

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Сб. Газовая хроматография, вып. 4, НИИТЭХим, 1964, стр. 5.
2. A. V. Kiselev, Disc. Faraday Soc., 40, 205, 1965.
3. G. L. Hawk, J. A. Cameron, L. B. Dufault, Prep. Biochem., 2, 193, 1972.
4. TH. F. Tadros, J. Colloid Interface Sci., 46, 528, 1974.
5. Е. А. Бекетров, Л. А. Вимендина, Интерполимерные комплексы, «Наука», 1977, стр. 84.
6. А. В. Киселев, Я. И. Яшин, Газоадсорбционная хроматография, «Наука», 1967, стр. 25.
7. M. R. Basila, J. Chem. Phys., 35, 1151, 1961.
8. I. H. Allen, E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., 33, 420, 1970.

УДК 541(64+15):537.31

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРЕТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Ванников А. В., Лиховидов В. С., Сичкарь В. П.

В предыдущих работах [1–3] было показано, что в полярном ($\epsilon_0=6,5$) ПАН электретное состояние при термополяризации формируется за счет ориентации имеющихся в полимере дипольных групп. В неполярном ($\epsilon_0=-2,1$) ПТФЭ электретное состояние обусловлено захватом инжектированных зарядов в приповерхностный слой пленки. В обоих случаях поляризация p связана с «замораживанием» неравновесного состояния полимера. Измерение пироэлектрических характеристик дает возможность выделить обратимую по температуре составляющую электрической поляризации в электретных пленках. Можно предположить, что любые процессы, в которых индуцируются носители заряда, будут по-разному влиять на пироэлектрические свойства полярных и неполярных полимеров. Наиболее однозначно это может быть определено при воздействии ионизирующего излучения.

Условия получения пленок, термополяризация и измерения пироэлектрических характеристик динамическим методом с использованием CO_2 -лазера изложены в работах [2, 3]. Полимерные пленки облучали γ -лучами Co^{60} на установке с мощностью дозы $\sim 1 \text{ Mrad}/\text{час}$. Для исключения побочных эффектов, связанных с ионизацией воздуха, пленки облучали в вакуумированных ампулах.

Пироэлектрический коэффициент рассчитывали из осцилограммы, пироэлектрического сигнала, описываемого уравнением

$$U_{\text{ппр}}(t) = \frac{pF_0\tau_e\tau_T}{\epsilon(\tau_T - \tau_e)C_v} [A \exp(-t/\tau_T) + B \exp(-t/\tau_e)], \quad (1)$$

где t — время, τ_e — электрическая постоянная времени измерительной схемы, включающая образец, τ_T — тепловая постоянная образца, C_v — удельная объемная теплоемкость пленки, A и B определяются значениями длительности и скважности лазерных импульсов [2].

На рис. 1 приведена выборка из последовательности лазерных импульсов, ход изменения температуры в пленке ПТФЭ и пироэлектрическое напряжение. При лазерном воздействии пироэлектрический ток может наблюдаться в течение практически неограниченного времени без изменения амплитуды, т. е. процесс, обуславливающий возникновение пироэлектрического сигнала при вариации температуры в пределах нескольки-

ких градусов, полностью обратим. Именно обратимая часть поляризации определяет значение пироэлектрического коэффициента в выражении

$$p=dP/dT \quad (2)$$

В ПАН необратимое изменение поляризации при увеличении температуры связано с сегментальной подвижностью полярных молекул, а обратимое — по-видимому, с движением дипольных групп при изменении температуры в узких пределах. Совершенно аналогичное проявление пироэлектрических характеристик в ПТФЭ имеет, однако, другую природу, определяемую захваченными у поверхности зарядами. Легко показать, что

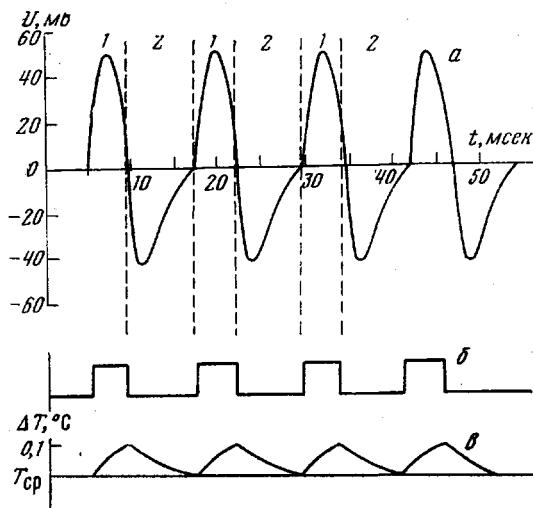


Рис. 1

Рис. 1. Типичные пироэлектрические сигналы электретных полимерных пленок (а), лазерные импульсы (б), изменение температуры (с)

Рис. 2. Распределение ловушек в приповерхностном слое полимера (l — толщина пленки; E — глубина ловушки)

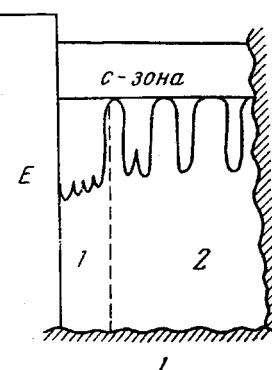


Рис. 2

поляризация не изменяется при однородном расширении пленки, обусловленным ее нагреванием, следовательно, $p=0$. При неоднородном тепловом расширении поляризация меняется, но значение p на несколько порядков меньше, чем экспериментально измеренное для ПТФЭ в настоящей работе.

Характеристики центров локализации носителей, получаемые из измерений термolumинесценции, термостимулированных токов и других, относятся, как правило, к объему полимера. Для изучения центров локализации на поверхности измеряли поверхностную γ_s и объемную γ_v электропроводности пленок ПТФЭ, индуцированные γ -лучами Co^{60} . Считая микроскопическую подвижность одинаковой в объеме и на поверхности, из измерений было получено

$$\gamma_s/\gamma_v \approx n_s/n_v = 560,$$

где n_s и n_v — поверхностная плотность и объемная концентрация свободных носителей соответственно.

Считая, что n_s и n_v контролируются ловушками, $n_s/n_v \approx N_v/N_s$, где N_v и N_s — объемная концентрация и поверхностная плотность ловушек. Таким образом, $N_s = N_v/560$, и при $N_v \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [4] $N_s \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В случае однородного распределения $N_s \approx N_v^{1/2} \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что в 10^3 раз меньше оценочного значения N_s , получаемого из экспериментальных результатов; это значит, что поверхностный слой более дефектен, чем объем полимера.

Концентрация ловушек составляет в первом случае $\sim 10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Природа ловушек у ПТФЭ связана с любыми нарушениями его структуры. Естественно считать, что инжектированный заряд захвачен ловушками в поверхностном слое, имеющим более значительные структурные нарушения, чем объем полимера, которым соответствуют глубокие ловушки ($\sim 1,5$ эв). Можно предположить, что пироэлектрический ток связан с обратимым перераспределением захваченных в поверхностном слое зарядов по ловушкам различной глубины. При высокой концентрации ловушек в поверхностном слое они перекрываются (область 1, рис. 2), при удалении от поверхности концентрации и глубина ловушек уменьшается (область 2, рис. 2). При повышении температуры заряды обратимо переходят в более мелкие ловушки, расположенные дальше от поверхности, так как отношение вероятностей пребывания зарядов в ловушках двух типов глубиной E_1 и E_2 равно

$$\frac{W_1}{W_2} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad (3)$$

В области перекрывания ловушек 1 (рис. 2) при величине барьера между ловушками $\delta(E) \sim 0,1$ эв, установление равновесного распределения зарядов по ловушкам различной глубины определяется как

$$\tau_1 = (NSV)^{-1} \exp\left(\frac{\delta E}{kT}\right) \quad (4)$$

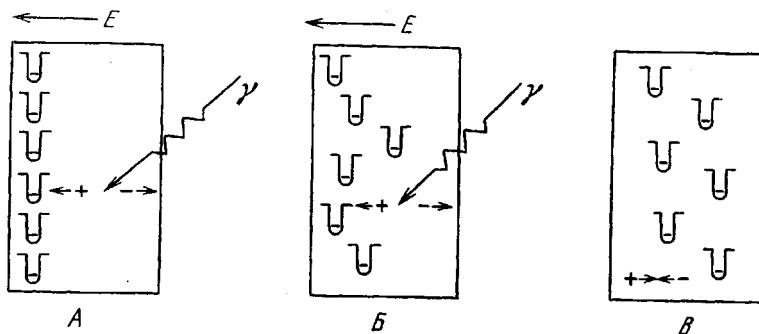
и составляет $\sim 10^{-5}$ сек. при комнатной температуре, а время выхода из этой области в объем 2 (рис. 2) определяется глубиной уровня ловушек относительно дна зоны проводимости и равно $\tau_{1 \rightarrow 2} = (NSV)^{-1} \exp(E/kT)$. Это время $\tau_{1 \rightarrow 2}$ превышает 10^8 сек. Здесь N — концентрация мономерных звеньев, S — сечение ловушек, V — термическая скорость электрона. τ_1 определяет характерное время отклика пироэлектрической пленки на мгновенное изменение температуры; $\tau_{1 \rightarrow 2}$ — характерное время жизни электретного состояния. Сделанные оценки находятся в соответствии с экспериментальными результатами, согласно которым $\tau_1 < 10^{-3}$ сек. и $\tau_{1 \rightarrow 2} > 10^8$ сек. Плотность пироэлектрического тока, возникающего в результате облучения образца импульсом лазера, в соответствии с рассматриваемым механизмом подчиняется уравнению

$$I = \frac{d\sigma_a}{dt} \simeq \frac{\sigma_n \Delta \bar{x}}{l \Delta t}, \quad (5)$$

где σ_a — плотность зарядов, индуцированных в электроде, σ_n — плотность зарядов, захваченных в поверхностном слое, l — толщина пленки, \bar{x} — средняя глубина проникновения зарядов в пленку, $\Delta \bar{x}$ — изменение из-за перераспределения зарядов при изменении температуры за время Δt . При $l \sim 10^{-3} \text{ см}$, $\sigma_n \sim 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{см}^{-2}$, время действия импульса $\Delta t \sim 10^{-3}$ сек. и $I \sim 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $\Delta \bar{x}$ составляет $\sim 10^{-8} \text{ см}$, т. е. имеет реальное значение для расстояния, на которое перераспределяется заряд.

На рис. 3 показано влияние поглощенной дозы D γ -излучения на значение пироэлектрического коэффициента p исследованных исходных пленок ПАН, а также пленок ПАН и ПТФЭ после термополяризации. Для термополяризованных пленок ПАН, в которых электретное состояние реализуется по механизму дипольной ориентации, облучение не оказывает влияния на p , другими словами, облучение дозами до 22 Мрад не изменяет дипольную поляризацию, определяющую значение p . Совершенно другая зависимость наблюдается в случае ПТФЭ. С увеличением дозы пироэлектрические свойства у него исчезают. Отметим, что у исходного ПАН слабо выраженные пироэлектрические свойства, по-видимому, определяются зарядами, захваченными в процессе изготовления пленки, а не ориентационной поляризацией, так как у этого образца, как и у ПТФЭ, p стремится к нулю с ростом поглощенной дозы облучения.

Эффекты, вызываемые γ -облучением в электретной полимерной пленке ПТФЭ, схематично можно изобразить как



Захваченные в приповерхностном слое носители зарядов, например электроны e_s , создают электрическое поле E , которое действует на генерируемые γ -излучением электронно-дырочные пары таким образом, что дыр-

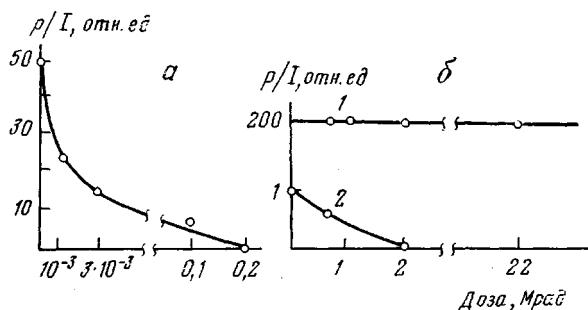
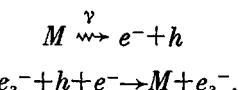


Рис. 3. Изменение пироэлектрического коэффициента в зависимости от поглощенной дозы: а — поляризованный ПТФЭ, б — поляризованный (1) и неполяризованный (2) ПАН

ки h дрейфуют к поверхности и рекомбинируют с захваченными электронами, а электроны движутся в противоположном направлении и захватываются в объеме образца (A). Этот процесс можно выразить схемой



где M — нейтральная молекула. По мере облучения e_s распределяются по объему (B), пока не будет достигнуто их однородное распределение (B), а это, очевидно, и обуславливает исчезновение пироэлектрического сигнала. Приближенно характеристическое время образования гомогенного распределения τ_r можно оценить как

$$\tau_r \simeq \frac{2l\epsilon\epsilon_0}{\mu_{dr}\sigma_n}, \quad (6)$$

где μ_{dr} — дрейфовая подвижность носителей заряда в ПТФЭ. Принимая для μ_{dr} значение $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{сек}^{-1}$, полученное в работе [5], находим, что $\tau_r \approx 0,1$ сек.

Можно предположить, что исчезновение пироэлектрических свойств при γ -облучении, по-видимому, также будет наблюдаться и у остальных неполярных полимеров, так как эти свойства связаны у них с захваченными зарядами, а использование пироэлектрических свойств электретных

полимерных пленок в полях ионизирующего излучения возможно лишь в том случае, если эти свойства обусловлены ориентационной поляризацией дипольных групп.

Институт электрохимии АН СССР
Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ванников, Физика твердого тела, 17, 1784, 1975.
2. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., А18, 2058, 1976.
3. В. С. Лиховидов, В. В. Голованов, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., А20, 71, 1978.
4. С. Э. Вайсберг, Радиационная химия полимеров, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1973, стр. 376.
5. А. П. Тютнев, В. П. Сичкарь, А. В. Ванников, Высокомолек. соед., Б20, 210, 1978.

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛ-(γ -МЕТОКСИПРОПИЛ)МЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Южелевский Ю. А., Тимофеева Н. П., Новикова Г. Е.

Известно, что замена в полидиметилсилоксане метильных групп на этильные [1] или на пропильные [2] соответственно или не влияет на температуру стеклования полимера, или несколько повышает ее. В обоих случаях уменьшается кристаллизуемость полимера, в результате чего улучшается его морозостойкость.

Представляло интерес изучить, как влияет введение атома кислорода в боковую алкильную группу полисилооксана на его свойства при низких температурах.

С этой целью нами были синтезированы диметил-(γ -метоксипропил)-метилполисилооксаны с различным содержанием метил-(γ -метоксипропил)-силооксановых звеньев (I).

Исходный мономер — метил-(γ -метоксипропил)дихлорсилан (II) получен с 43%ным выходом взаимодействием эквимолярных количеств метилаллилового эфира с метилдихлорсиланом при 80—90° в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$; т. кип. соединения I 29,5°/2 тор; d_{4}^{20} 1,0877, n_{D}^{20} 1,4370, MR_D 45,05 (вычислено — 45,04).

Гидролизом мономера II или его согидролизом с диметилдихлорсиланом в щелочной среде с последующей конденсацией продуктов согидролиза получены полидиметил-(γ -метоксипропил)метилсилооксаны, содержащие 100, 75, 50 и 25 мол.% метил-(γ -метоксипропил)силооксановых звеньев. Полимеры с 1,5, 2,5, 4,5, 6 и 8 мол.% звеньев I получены нагреванием полимера с 75 мол.% метил-(γ -метоксипропил)силооксановых звеньев с соответствующим количеством октаметилциклотетрасилооксана при 150° в течение 6 час. в присутствии 0,2 мол.% KOH. Фактическое содержание модифицирующих звеньев в полимерах определялось методом ПМР на спектрометре «ХХ-90» фирмы «Брукнер» при частоте 90 MHz .

Свойства синтезированных полимеров — кинетику кристаллизации, стеклование и фазовые переходы — изучены с помощью дилатометрического метода [3] и ДТА.

В термографических опытах переохлажденные в жидким азоте ампулы с полимером помещали в блок установки ДТА, предварительно термостатированный при температуре —150°, и нагревали со скоростью 1 град/мин. Из полученных термограмм определяли температуру стеклования полимеров T_c , их температурный интервал кристаллизации ΔT_{kp} и плавления ΔT_{pl} .