

ростью с сохранением формы сигнала в течение многих часов, как это наблюдается на опыте. Кроме того, существует косвенное указание на то, что асимметрия сигнала от комплекса, полученного из TiI_2Cl_2 , вызвана наличием в нем двух различных атомов галогена, поскольку TiI_4 дает симметричный сигнал.

Наши результаты еще не позволяют заключить, что парамагнитные частицы являются активными центрами при полимеризации бутадиена; однако необходимо отметить, что наблюдаемое изменение интенсивности сигнала ЭПР (а, следовательно, и концентрации парамагнитных частиц) во времени симбатично изменению числа активных центров в процессе полимеризации бутадиена на том же катализаторе, обнаруженному при кинетическом исследовании полимеризации при постоянной концентрации мономера [4]. Большое различие в интенсивности сигналов, полученных в присутствии бутадиена и изопрена, также, по-видимому, указывает на то, что парамагнитные частицы имеют определенное отношение к образованию активных центров, так как известно, что при применении вышеуказанной катализической системы скорость полимеризации изопрена значительно ниже [5]. Можно также предполагать, что внутри парамагнитного комплекса или комплекса, из которого он образуется, изопрен связан прочнее бутадиена. Так, при полимеризации изопрена введение бутадиена в систему не вызывает изменения сигнала ЭПР; введение же изопрена в систему, где бутадиен полимеризован под действием $TiI_2Cl_2 + Al(iso-C_4H_9)_3$, мгновенно вызвало исчезновение интенсивного сигнала комплекса, содержащего бутадиен.

Выводы

1. При взаимодействии иодидов титана и триизобутилалюминия в присутствии бутадиена или изопрена обнаружены комплексы, дающие сигнал ЭПР.
2. Изучена зависимость формы и ширины сигнала ЭПР от природы мономера, иодида титана и соотношения компонентов катализатора.
3. Интенсивность сигнала парамагнитного комплекса не зависит от концентрации мономера, но возрастает с увеличением концентрации иодида титана и изменяется во времени, причем скорость изменения определяется соотношением $Al : Ti$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. M. Bartelink, H. Bos, J. Smid, C. H. Vrinsen, E. H. Adema. Recueil trav. chim., 81, 225, 1961.
2. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов. Ж. физ. химии, 41, 2515, 1967.
3. Е. Н. Адема, Н. І. М. Bartelink, J. Smid Recueil trav. chim., 80, 173, 1961.
4. А. Мужай, Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный. Докл. АН СССР, 180, 920, 1968.
5. Y. Furukawa, T. Saegusa et al., J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 2074, 1962.

УДК 678.744:678.01:53

ЭЛЕКТРЕТЫ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

A. Н. Губкин, В. А. Оглоблин

В настоящее время получены электреты из большого числа органических и неорганических диэлектриков [1, 2]. Электретный эффект в полиметилметакрилате (ПММА) был впервые обнаружен Видером и Кауфма-

ном [3]. В работах [3, 4] поляризацию проводили при температуре $T_p > T_c$ (T_p — температура поляризации, T_c — температура стеклования). Устойчивые электреты со временем жизни 2–3 месяца и с плотностью поверхностного гомозаряда $\sigma \approx 10^{-9}$ кул/см² были получены при напряженности поляризующего поля $E_p > 20$ кв/см. При $E_p < 10$ кв/см электреты имели неустойчивый гетерозаряд, а при $E_p = 10$ –20 кв/см наблюдали обращение знака заряда (от гетеро- к гомозаряду). Величина гомозаряда пропорциональна E_p . В работах [4, 5] исследовали связь процесса электретирования с оптической анизотропией и с величиной показателя преломления ПММА. Электретное состояние в ПММА может возникать и без воздействия электрического поля за счет тех механических деформаций, которые образуются в процессе поляризации ПММА (механоэлектреты) [6–8]. Изучение остаточной поляризации методом токов деполяризации указывает на объемный характер зарядов в ПММА [9]. В работе [10] обнаружен пьезоэффект у электретированных образцов ПММА. Феноменологическая теория электретов [1, 11] была применена к электретам из ПММА в работе [12]. Высказывается предположение [4, 5, 10], что при поляризации ПММА происходит ориентация радикалов $O=C-OCH_3$, которые,

будучи связаны с сегментами макромолекулы, вызывают их ориентацию; остаточная поляризация (гетерозаряд) обусловлена ориентацией радикалов, а оптическая анизотропия и пьезоэффект связаны с ориентацией сегментов. Однако это предположение требует дополнительной проверки.

Несмотря на имеющиеся работы, электретный эффект в ПММА мало изучен. Нет достаточно полных данных о величине, знаке и времени сохранения электретных зарядов, полученных при различных условиях поляризации. Отсутствуют необходимые сведения о механизмах образования гетеро- и гомозарядов. Все это не позволяет дать молекулярное объяснение электретному эффекту в ПММА.

В данной работе проведено детальное исследование электретных свойств ПММА как функции условий поляризации.

Образцы диаметром 60–80 мм и толщиной 4–5 мм вырезали из листового оргстекла; перед опытом их промывали в спирте. Поляризацию проводили при разных $T_p = 40$ –150° и разных $E_p = 2,5$ –45 кв/см. Образцы за 1–2 часа нагревали до определенной T_p , после чего включали электрическое поле заданной E_p и в течение 1 часа (время выдержки) температура не менялась, затем она за 1 час снижалась до комнатной и электрическое поле отключали [1]. В процессе поляризации измеряли токи, протекающие через образец. Измерение поверхностей плотности заряда проводили методом электростатической индукции [4]. Готовые электреты хранили в незакороченном состоянии при комнатной температуре и влажности.

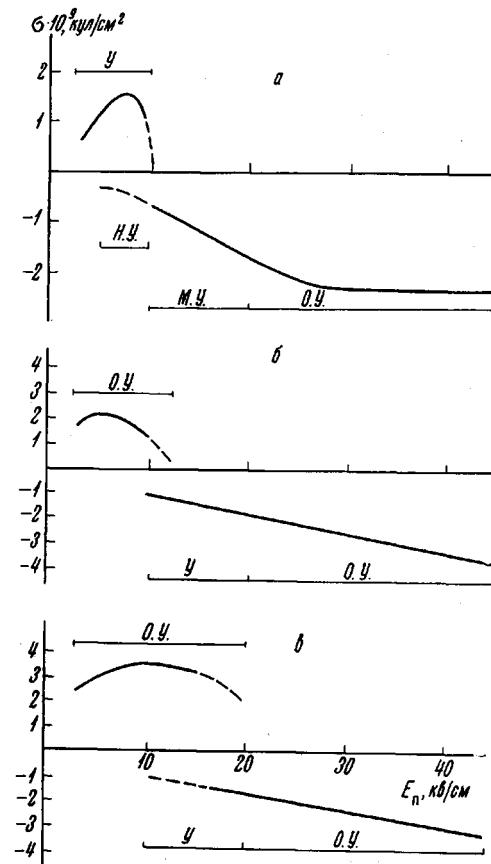


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности заряда σ от напряженности электрического поля поляризации E_p при разной температуре поляризации T_p :

a — $T_p < 100^\circ$; b — $T_p = 100$ –130°; c — $T_p > 130^\circ$

Все полученные результаты можно свести к трем группам: 1) зависимость σ от E_p ; 2) зависимость σ от T_p и 3) зависимость σ от времени после поляризации при разных E_p и T_p . Электреты неустойчивы (НУ), если время их жизни (время сохранения заряда) $\tau < 10$ суток; малоустойчивы (МУ), если $\tau = 10-30$ суток; устойчивы (У), если $\tau = 30-360$ суток; и очень устойчивы (ОУ), если $\tau > 360$ суток. На рис. 1 представлена зависимость σ от E_p при разных T_p , а на рис. 2 — зависимость σ от T_p при разных E_p . Здесь же указано, к какому классу относительно времени жизни относятся электреты, заполяризованные при данных E_p и T_p . Величина заряда приведена для той стороны электрета, которая была обращена к катоду при поляризации. Таким образом, если σ положительна электрет имеет гетерозаряд, отрицательна — гомозаряд. На противоположной стороне заряд электрета имеет примерно такую же абсолютную величину, но другой знак. Каждая кривая на рисунках построена с помощью усреднения данных по нескольким образцам. Пунктиром отмечена область значений зарядов, которые наблюдаются реже, чем заряды противоположного знака (сплошная кривая). Может быть и так, что гетеро- и гомозаряды наблюдаются с одинаковой вероятностью, тогда обе кривые изображены сплошными линиями (рис. 2, б).

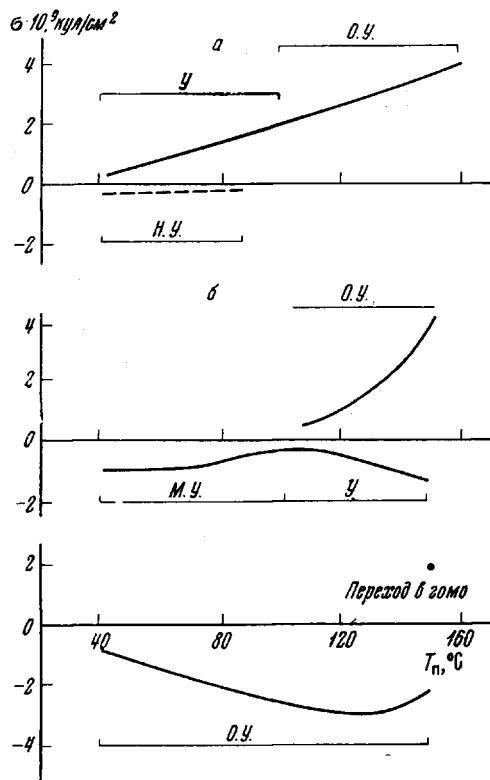


Рис. 2. Зависимость σ от температуры поляризации T_p при разной напряженности поляризующего поля E_p :
а — $E_p < 10 \text{ кв/см}$; б — $E_p = 10-20 \text{ кв/см}$; в — $E_p > 20 \text{ кв/см}$

электретов с очень устойчивым гетерозарядом надо иметь $T_p > T_c$ и $E_p < 10 \text{ кв/см}$ (рис. 2, а), а с очень устойчивым гомозарядом $E_p > 20 \text{ кв/см}$ при любой T_p (рис. 1). Обращение знака заряда от гетеро- к гомозаряду наблюдается редко. Из примерно 100 электретов только у трех обнаружена перемена знака через 2–18 суток после поляризации ($E_p = 10-20 \text{ кв/см}$, $T_p > 130^\circ$).

Полученные результаты в отличие от известных данных основаны на большом количестве измерений (более 100 электретов). Поэтому они позволяют сделать новые выводы об электретном эффекте в ПММА. Во-первых, время жизни электретов из ПММА при некоторых вполне определенных условиях поляризации может превышать 1 год, а не составлять

примерно 10 суток. Во-вторых, электреты из ПММА могут быть устойчивы в течение нескольких лет. В-третьих, электретные заряды могут существовать в течение десятков лет.

Из приведенных данных следует, что наиболее устойчивые электреты (ОУ) с большим зарядом ($\sigma = 2-4 \cdot 10^{-9} \text{ кул/см}^2$) получаются или при больших E_p ($30-45 \text{ кв/см}$), или при больших T_p ($130-150^\circ$), причем очень устойчивым может быть как гетеро-, так и гомозаряд. Величина гомозаряда при $T_p \geq T_c$ пропорциональна E_p (рис. 1, б, в), а величина гетерозаряда при $E_p < 10 \text{ кв/см}$ пропорциональна T_p (рис. 2, а). В поляризующих полях $E_p > 20 \text{ кв/см}$ образуются электреты только с гомозарядом, причем область, где электретные заряды могут быть и гомо- и гетерозарядами, смещается в сторону больших E_p и с ростом T_p (рис. 1). Для получения электретов с гетерозарядом надо иметь $T_p > T_c$ и $E_p < 10 \text{ кв/см}$.

2—3 месяца, как считали раньше; во-вторых, точно установлено при каких значениях $E_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$ образуются устойчивые гетеро- и гомозаряды и при каких $E_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$ — неустойчивые; в-третьих, показано, что обращение знака заряда — редкое явление для электретов из ПММА. Все это имеет не только большое практическое значение для технологии изготовления электретов из ПММА и их применения как источников постоянного электрического поля, но и необходимо для дальнейшего экспериментального и теоретического изучения электретного эффекта в ПММА.

Выводы

- Показано, что при определенных условиях поляризации ($E_{\text{п}} = 30-45 \text{ кв/см}$, $T_{\text{п}} = 80-150^\circ$ или $E_{\text{п}} = 2,5-45 \text{ кв/см}$, $T_{\text{п}} = 130-150^\circ$) из ПММА можно получить устойчивые электреты ($\tau > 360$ суток) с достаточно большим зарядом ($2-4 \cdot 10^{-9} \text{ кул/см}^2$).
- Электреты с устойчивым гетерозарядом получаются при $T_{\text{п}} > T_c$ и $E_{\text{п}} < 10 \text{ кв/см}$, а с устойчивым гомозарядом — при $E_{\text{п}} > 20 \text{ кв/см}$ и любой температуре $T_{\text{п}}$.
- Величина гомозаряда при $T_{\text{п}} \geqslant T_c$ пропорциональна $E_{\text{п}}$, а величина гетерозаряда при $E_{\text{п}} < 10 \text{ кв/см}$ пропорциональна $T_{\text{п}}$.
- Обращение знака заряда (от гетеро- к гомозаряду) после поляризации наблюдается редко (3 случая из 100).

Московский институт
электронного машиностроения

Поступила в редакцию
4 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

- А. Н. Губкин, Электреты, Изд-во АН СССР, 1961.
- В. М. Фридкин, И. С. Желудев, Фотоэлектреты и электрофотографический процесс, Изд-во АН СССР, 1960.
- Н. Н. Wiedeг, S. Kaufman, J. Appl. Phys., El. Eng., 24, 156, 1953; 72, 511, 1953.
- К. В. Филиппова, Изв. АН СССР, серия физич., 22, 343, 1958.
- Т. Васильев, Ст. Мирчев, М. Михайлов, Научни Трудове ВПИ — Пловдив, 1963, № 1, 65.
- Ю. И. Новиков, Ф. И. Половиков, Физика твердого тела, 8, 1562, 1961.
- Г. Д. Шереметьев, А. И. Клочкин, А. П. Федотов, В. М. Гаврилко, Сб. Физические свойства и структура некоторых органических и неорганических веществ, Челябинск, 1965, стр. 67.
- В. Е. Гуль, Г. А. Лущекин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 149, 302, 1963.
- M. L. Miller, J. R. Muggau, J. Polymer Sci., 4, A-2, 685, 697, 1966.
- Н. М. Коцарян, Х. Б. Пачаджяи, Докл. АН АрмССР, 36, 277, 1963.
- А. Н. Губкин, Ж. техн. физики, 27, 1954, 1957.
- T. Piech, J. Handerlik, Phys. stat. Sol., 9, 361, 1965.