

05:06;12

## Переключение электропроводности пленок пластиков поливинилхлорида под воздействием одноосного давления

© Д.В. Власов, Л.А. Апресян, Т.В. Власова, В.И. Крыштоб

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: lesa@nsc.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 1 декабря 2010 г. В окончательной редакции 22 марта 2011 г.)

Экспериментально исследован эффект скачкообразного переключения электропроводности в пленках широкозонных полимеров — антистатических пластиков поливинилхлорида под действием одноосного давления. При использовании различных пластификаторов величина одноосного давления, вызывающего скачок проводимости на 4 и более порядков, изменяется от единиц до сотен бар, причем эффект сохраняется при толщине пленок порядка сотен микрон, что на 2 порядка больше критических толщин для других широкозонных полимеров. В дополнение к изложенным ранее соображениям по интерпретации аномалий проводимости пластиков рассмотрена феноменологическая электронно-молекулярная модель наноразмерных динамических ловушек, в которой локальный перенос зарядов осуществляется подвижными сегментами молекул пластифицированного полимера.

### Введение

В предшествующих работах авторов [1–5] было показано, что в антистатических полимерных пластифицированных ПВХ-пленках (пленках пластиков поливинилхлорида) во внешнем электрическом поле возникают спонтанные и индуцированные переходы в состояние с высокой проводимостью (СВП), превышающей исходную электропроводность на 4 и более порядков. В отличие от большинства опубликованных на эту тему результатов такие переходы в СВП реализуются не только на тонких (порядка и менее микрона), но и на более толстых пленках порядка 30–100  $\mu\text{m}$ . Исследование перехода в СВП в относительно толстых полимерных пленках, по мнению авторов, способно внести определенную ясность в плане гипотез, используемых для создания моделей СВП, поскольку оно снижает возможное влияние состояния электродов, что позволяет сконцентрировать внимание на аномалиях и специфике проводимости самой полимерной пленки. Хотя к настоящему времени в литературе для переключения проводимости в полимерных пленках под воздействием самых разнообразных внешних факторов предложено несколько физических механизмов (см., например, обзоры [6,7]), начиная от простейшей модели замыкания электродов или прорастания металлических усов — дендритов, и кончая предложенной в работе [8] моделью, рассматривающей собственно аномалию проводимости полимера, а именно — формирование проводящих каналов из метастабильных экситонов (электронно-дырочных пар, см. также работы [9,10]), механизм возникновения СВП в полимерных пленках по общему мнению [6,7] нельзя считать окончательно установленным.

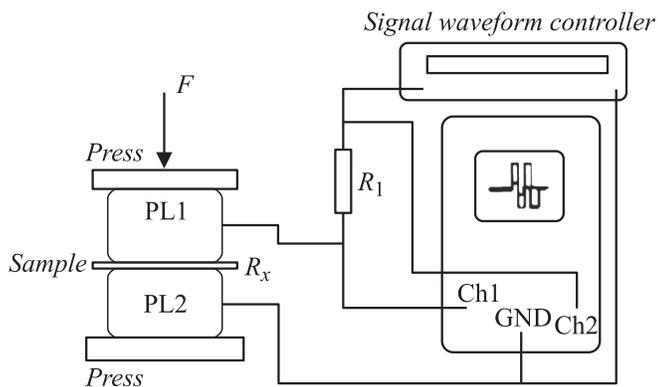
Ранее в работах [1–5] авторами было экспериментально найдено, что в области антистатической проводимости для ПВХ-пластиков не имеют места огра-

ничения, связанные с измеренной для других широкозонных полимеров малой и обычно не превышающей 2–3  $\mu\text{m}$  критической толщиной (см., например, [11]), выше которой переходы в СВП не наблюдаются. Отсутствие этого ограничения для пластиков, по мнению авторов, может оказаться еще более существенным для исследования переходов полимерных пленок в СВП под действием одноосного давления [6–9]. Так, при исследовании воздействия одноосного давления на тонкие пленки (толщиной десятки и сотни nm) разделить влияние эффектов, связанных с аномалиями проводимости полимера и артефактов типа замыкания шероховатых, наклонных или неплоских поверхностей или образования микротрещин и дендритов, представляется весьма проблематичным.

В настоящей работе исследованы закономерности перехода в СВП относительно „толстых“ пленок ПВХ-пластиков при наложении одноосного давления. Полученные результаты позволили подтвердить и развить предложенную нами ранее в [1,2] качественную модель, предложив новый электронно-молекулярный механизм локального переноса заряда для интерпретации электропроводности пластифицированных ПВХ-материалов.

### Экспериментальная часть

Далее изложены результаты экспериментальных исследований зависимости электропроводности от величины одноосного давления, выполненные на относительно толстых пленках ПВХ-пластиков от 30 до 700 и более  $\mu\text{m}$ . В работе использованы гомогенные пленки пластиков, полученные по методу полива из раствора ПВХ на плоские металлические и стеклянные поверхности, что достаточно подробно описано в работах [1–5]. Блок-схема электрической части экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для упрощения



**Рис. 1.** Схема электрической части экспериментальной установки для измерения проводимости образцов пленок пластикатов ПВХ при воздействии одноосного давления.  $R_1$  — балластное сопротивление,  $R_x$  — сопротивление полимерного образца, помещенного между двумя массивными латунными электродами PL1, PL2. Изготовленными с высокой точностью с полированными торцами. Ch1, Ch2 — каналы измерения. Сборка PL1-Sample-PL2 размещалась между плоскопараллельными пластинами лабораторного пресса.

компьютер, осуществлявший сбор данных и перепрограммирование генератора импульсных последовательностей, на схеме не показан.

В экспериментах одноосное давление создавалось лабораторным винтовым прессом, причем образец пленки пластиката фиксировался в одном из нескольких вариантов стандартной кольцевой ячейки, предназначенной для проведения измерений проводимости полимерных пленок (по ГОСТу) [1–5]. Ячейка с площадью измерительного электрода  $4.7\text{ cm}^2$  помещалась в винтовой пресс с откалиброванным в пределах от 0 до 1500 N устройством измерения силы  $F$ , приложенной симметрично к центру плоской поверхности верхнего электрода, что обеспечивало создание одноосного давления в направлении, перпендикулярном плоскости электродов ячейки. В кольцевой ячейке для создания одноосного давления использовались только внутренние электроды, предназначенные для измерения объемного сопротивления, в то время как внешний кольцевой электрод перемещался свободно, т.е. использовался в качестве экрана и фактически не участвовал в создании давления и в измерениях. Электрические измерения тока и проводимости образцов пластикатов выполнялись на программно задаваемых импульсных последовательностях зондирующего напряжения с периодом порядка единиц секунд и в интервале напряжений от +10 до –10 V. Постоянно приложенный потенциал можно было задавать как частный случай импульсной последовательности. Использование импульсных зондирующих последовательностей позволяло определить характер релаксационных и нелинейных искажений отклика испытываемого образца. Применение более высоких частот подачи импульсов ограничивалось характерными временами RC цепочек схемы.

Выбор балластного сопротивления осуществлялся, как правило, таким образом, чтобы в отсутствие давления все подаваемое напряжение „садилося“ на образце  $R_1 \ll R_x$  (реально использовались балластные сопротивления в пределах от 100 kΩ до 5.1 MΩ, в то время как  $R_x$  на порядок величины больше). При увеличении силы одноосного давления сопротивление образца становилось сравнимым с балластным сопротивлением. В этом случае сигнал с полимерной пленки испытывал значительные „нетермодинамические“ флуктуации и имел медленные тренды к понижению, т.е. к уменьшению сопротивления образца при неизменном значении давления.

В экспериментах с полимерными пленками различной толщины форма пробной импульсной последовательности на исследуемом образце в отсутствие давления мало отличалась от исходной (см. подробней осциллограммы в работе [12]). Среди общих закономерностей, установленных в настоящей работе, можно отметить, что для относительно тонких пленок порядка 30–50 μm переход в СВП происходил при низких значениях одноосного давления, обратимо и практически скачком. Характерные значения силы давления, обеспечивающие переход в СВП, для таких пленок составляли от 1 до 10 N. Практически только для таких пленок при попытках плавно и медленно отследить переход в СВП наблюдались неустойчивости и переходные процессы, в рамках которых напряжение на образце существенно отклонялось от программно задаваемой последовательности (см. [12]).

При дальнейшем увеличении силы давления происходило устойчивое переключение образца пленки пластиката в СВП, его сопротивление при этом становилось существенно меньше балласта и напряжение на образце переставало отслеживать исходную последовательность, поскольку все падение напряжения происходило на балластном сопротивлении, а сопротивление образца приближалось к аппаратному нулевому значению.

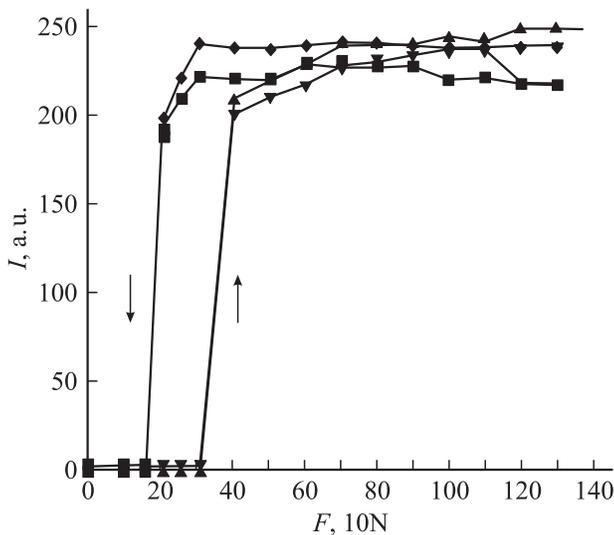
Экспериментальные осциллограммы [12] использовались главным образом для качественного анализа временной структуры процессов, в то время как параллельно все данные осциллограмм в цифровом виде поступали в компьютер и после соответствующего усреднения и обработки использовались для получения количественных данных по изменению сопротивления образца в зависимости от величины одноосного давления. Характерная зависимость модуля тока, протекающего через образец при подаче импульсной последовательности амплитудой 10 V, приведена на рис. 2. Эта зависимость показана для образца „средней“ толщины порядка 250 μm (соотношение ПВХ 100: пластификатор „А“ 80 по массе, см [2]). В полученных зависимостях тока для различных образцов, как правило, имелся гистерезис, хорошо воспроизводимый в последовательных экспериментах. При дальнейшем увеличении давления ток практически не изменяется и выходит на насыщение, причем сопротивление образца в СВП достаточно точно

измеряется в отличие от результатов, известных для других широкозонных полимеров [6].

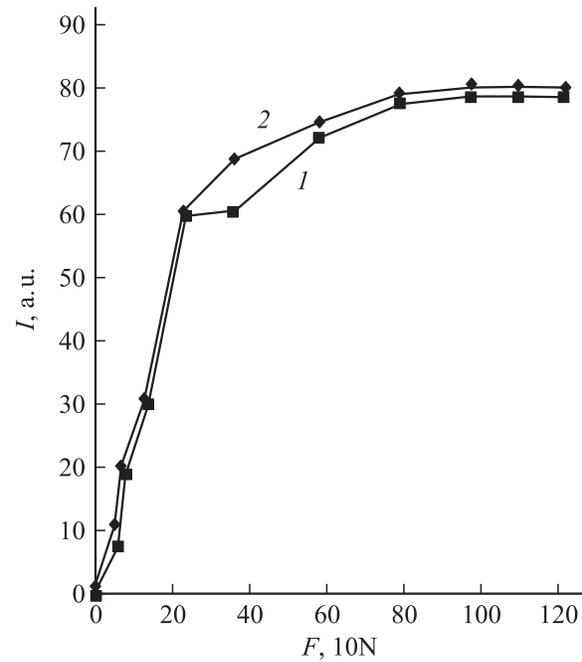
Для более тонких пленок порядка  $30\text{--}50\ \mu\text{m}$  переключение в СВП происходит при значительно меньших давлениях, величина гистерезиса меньше, но перепад сопротивлений образца до и после приложения давления значительно больше, чем для более толстых пленок, и достигает значений  $10^4$  и более.

Напротив, при увеличении толщины пленки до  $500\ \mu\text{m}$  (рис. 3) зависимость от давления становится более плавной, гистерезис практически исчезает, а перепад сопротивлений до и после перехода в СВП сокращается. Отметим, что в настоящей работе не ставилось специальной задачи найти „критические“ толщины пленок пластиков, для которых эффект перехода в СВП полностью отсутствовал. Следует отметить также, что для антистатических пластифицированных пленок ПВХ в наших диапазонах напряжений и давлений зарегистрировать небольшие изменения тока при приложении одноосного напряжения удавалось для пленок толщиной до  $100\ \mu\text{m}$ .

В зависимости от толщины пленки и концентрации пластификатора конкретные значения перехода в СВП при приложении одноосного давления могут существенно изменяться: так, для стандартного пластификатора диоктил-фталата (ДОФ) реализовать переключение в СВП-пленок толщиной  $30\ \mu\text{m}$  в СВП в используемом диапазоне давлений до  $F = 1.5 \cdot 10^3\ \text{N}$  и напряжениях импульсной последовательности  $10\ \text{V}$  не удалось. Аналогичные пленки толщиной  $30\ \mu\text{m}$ , полученные с широко известным пластификатором дифенил-п-третбутил-



**Рис. 2.** Характерная зависимость тока  $I$  через образец пленки пластика толщиной  $250\ \mu\text{m}$  при приложении к нему одноосного давления силой  $F$ . Стрелками показано направление изменения давления для соответствующих скачков тока в пластике. Представлены два полных цикла измерений при увеличении и уменьшении давления, характеризующие уровень флуктуаций и воспроизводимость отсчетов тока.



**Рис. 3.** Зависимость тока  $I$  через „толстый“ образец толщиной порядка  $500\ \mu\text{m}$  от силы давления  $F$ . Кривая 1 — увеличение давления, кривая 2 — уменьшение давления. Скачок проводимости практически исчезает, и возникает почти пропорциональная зависимость тока от прикладываемого одноосного давления силой  $F$ .

фенилфосфатом (ДФИБФФ), продемонстрировали переход в СВП при значении силы  $F = 7 \cdot 10^2\ \text{N}$  с диаграммой тока, аналогичной приведенной на рис. 2.

## Обсуждение результатов

Из приведенных выше экспериментальных результатов можно сделать вывод, что для пленок пластиков ПВХ с антистатическим уровнем проводимости отклик на одноосное давление наблюдался для всех испытуемых образцов вплоть до толщин порядка  $1\ \text{mm}$ . Дальнейшее увеличение толщины пленки образцов затруднялось тем, что на поверхности пленок, получаемых по методу полива из раствора, при таких толщинах возникали более или менее явные плавные неоднородности, и модель плоской пленки, в каждой точке поверхности соприкасающейся с электродом, переставала соответствовать условиям эксперимента.

Качественный анализ всех последовательных стадий переходов пленки пластика в СВП и обнаружение неустойчивых режимов генерации колебаний, на наш взгляд, полностью исключают возможность артефактов (например, замыкания шероховатостей контактов) в описанных выше исследованиях. С учетом полученных результатов маловероятными представляются также трактовки перехода в СВП, связанные с ростом металлических усов или образованием сквозных микроканалов

и микротрещин в пленках пластиков, что обусловлено как значительной толщиной образцов, так и их достаточной высокой пластичностью.

Таким образом, на наш взгляд, объяснение наблюдаемого перехода полимерных пленок в СВП под действием одноосного давления следует искать в физико-химических и структурных особенностях строения полимерных пленок.

## Электронно-молекулярная модель электропроводности ПВХ-пластиков

Как уже отмечалось, общая теория наблюдаемых выше и аналогичных явлений в полимерных пленках в настоящее время отсутствует. Для объяснения на качественном уровне перехода в СВП в гомогенных пластифицированных ПВХ-пленках можно предложить следующую физическую модель.

Как известно, пластифицированный ПВХ имеет сложную микро- и макромолекулярную структуру [13], которая не может быть отнесена ни к упорядоченным, ни к полностью хаотичным. Пленки пластика, полученные из истинного раствора полимера с пластификатором, являются неравновесными структурами, представляют собой аморфные полимеры, которые можно рассматривать как фрактальные структуры [14,15]. Известно стремление конденсированных макромолекулярных систем к самоорганизации в масштабно-инвариантных мультифрактальных формах [14]. Размеры образующихся клубков макромолекул определяются топологическими ограничениями движения молекул, „зацепами“ и заматыванием пластифицированных, т.е. гибких, макромолекул вследствие теплового движения и могут иметь размеры порядка нескольких характерных длин подвижного сегмента макромолекулы. В работе [14] сделана достаточно убедительная попытка показать, что формирующаяся в полимере квазирешетка клубковых супрамолекулярных образований определяет, в частности, объемную сжимаемость и сдвиговую жесткость полученного из раствора образца полимерной пленки.

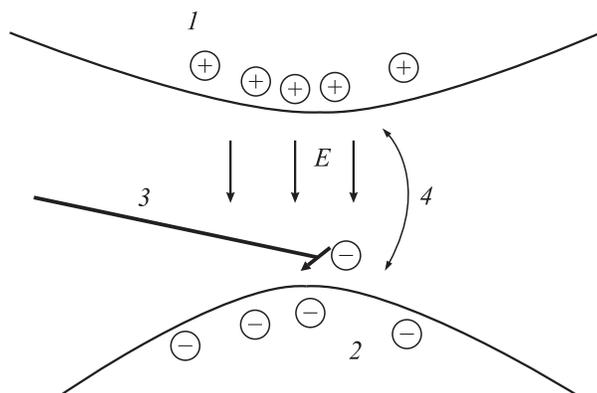
Таким образом, макроскопически однородный пластик на надмолекулярном уровне можно рассматривать как сложную и сильно неоднородную неравновесную многофазную (как минимум двухфазную) фрактальную систему, в которой можно выделить слабоупорядоченную за счет топологических ограничений квазирешетку более плотных клубковых супрамолекулярных образований, в которых свободное перемещение молекул и их сегментов строго ограничено, и аморфную фазу, содержащую свободные гибкие макромолекулы полимера и пластификатора. Для завершения построения модели пленки пластик остается сделать достаточно разумное предположение, что сильные флуктуации плотности и большое число зацеплений в супрамолекулярных кластерах создают условия для развития процесса делокализации электронов, ограниченной размерами кластера,

т.е. появления внутрикластерной квазиметаллической проводимости. В обоснование сделанного предположения можно использовать, в частности, тот аргумент, что доказанная экспериментально и использованная в работе [8] стабильность экситонов в электрическом поле можно трактовать как существование локальных проводящих областей, которые при наложении внешнего электрического поля порождают стабильное разделение зарядов.

Таким образом, приходим к модели неоднородной двухфазной среды, в которой проводящие кластеры (клубки или домены) перемежаются с аморфной фазой, проводимость которой существенно ниже. Далее при наложении внешнего поля на краях изолирующих областей возникают поверхностные скопления зарядов противоположных знаков и образуются „микроконденсаторы“, причем за счет описанного выше эффекта сильных неоднородностей поле внутри „микроконденсатора“ может существенно превосходить внешнее приложенное поле. Ранее основная часть изложенной модели предлагалась авторами в работах [1–5].

Для объяснения в рамках предлагаемой модели монотонного увеличения проводимости пластика при увеличении концентрации пластификатора, т.е. при увеличении количества подвижных сегментов макромолекул, добавим к существующей модели понятие „динамических ловушек“. Суть этого понятия в том, что инжектированные в полимер из металлических электродов носители заряда, в качестве которых могут фигурировать как электроны, так и дырки, относительно свободно перемещаются в проводящих доменах и скапливаются вблизи достаточно размытых границ кластеров, поскольку изотропная фаза не обладает собственной проводимостью. Тем не менее, поскольку функциональность кластера (т.е. число торчащих из кластера „хвостов“ макромолекул [14]) может быть велика, при взаимодействии с молекулами аморфной фазы „хвосты“ могут передать заряд на „динамическую“ ловушку, связанную с подвижным сегментом. При этом сам переданный заряд будет, очевидно, иметь нулевую подвижность относительно макромолекулы, но целиком сегмент — носитель заряда вследствие присутствия молекул пластификатора, сможет легко под действием поля „микроконденсатора“ перемещаться к его противоположно заряженной обкладке (см. рис. 4). После чего, соприкасаясь с хвостами макромолекул второго кластера, „динамическая“ ловушка передает ему свой заряд.

Далее можно предположить, что вследствие броуновского движения сегмент с разряженной ловушкой вернется в исходное положение, и перенос может повториться. Этот механизм переноса заряда через изолирующую аморфную среду является альтернативным по отношению к прямому туннелированию электрона через эффективный барьер, а кроме того, он уравнивает шансы переноса электронов и дырок и может объяснить наличие антистатического уровня проводимости в пленках



**Рис. 4.** Схема переноса зарядов между проводящими кластерами 1, 2 и „динамической“ ловушкой, связанной с подвижным сегментом макромолекулы 3. Стрелкой 4 схематично показаны направления перемещения „динамической“ ловушки.

пластиков с модификатором „А“, а также известный эффект увеличения проводимости (на уровне антистатики) с увеличением концентрации пластификатора.

При увеличении внешнего поля концентрация зарядов на обкладках „микроконденсатора“ возрастает. Это приводит к увеличению вероятности того, что сегмент макромолекулы, приносящий заряд к обкладке „микроконденсатора“, не только передает заряд под действием сил Кулона, но и может сам „подхватить“ (возможно в другую ловушку) заряд противоположного знака. При этом возникает качественно новый режим переноса заряда, когда подвижный сегмент макромолекулы начнет двигаться (по стрелке 4, см. рис. 4) под действием силы Кулона в обоих направлениях между обкладками, что и может приводить к значительному скачку проводимости в пленках пластифицированного ПВХ. Фактически в этом режиме при перезарядке динамической ловушки из отрицательного заряда в положительный на втором кластере возникают два электрона, т.е. процесс становится лавинообразным, и может возникать режим „мягкого пробоя“, т.е. скачкообразный переход в СВП. В принципе роль „динамических“ ловушек могут выполнять как поляризованные фрагменты, так и дефекты макромолекул.

В рассматриваемой модели обнаруженные в различных экспериментах [6–8] каналы проводимости могут образовываться посредством описанных выше подвижных ловушек, способных осуществлять перенос заряда между проводящими кластерами, причем последовательное развитие таких каналов может приводить в конечном итоге к образованию более длинного канала, замыкающегося на металлические электроды.

Пластичность и подвижность доменов в рамках квазирешетки и изолирующих промежутков, связанные с подвижностью сегментов молекул полимера и обусловленные наличием пластификатора, позволяют предположить медленные изменения конфигурации цепочки „микроконденсаторов“, что при уменьшении ширины

„максимального“ изолирующего слоя может приводить к спонтанным переходам канала как в СВП, так и наоборот. Низкая подвижность границ кластеров и взаимное притяжение поверхностных зарядов противоположных знаков на обкладках „микроконденсаторов“ могут объяснить сохранение состояния СВП при снятии внешнего поля, т.е. собственно эффект памяти.

Для объяснения эффекта перехода в СВП при воздействии одноосного давления в рамках развиваемой модели отметим, что в полимере даже при слабом надавливании или трении происходит эффективное разделение зарядов (например, в быту типичные статические напряженности электрического поля могут достигать десятков киловольт). Собственно из-за этой способности полимеров к накоплению свободных зарядов антистатики и получили в настоящее время столь широкое распространение. Таким образом, достаточно учесть, что внешнему давлению будет оказывать сопротивление в основном квазирешетка макромолекулярных кластеров, которая может создавать противодействие фактически только за счет кулоновских сил, т.е. скоплений зарядов на границах кластера. Благодаря этому появляются свободные заряды на обкладках „микроконденсатора“, что аналогично приложению внешнего поля. При достаточно интенсивном давлении разделение зарядов в среде достигает величины, когда существенную роль могут играть описанные выше „динамические ловушки“, и при приложении внешнего пробоя поля полимерный образец демонстрирует высокую проводимость. Очевидно что, чем больше толщина пленки, тем дольше и труднее будет выстраиваться цепочка комбинаций кластеро-ловушек и тем выше будет результирующее сопротивление полимерного образца, что и наблюдалось в описанных выше экспериментах.

## Заключение

В настоящей работе показано, что скачкообразное увеличение проводимости в пленках пластиков ПВХ реализуется в широком интервале толщин образцов, причем при увеличении толщины пленки пороговое одноосное давление, соответствующее скачку проводимости, также возрастает. Полученные для пластиков ПВХ данные существенным образом отличаются от достаточно многочисленных публикаций, где в качестве критической толщины (т.е. при использовании более толстых пленок эффект отсутствует) указывают значения 1–3  $\mu\text{m}$ , что способствует получению более полной информации об аномалиях электропроводности в наблюдаемых системах металл–полимер–металл.

Полученные результаты позволили предложить модель наблюдаемых аномалий проводимости, объясняющую на качественном уровне практически все полученные в экспериментах авторов результаты. Весьма вероятно, что фрагменты предложенной модели могут оказаться полезными для объяснения аномалий элек-

тропроводности и для других классов широкозонных полимеров.

Предложенная выше модель прыжковой проводимости с участием „динамических ловушек“ позволяет качественно объяснить все основные особенности переходов в СВП, наблюдаемые в пленках пластифицированного ПВХ, и может найти применение и в случае других аналогичных полимеров. Тем не менее, как и другие модели проводимости, предложенные в литературе, данная модель нуждается в дополнительной экспериментальной проверке и требует дальнейшего развития для получения количественных оценок.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 09-08-00625а.

## Список литературы

- [1] *Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 19. С. 100.
- [2] *Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И.* // ВМС. 2011. Т. 59. № 5. С. 739–746.
- [3] *Vlasov D.V., Apresyan L.A., Krystob V.I., Vlasova T.V.* // ArXiv: 1003.5482v1.
- [4] *Vlasov D.V., Apresyan L.A., Krystob V.I., Vlasova T.V.* // ArXiv: 1003.2331v1.
- [5] *Vlasov D.V., Apresyan L.A., Krystob V.I., Vlasova T.V.* // ArXiv: 1004.4972.
- [6] *Лачинов А.Н., Воробьева Н.В.* // УФН. 2006. Т. 17. Вып. 12. С. 1249.
- [7] *Ванников А.В.* // ВМС. 2009. Т. 51. Вып. 4. С. 541.
- [8] *Nikitenko V.R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92. P. 153 307.
- [9] *Лачинов А.Н., Жданов Э.Р., Рахмеев Р.Г., Салихов Р.Б., Антипин В.А.* // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 1. С. 181.
- [10] *Тамеев А.Р. и др.* // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 1. С. 182.
- [11] *Николаева М.Н.* Транспортные свойства пленок несопряженных полимеров в структурах металл–полимер–металл. Автореф. дис. СПб, 2007.
- [12] *Vlasov D.V., Apresyan L.A., Krystob V.I., Vlasova T.V.* // ArXiv: 1010.6241.
- [13] *Wilkes C.E., Summers J., Daniels Ch.A., Berard M.T.* PVC Handbook. Minich: Carl Hanser Verlag, 2005 (перевод Уилки Ч. Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007).
- [14] *Долбин И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели. М.: Изд-во Акад. естествознания, 2007.
- [15] *Козлов И.В., Новиков В.У.* // УФН. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.