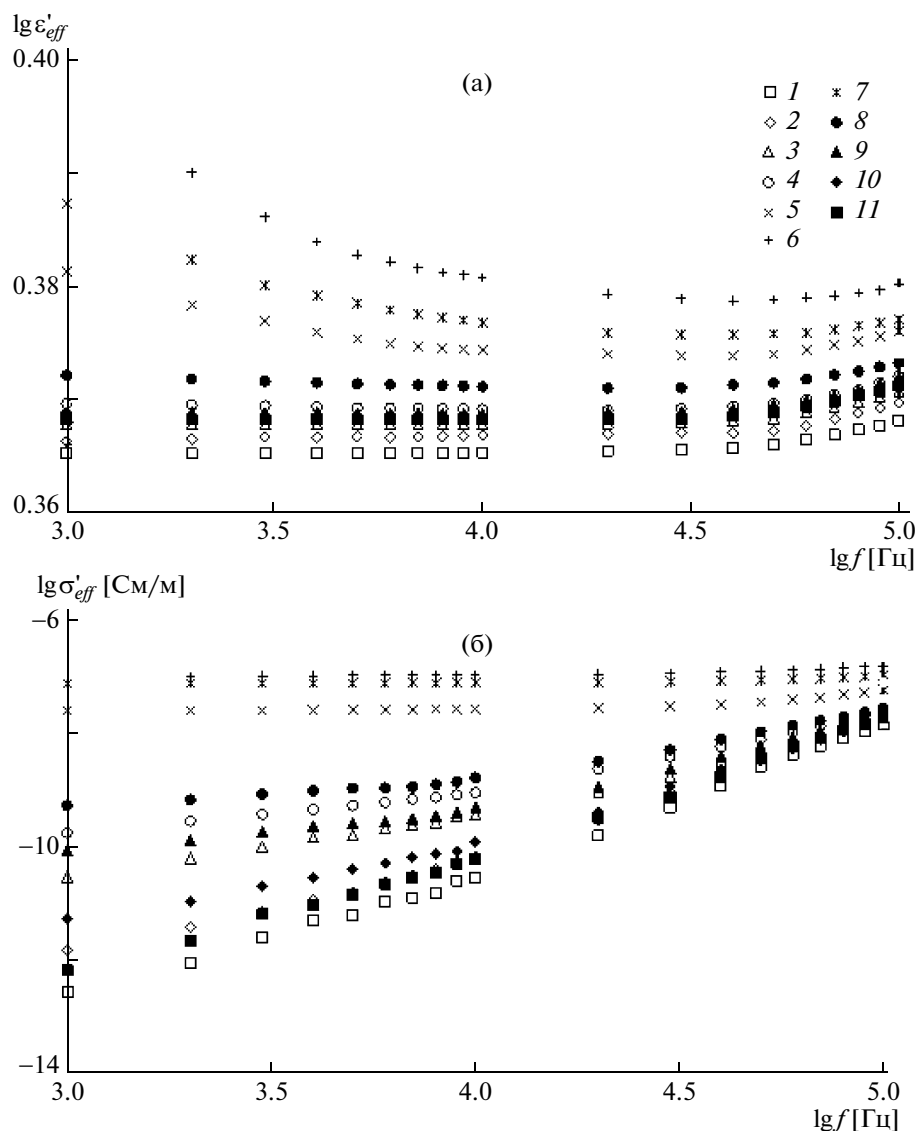


Рис. 2. Частотные зависимости величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) ПС при относительной влажности в равновесном состоянии 0 (1, 11), 18 (2), 38 (3), 58 (4), 84 (5, 7), 100 (6), 60 (8), 40 (9) и 19% (10). 1–6 – во время сорбции, 7–11 – во время десорбции.

хода изотерм сорбции, обусловленное увеличением сорбционной емкости образцов. Зависимости кажущейся диэлектрической проницаемости полимеров от влажности имеют вогнутый вид, характерный для изотерм сорбции типа III, согласно классификации Роджерса [9].

Зависимость величины действительной части эффективной комплексной диэлектрической проницаемости σ'_{eff} ПС от частоты f внешнего переменного электрического поля для всего интервала значений относительной влажности показана в логарифмическом масштабе на рис. 2а.

При этом, согласно работе [10], рассмотрим дисперсию диэлектрической проницаемости влажного полимера в виде суперпозиции двух

вкладов, относящихся соответственно к реактивной составляющей проводимости σ''_{eff} и собственно дисперсии ϵ'_d идеального диэлектрика:

$$\epsilon'_{eff}(f) = \frac{\sigma''_{eff}}{\epsilon_0 \omega} + \epsilon'_d, \quad (1)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\omega = 2\pi f$ – частота переменного электрического поля.

В общем случае дисперсию ϵ'_d представим следующим образом [10]:

$$\epsilon'_d = \epsilon'(f, \tau, \dots, \tau_i) + \epsilon_\infty \quad (2)$$

Здесь τ, \dots, τ_i – времена диэлектрической релаксации, ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость.

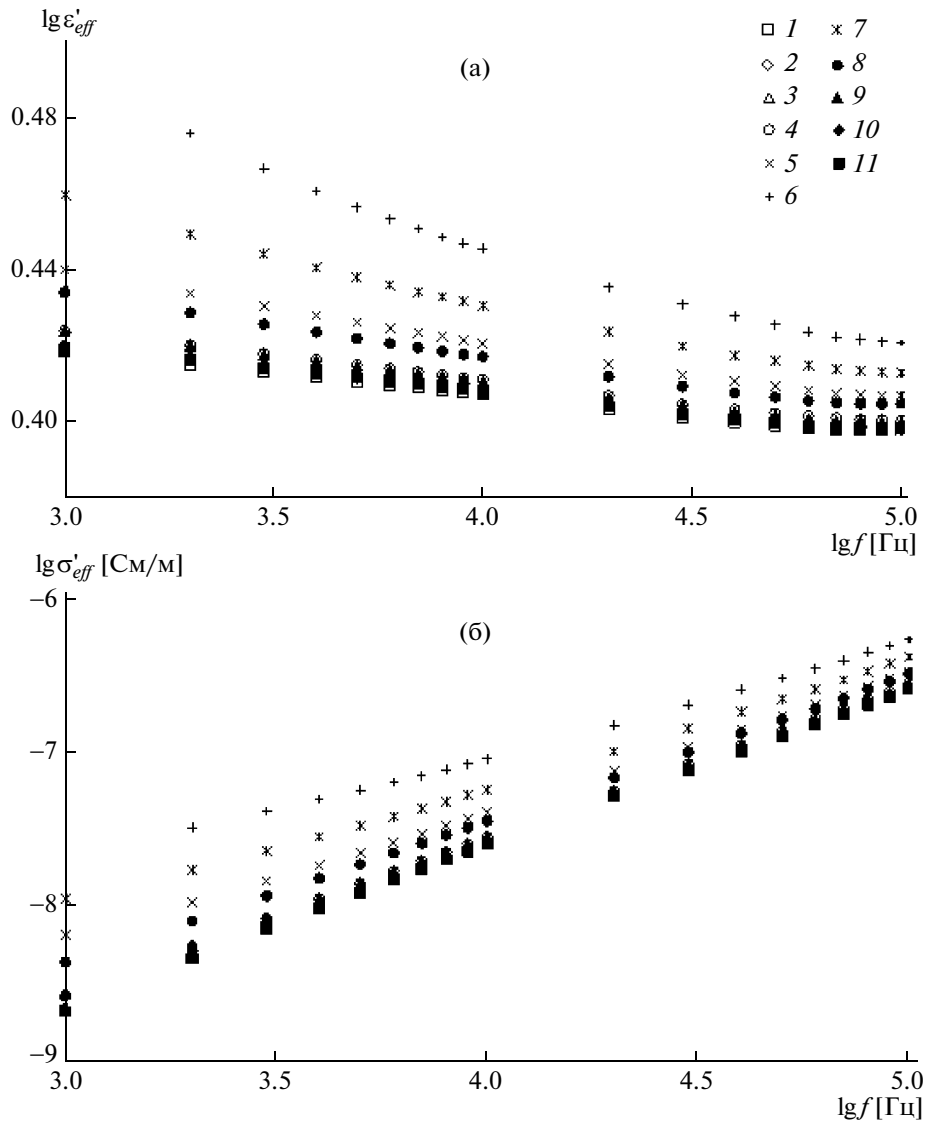


Рис. 3. Частотные зависимости величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) ПВХ при относительной влажности в равновесном состоянии 0 (1, 11), 18 (2), 38 (3), 58 (4), 84 (5, 7), 100 (6), 60 (8), 40 (9) и 19% (10). 1–6 – во время сорбции, 7–11 – во время десорбции.

Тогда соотношение (1) с использованием формулы (2) примет вид

$$\varepsilon'_{eff}(f) = \frac{\sigma''_{eff}}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon'(f, \tau, \dots, \tau_i) + \varepsilon_\infty \quad (3)$$

В случае слабо полярных полимеров зависимость $\varepsilon'_{eff}(f)$ выражается как

$$\varepsilon'_{eff}(f) = \frac{\sigma''_{eff}}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon_\infty. \quad (4)$$

Из представленных результатов следует, что для ПС при влажности менее 60% наблюдается тенденция к увеличению диэлектрической проницаемости. В первую очередь это обусловлено вкладом сорбированных полимером молекул воды. В то же время при более высокой влажности

возрастание дисперсии диэлектрической проницаемости связано, очевидно, с повышением подвижности групп ОН сорбированной воды. Об этом свидетельствуют измерения электропроводности полимера, результаты которых представлены на рис. 2б.

Исследования диэлектрической дисперсии для более полярных ПВХ и ПММА (рис. 3а и 4а) показали, что характер влияния сорбированной воды на зависимости $\varepsilon'_{eff}(f)$ аналогичен наблюдаемому для слабо полярного ПС. При этом увеличение полярности боковых групп полимера приводит к уменьшению подвижности сорбированных групп ОН воды. В пользу данного вывода свидетельствуют меньшие значения электропро-

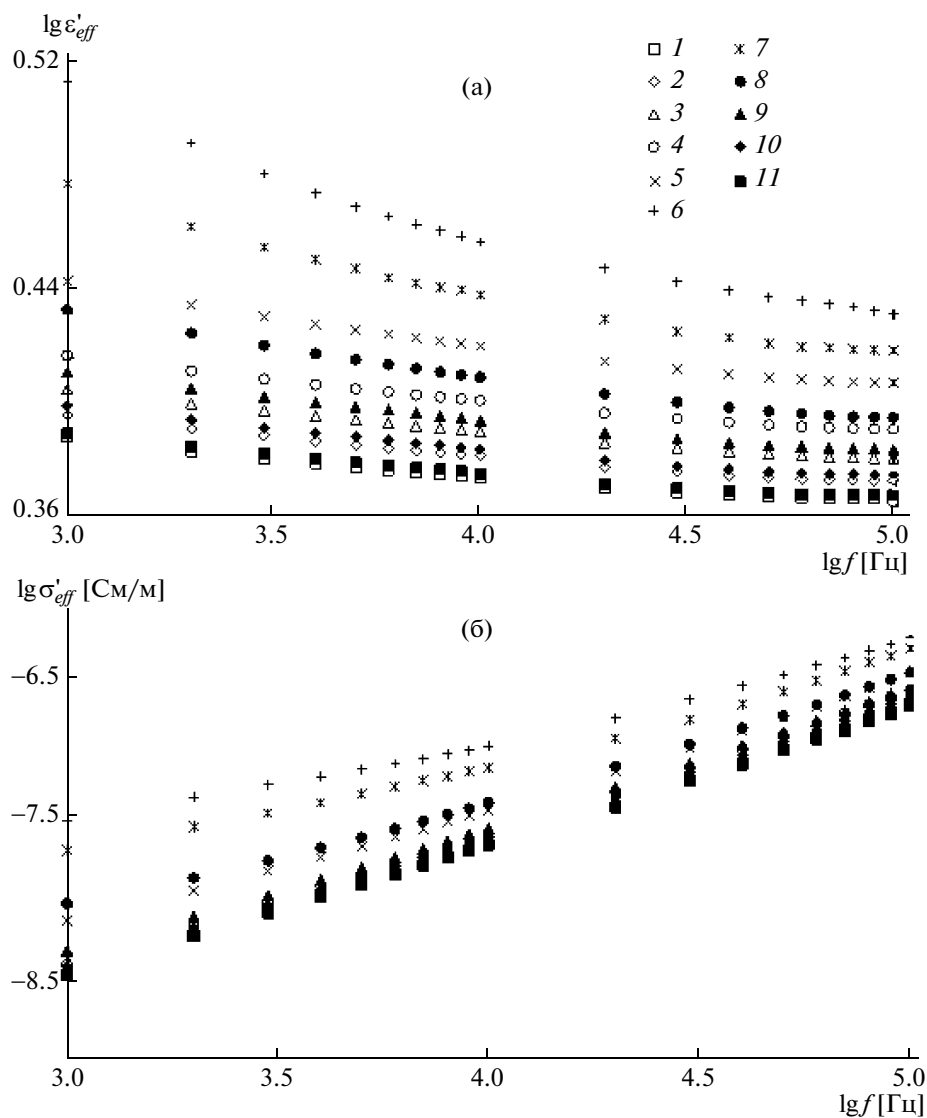


Рис. 4. Частотные зависимости величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости (а) и удельной электропроводности (б) ПММА при относительной влажности в равновесном состоянии 0 (1), 19 (2), 38 (3), 59 (4), 79 (5), 100 (6), 85 (7), 58 (8), 40 (9), 19 (10) и 0% (11). 1–6 – во время сорбции, 7–11 – во время десорбции.

водности в области низких частот (рис. 3б и 4б) и более высокие значения диэлектрической проницаемости в области высоких частот для ПВХ и ПММА по сравнению с ПС.

Кроме того, высказанные предположения подтверждаются результатами ИК-спектроскопических исследований в области валентных колебаний групп ОН полимеров, сорбировавших пары воды (рис. 5).

Интервальная сорбция водяных паров ПММА в диапазоне относительной влажности 0–40% сопровождается появлением трех полос поглощения 3660, 3570 и 3470 см^{-1} в дифференциальных ИК-спектрах образцов, максимумы которых близки к резонансным частотам валентных колебаний групп ОН молекул воды, находящейся в

разных агрегатных состояниях [11]. Это свидетельствует о наличии как слабого, характерного для водяного пара, так и более сильного, присутствующего в жидкой воде, взаимодействия молекул воды. Таким образом, можно предположить, что поглощение молекул воды ПММА сопровождается образованием кластеров в свободном объеме полимера.

В то же время при сорбции водяных паров ПС в дифференциальных ИК-спектрах образцов проявляются полосы при 3740 и 3835 см^{-1} , интенсивность которых увеличивается по мере прохождения цикла сорбция–десорбция. Практическое отсутствие поглощения в области 3400–3500 см^{-1} указывает на то, что кластеры не образуются.

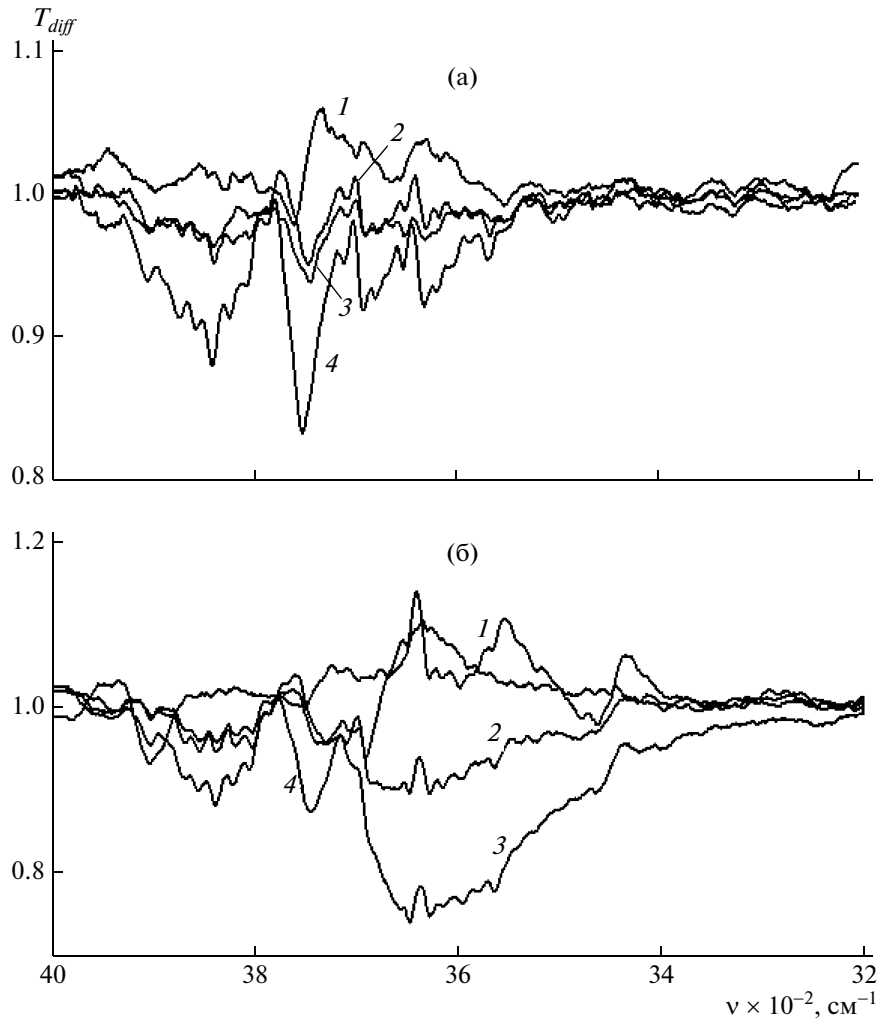


Рис. 5. Дифференциальные ИК-спектры ПС (а) и ПММА (б) сорбировавших пары воды при относительной влажности в равновесном состоянии 19 (1), 59 (2), 100 (3) и 0% (4). 1–3 – во время сорбции, 4 – после цикла сорбция–десорбция.

Для оценки влажностно-резистивного эффекта зависимости величины действительной части комплексной удельной электропроводности полимеров в координатах $\lg \sigma'_{eff}(\lg f)$ аналитически можно представить соотношением

$$\lg \sigma'_{eff}(P/P_0, f) = \lg \sigma'_{eff0}(P/P_0) + k(P/P_0) \lg f,$$

т.е.

$$\sigma'_{eff}(P/P_0, f) = \sigma'_{eff0}(P/P_0) f^{k(P/P_0)}, \quad (5)$$

где P/P_0 – относительная влажность водяных паров, σ'_{eff0} – удельная электропроводность образца на “нулевой” частоте, k – параметр, определяющий величину дисперсии электропроводности.

Это позволяет путем экстраполяции $\lg \sigma'_{eff}$ на “нулевую” частоту с помощью уравнения (5) получить значения удельной электропроводности полимеров при постоянном токе. Оказалось, что

при нулевой относительной влажности значения $\lg \sigma'_{eff}$ для ПС, ПВХ и ПММА равны соответственно -19.707 , -11.697 и -11.103 , что удовлетворительно согласуется с результатами других авторов [12]. Вид зависимости $\lg \sigma'_{eff0}(P/P_0)$ (рис. 6а) подтверждает высказанное ранее предположение о слабом взаимодействии в системе ПС–сорбированная вода, поскольку имеет место линейный рост величины $\lg \sigma_0$ с увеличением P/P_0 . В то же время в системах ПВХ–сорбированная вода и ПММА–сорбированная вода происходит изменение характера данной зависимости в области относительной влажности паров воды в диапазоне $P/P_0 \approx 0.4-0.6$.

Результаты экспериментальных исследований позволяют осуществить аппроксимацию зависимостей $\lg \sigma'_{eff0}(P/P_0)$, используя полиномы вида

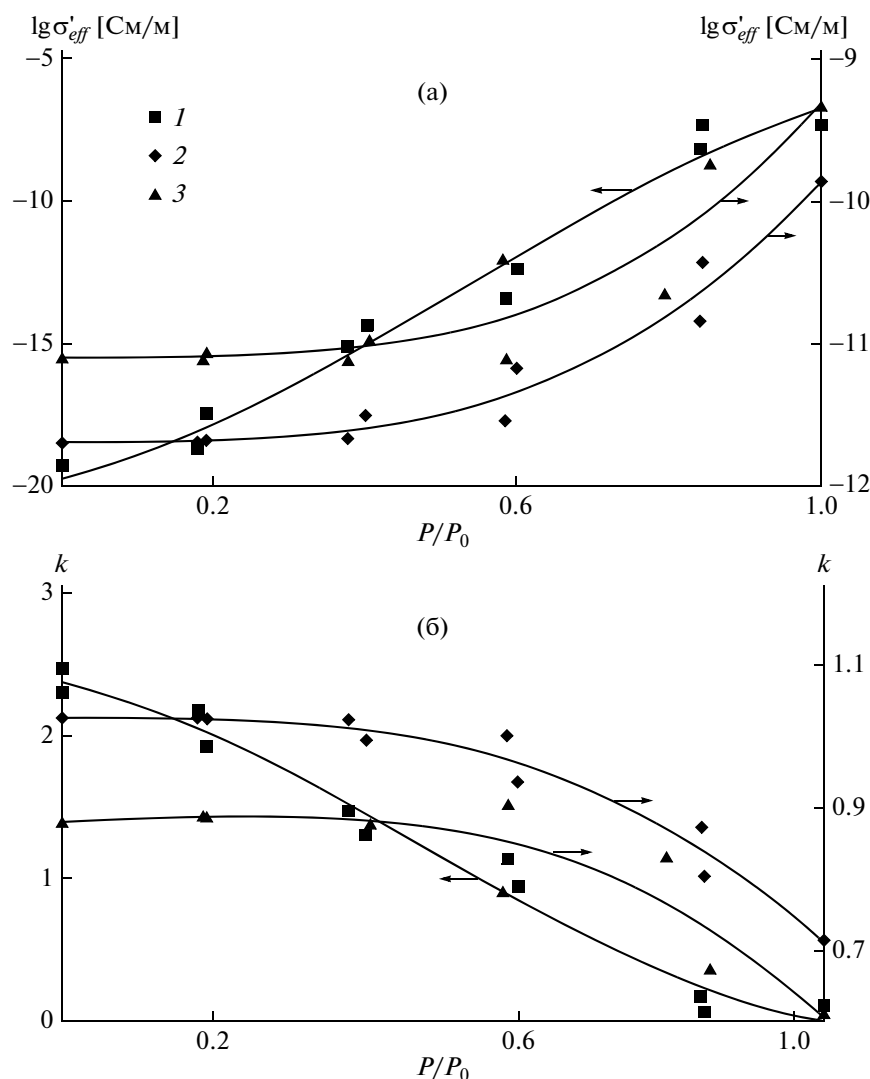


Рис. 6. Зависимости величин удельной электропроводности на постоянном токе (а) и показателя степени k уравнения (5) (б) ПС (1), ПВХ (2) и ПММА (3) от относительной влажности паров воды в равновесном состоянии.

$$\lg \sigma'_{eff0}(P/P_0) = \sum_{i=0}^3 a_i (P/P_0)^i \quad (6)$$

Величину дисперсии электропроводности оценивали с помощью параметра k уравнения (5), зависимость которого от влажности представлена на рис. 6б. Как видно, характер изменения $k(P/P_0)$ обратен виду $\lg \sigma_0(P/P_0)$. Аппроксима-

цию зависимостей $k(P/P_0)$ проводили с помощью полиномов

$$k(P/P_0) = \sum_{i=0}^3 b_i (P/P_0)^i \quad (7)$$

Значения параметров аппроксимации a_i уравнения (6) и b_i уравнения (7) для исследованных полимеров представлены в таблице.

Значения параметров аппроксимации a_i в уравнении (6) и b_i в уравнении (7)

Полимер	a_3	b_3	a_2	b_2	a_1	b_1	a_0	b_0
ПС	-11.770	2.539	18.650	-3.663	6.051	-1.256	-19.707	2.376
ПВХ	2.263	-0.324	-0.527	-0.003	0.106	0.013	-11.697	1.025
ПММА	2.604	-0.424	-0.985	0.124	0.178	0.024	-11.103	0.880

Таким образом, показано, что диэлектрические свойства аморфных полимеров можно регулировать путем изменения влагосодержания в материале.

Предложены аналитические соотношения в виде полиномов, которые могут быть использованы при прогнозировании электрофизических свойств исследованных материалов, а также активных элементов сенсоров влажности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984.
2. Малышкина И.А., Бурмистров С.Е., Гаврилова Н.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 8. С. 1563.
3. Хныков А.Ю., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 1968.
4. Тутов Е.А., Бормонотов Е.Н., Павленко М.Н., Нетесова Г.А., Тутов Е.Е. // Журн. техн. физики. 2005. Т. 75. № 8. С. 85.
5. Маркин Г.В., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е., Григорьев Т.А. // Матер. XI Междунар. конф. "Диэлектрики – 2008". Санкт-Петербург, 2008. Т. 2. С. 371.
6. Кленко В.В., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Лебедев Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 139.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
8. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990.
9. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
10. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1977.
11. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения). М.: Наука, 1972. С. 176.
12. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 572.