

3. З. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., А9, 920, 1967.
4. Н. Натакеята, Т. Натакеята, Sen-i Gak kaishi, 30, 78, 1974.
5. В. Г. Каракеевцев, И. А. Козлов, Высокомолек. соед., А16, 1892, 1974.
6. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иогелович, Высокомолек. соед., Б15, 764, 1973.
7. И. Ф. Кайминь, М. Я. Иогелович, Э. П. Раяеве, О. В. Плотников, Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по химии и физике целлюлозы, т. 2. Рига, 1975, стр. 230.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
9. N. Bekkedahl, J. Res. Nat. Bur. Standards, 42, 145, 1949.
10. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., Б9, 138, 1967.
11. Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Высокомолек. соед., А14, 16, 1972.
12. C. Klasen, J. Kubat, Papperstidn., 79, 494, 1976.
13. Р. Г. Жбанков, А. А. Конкин, Г. С. Бычкова, Химич. волокна, 1976, № 5, 44.
14. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
15. С. А. Аржаков, И. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А15, 630, 1973.

УДК 541(64+15)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ТЕРМОДЕПОЛИЯРИЗАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

*Борисова М.Э., Ефремов Г.А., Коиков С.Н.,
Новиков Г.К.*

Метод термодеполяризации может дать дополнительную информацию о природе радиационных изменений, происходящих в полимерных пленках под действием ионизирующих излучений. Сущность метода заключается в следующем. Исходную или предварительно облученную (γ -лучами или пучком электронов высокой энергии) полимерную пленку превращали в электрет, заряжая ее коронным разрядом или пучком электронов средней энергии. Затем электрет помещали между двумя электродами, соединенными с электрометром, и подвергали нагреванию с постоянной скоростью $\beta = dT/dt$. В результате разрядки электрета во внешней цепи регистрировали ток, зависимость которого от времени (температуры) имеет вид кривой с максимумом (или с несколькими максимумами). Анализ полученных результатов позволяет проверить те или иные гипотезы о природе изменений, происходящих в пленках под действием ионизирующих излучений, а также о природе процессов разрядки электретов.

Известно, что после воздействия ионизирующего излучения полимерные пленки в течение длительного времени могут сохранять повышенную электропроводность, очевидно, за счет постепенного освобождения захваченных на ловушках носителей заряда (электронов, дырок), находящихся во всем объеме облученной пленки. Это можно проверить, проводя исследование «динамической электропроводности» облученных образцов: облученную пленку помещают между металлическими электродами, к которым подключен источник постоянного напряжения U и электрометр. Ток проводимости регистрировали при нагревании пленки с постоянной скоростью $\beta = dt/Td$. На основе полученной таким образом зависимости тока проводимости от температуры можно рассчитать удельную проводимость пленки при линейном возрастании температуры как для исходного, так и для облученного образца.

При исследовании токов термодеполяризации напряжение в пленке создается электретным зарядом, который сосредоточен в приповерхностных слоях пленки и состоит из носителей, захваченных на ловушках в процессе получения электрета. Кроме того, в литературе отмечается, что в создании электретного заряда может принимать участие и остаточная поляризация. В связи с этим при интерпретации спектров термодеполя-

ризации необходимо учитывать три возможных механизма разрядки электретов: освобождение из ловушек и движение в электрическом поле электрета самого электретного заряда; релаксацию остаточной поляризации $j_p = -(dP/dt)$; максвеллову релаксацию за счет нейтрализации электретного заряда носителями, обеспечивающими проводимость пленки ($j = \gamma E + \epsilon_0 \epsilon (dE/dt)$ — полный ток разрядки).

Закономерности разрядки электретов оказываются различными в этих трех частных случаях, об этом можно судить на основе сопоставления результатов теоретического анализа, выполненного в работах [1–4].

С целью экспериментальной проверки гипотез о причинах разрядки электретов, обусловливающих форму спектров термодеполяризации, прежде всего необходимо сопоставить спектры термодеполяризации с данными исследования динамической электропроводности. Если спектр термодеполяризации может быть количественно описан на основе положения о максвелловой релаксации, то тогда два других механизма (релаксация остаточной поляризации и освобождение из ловушек электретного заряда) не играют существенной роли в процессе разрядки электрета. Обработка спектров термодеполяризации в этом случае позволяет получить сведения об электропроводности полимерной пленки и ее изменении с ростом температуры.

Ранее было показано [3], что спектр термодеполяризации исходной (необлученной) полимерной пленки действительно в первую очередь обусловлен максвелловой релаксацией за счет электропроводности пленки. При этом было показано также, что форма спектра термодеполяризации в сильной степени зависит от контактных условий на границе пленка — электрод. Наиболее стабильные результаты получали в том случае, когда между электретной пленкой и электродами помещали прокладки из полимерной пленки, обладающей гораздо более высоким удельным сопротивлением, чем исследуемая. Тогда в выражении полного тока при разрядке в исследуемой пленке преобладает ток проводимости, в прокладках — ток смещения. Такая методика исследования токов термодеполяризации была использована и в данной работе.

Процесс разрядки электрета при наличии прокладок может быть рассмотрен на основе модели трехслойного диэлектрика со значениями диэлектрической проницаемости, проводимости и толщины наружных слоев $\epsilon_1, \gamma_1, n_1/2$ и внутреннего слоя $\epsilon_2, \gamma_2, n_2$ с плотностью поверхностного заряда σ на границе раздела внутреннего и наружного слоев и σ_0 на электродах (рис. 1). Уравнения, характеризующие разрядку электрета, могут быть записаны в следующем виде:

$$j = \gamma_1 E_1 + \epsilon_0 \epsilon_1 (dE_1/dt) = \gamma_2 E_2 + \epsilon_0 \epsilon_2 (dE_2/dt); \\ E_1 n_1 + E_2 n_2 = 0; \quad E_1 = \sigma_0 / \epsilon_0 \epsilon_1; \\ d\sigma/dt = \gamma_2 E_1 - \gamma_1 E_2; \quad \sigma = \epsilon_0 (\epsilon_2 E_2 - \epsilon_1 E_1), \text{ где } \epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi/M.$$

Решая эти уравнения, получим:

$$j = \frac{\sigma_0 n_2 (\epsilon_1 \gamma_2 - \epsilon_2 \gamma_1)}{\epsilon_0 (\epsilon_1 n_2 + \epsilon_2 n_1)^2}; \quad \sigma = \sigma_0 \exp \left(- \int_0^t \frac{dt}{\tau} \right)$$

где σ_0 — исходное значение плотности заряда,

$$\tau = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_1 n_2 + \epsilon_2 n_1)}{\gamma_1 n_2 + \gamma_2 n_1} — \text{время релаксации.}$$

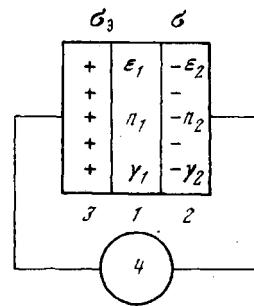


Рис. 1. Схема включения электрета при измерении спектров токов термодеполяризации:

1 — изолирующая прокладка, 2 — электрет, 3 — измерительный электрод, 4 — регистрирующий прибор

Спектр тока термодеполяризации характеризуется, следовательно, выражением

$$j = \frac{n_1 n_2 (\epsilon_1 \gamma_2 - \epsilon_2 \gamma_1)}{\epsilon_0 (\epsilon_1 n_2 + \epsilon_2 n_1)^2} \sigma_0 \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT}{\beta \tau} \right),$$

которое получается при подстановке $dT = \beta dt$.

Поскольку в условиях нашего опыта $\gamma_1 \ll \gamma_2$, то полученное выражение для тока термодеполяризации можно упростить

$$j = \frac{n_2 \epsilon_1 \sigma_0}{(\epsilon_1 n_2 + \epsilon_2 n_1) \tau} \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT}{\beta \tau} \right) = \frac{\sigma_0}{\tau} \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT}{\beta \tau} \right),$$

$$\text{где } \tau = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_1 n_2 + \epsilon_2 n_1)}{n_1 \gamma_2}; \quad \sigma_0 = \frac{n_2 \epsilon_1 \sigma_0}{\epsilon_1 n_2 + \epsilon_2 n_1}.$$

Заряд $(1/S)Q(t)$, проходящий через внешнюю цепь при разрядке от момента t до ∞ , определяется интегрированием

$$\frac{1}{S} Q(t) = \int_t^\infty j(t) dt,$$

поскольку $j(t) = dQ/dt$.

$$\text{Учитывая это, получим для любой температуры } Q = \sigma_0 \cdot \exp \left(- \int_t^\infty \frac{dT}{\beta \tau} \right).$$

Следовательно, $\tau = Q(T)/j(T)$, как указывается и в других работах, посвященных различным интерпретациям метода термодеполяризации. Определив время релаксации τ , можно рассчитать γ_2 . Если рассчитанная таким образом зависимость $\gamma_2 = f(T)$ совпадает с экспериментально полученной путем исследования динамической электропроводности зависимостью $\gamma_2 = f(T)$, то в таком случае доказывается предположение о максвелловской релаксации заряда электрета, а метод термодеполяризации может быть использован для исследования изменений удельной проводимости полимерных пленок после воздействия ионизирующего излучения.

Нами изучены спектры токов термодеполяризации пленок полиэтилентерефталата, подвергнутых предварительному воздействию γ -излучения Со⁶⁰ дозой 1 Мрад при мощности дозы 1 Мрад/час. Пленка с одной стороны была металлизирована алюминием и имела толщину 10 мкм. Поглощенную дозу определяли при помощи триацетатных дозиметров. Зарядку образцов осуществляли в коронном разряде, величину электретной разности потенциалов (заряд σ) определяли методом компенсации. В качестве изолирующих прокладок между электретом и электродами применяли пленку политетрафторэтилена толщиной 6 мкм. Измерение тока осуществляли либо электрометрическим усилителем УБ-6, либо электрометром ЭД-05. Образец помещали в печку, для которой линейное изменение температуры со временем обеспечивалось устройством, состоящим из программатора РУ5-02М и электронного терморегулятора.

Экспериментальные данные представлены на рис. 2. Видно, что вскоре после облучения (через 1 час) форма спектра термодеполяризации существенно отличалась от спектра исходной, необлученной пленки. Основное отличие состояло в том, что разрядка пленки начиналась при более низких температурах. С увеличением времени выдержки пленки при комнатной температуре после облучения происходило постепенное восстановление исходного спектра термодеполяризации, а после прогрева облученной

пленки спектр термодеполяризации восстановливается (рис. 3). Таким образом, изменения в пленке полиэтилентерефталата, происходящие в результате воздействия ионизирующего излучения и регистрируемые методом термодеполяризации, обратимы.

На рис. 4 сопоставлены результаты расчета зависимости $\gamma_2=f(T)$ по приведенным выше формулам, основанным на соотношении $\tau=Q(T)/j(T)$ с экспериментально полученной зависимостью $\lg \gamma=f(1/T)$ в динамическом режиме измерения электропроводности. Видно, что экспериментальная и расчетная зависимости близки, т. е. предположение о максвелловской релаксации заряда подтверждается. В результате облучения пленка приобретает повышенную проводимость в интервале температур от комнатной

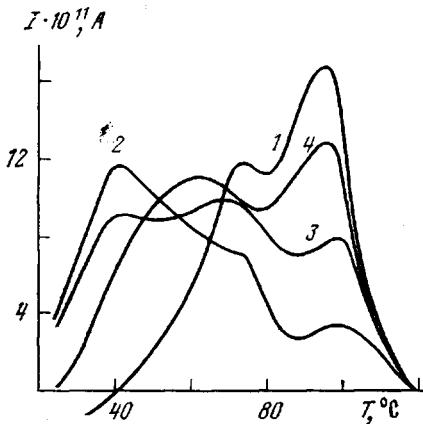


Рис. 2

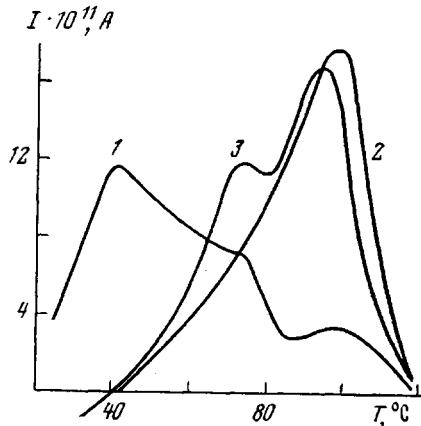


Рис. 3

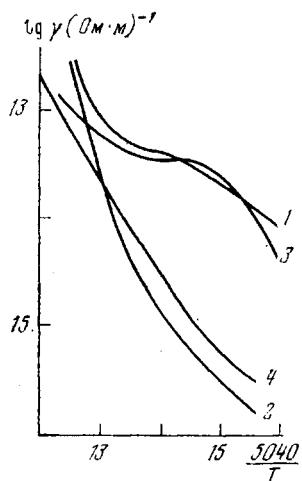


Рис. 4

Рис. 2. Спектры токов термодеполяризации:
1 — для необлученного образца, 2 — через 1 час, 3 —
через 24 часа, 4 — через 130 час., после облучения

Рис. 3. Влияние прогревания на спектр токов
термодеполяризации:

1 — через 1 час после облучения, 2 — после прогрева-
ния при 120° в течение 120 мин., 3 — исходный обра-
зец

Рис. 4. Экспериментально измеренные (1, 2) и
расчетные (3, 4) зависимости $\gamma_2=f(T)$ необлу-
ченных образцов (2, 4) и образцов через 1 час
после облучения (1, 3)

до 80° , причем энергия активации $E=0,33 \text{ эв}$ для этого участка оказывается значительно меньше энергии активации $E=0,81 \text{ эв}$ для отожженной пленки ПЭТФ. Очевидно, этот участок зависимости обусловлен носителями, освобождающимися из ловушек с глубиной залегания $\sim 0,33 \text{ эв}$. Выше 80° все ловушки такого типа оказываются опустошенными, а значения удельной проводимости облученной и исходной пленки совпадают.

Таким образом, изменение спектров термодеполяризации в результате облучения связано с обратимым изменением удельной электропроводности образцов. Разрядка электретов, изготовленных как из исходной, так и из облученной пленки, происходит по механизму максвелловой релаксации.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
6 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Губкин, Труды МИЭМ, 1972, вып. 27, 6.
2. М. Э. Борисова, С. Н. Койков, С. Ф. Морозов, Сб. Физика диэлектриков и перспективы ее развития, Материалы Всесоюзной конференции, т. 2, Ленинград, ЛПИ им. М. И. Калинина, 1973, стр. 123.
3. М. Э. Борисова, С. Н. Койков, В. А. Парибок, В. А. Фомин, Высокомолек. соед., Б17, 488, 1975.
4. Г. А. Лущейкин, Полимерные электреты, «Химия», 1976, стр. 161.

УДК 541.64:536.7:539.2

СТРУКТУРА НОВОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАПРОАМИД — СВИНЕЦ

*Гойхман А. Ш., Мацубора Н. П., Онда О. Ф.,
Соломко В. П.*

В последнее время достигнуты значительные успехи в изучении полимеров, наполненных высокодисперсными металлами [1]. В ряде случаев в таких системах было обнаружено хемосорбционное взаимодействие между поверхностью металла и макромолекулами с образованием координационных соединений на границе раздела фаз [2, 3]. При этом речь всегда шла о взаимодействии на поверхности раздела и предполагалось, что при образовании указанных систем не происходит возникновения новой фазы в объеме. Однако недавно нами [4] впервые было показано, что такая новая фаза, кристаллизующаяся в своей особой решетке, отличающейся от решетки исходного полимера, возникает в системе поликапроамид — свинец. Существование этой фазы было доказано методом рентгенофазового анализа, однако поскольку исследование проводилось на неориентированных препаратах, то детальный структурный анализ не мог быть осуществлен. В настоящей работе проведено исследование структуры этой новой фазы на препаратах с одноосной текстурой.

Образцы металлонаполненного полимера получали методом термического разложения формиата свинца в расплаве поликапроамида с последующей дополнительной полимеризацией. Режим разложения формиата: 260°, 3,5 часа. После переплавления образец в виде полоски подвергали термовытяжке при 140° до степени растяжения ~300%. Использовали формиат свинца квалификации ч.д.а. и промышленный поликапроамид с $M \sim 17 \cdot 10^3$.

Съемки рентгенограмм проводили в камерах с плоской и цилиндрической кассетами (РКВ-86) при различных положениях оси образца относительно оси первично-го пучка. Для более точного определения положения рефлексов производили повторные съемки с переустановкой образца и дифрактометрические записи интенсивности вдоль экватора и меридиана рентгенограмм (дифрактометр УРС-50 ИМ). Действительный радиус камеры определяли каждый раз по положению интерференции (111) свинца, которая играла роль своеобразного «внутреннего эталона». Излучение во всех случаях $\text{Cu}K_{\alpha}$, Ni-фильтр.