

4. Hultsch K. Kunststoffe, 1963, B. 53, № 3, S. 166.
 5. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Наумова Ф. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 363.
 6. Freeman J. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 6257.

Московский авиационный
технологический институт
им. К. Э. Циолковского

Поступила в редакцию
11.XII.1980

УДК 541.64 : 547.2

О РЕЛАКСАЦИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Зиятдинов Ш.Г., Бубман С.З., Разумовская И.В.

При приложении постоянного электрического поля E в полимерных диэлектриках величина тока, протекающего в образце, со временем выдержки под напряжением V уменьшается до некоторого постоянного значения, называемого сквозным или остаточным током I_0 . Вопросы, касающиеся механизма такой релаксации электрического тока в постоянном поле, остаются все еще неясными. Обычно [1–3], если под действием поля в полимере не происходят необратимые явления, то уменьшение тока (тока зарядки I_0) со временем объясняется релаксационными поляризационными процессами той или иной природы. Эти процессы характеризуются электрической поляризацией P и э.д.с. поляризации ξ , направленной противоположно внешнему электрическому полю. При таком подходе ток зарядки представляется суммой тока проводимости $I_{\text{пп}} = S\gamma E_b$ и поляризационного тока $I_p = \frac{S}{L} \frac{dP}{dt}$, связанного с ус-

тановлением поляризованного состояния. Здесь γ – истинная электропроводность диэлектрика [1], характеризующая движение низкомолекулярных электрических зарядов, S – площадь электрода, L – толщина диэлектрика, E_b – поле внутри диэлектрика, отличное от внешнего поля с напряженностью V/L на величину ξ/L .

При выключении внешнего поля и закорачивании электродов через измерительный прибор по цепи потечет ток разрядки I_r , связанный лишь с разрушением электрической поляризации и равный по величине поляризационному току [4]

$$I_r = \frac{S}{L} \frac{dP}{dt}$$

Часто наблюдают [1, 5], что переменная составляющая тока зарядки и ток разрядки симметричны или же разность токов зарядки и разрядки – постоянная величина, равная остаточному току. Это значит, что переменная составляющая тока зарядки определяется лишь процессом установления поляризации, что возможно лишь при условии $\xi \ll V$ и, как следствие, независимости тока проводимости от времени.

В то же время многие авторы отмечают, что при малых V э.д.с. поляризации релаксационной природы ξ после установления всевозможных видов поляризации может быть порядка напряжения внешнего источника [1, 3, 6].

Цель настоящей работы – выявление возможного вклада сквозных токов проводимости в процесс релаксации тока в диэлектриках.

Исследования были проведены на фторсодержащем каучуке СКФ-26, представляющем собой аморфный статистический сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом ($T_c = -20^\circ$). Вулканизация проведена облучением дозой 20 Мрад γ -источником ^{60}Co . Диэлектрические измерения проведены при помощи моста Р-571 на

частоте 10³ Гц. Термоэлектрет при измерениях методом термостимулированной деполяризации получен поляризацией образца при комнатной температуре под напряжением 1 кВ в течение 30 мин. После охлаждения до температуры -60° внешнее поле снималось. Термограмму записывали с помощью электрометра YI-2 при нагревании со скоростью 3 град/мин. Токи зарядки при напряжении 600 В и токи разрядки при фиксированных температурах снимались также электрометром YI-2. Внешнее напряжение задавалось источником постоянного напряжения BC-22. При измерениях использовали прижимные стальные электроды, между которыми помещали исследуемый образец в виде пленки толщиной 1 мм.

Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (1), диэлектрической проницаемости ϵ' (2) и тока термостимулированной деполяризации I (3) для вулканизованного фторкаучука СКФ-26

Рис. 2. Временные зависимости токов зарядки (1', 2', 3', 6), разрядки (3', 4', 4) и их разности (5) при температуре -16° (1), -27° (2), 0° (3-5), 18° (6)

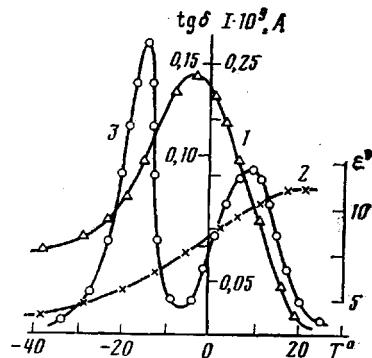


Рис. 1

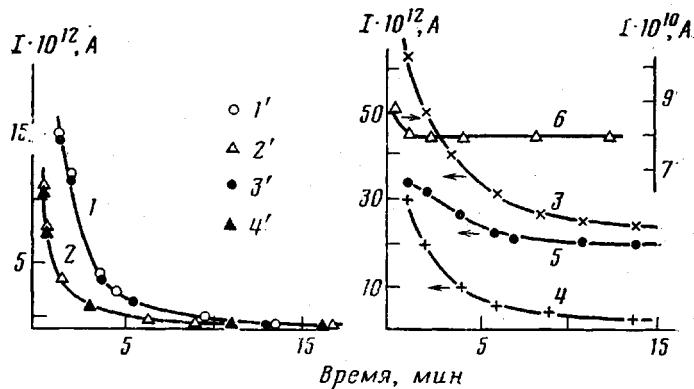


Рис. 2

На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 1, кривая 1) и диэлектрической проницаемости ϵ' (кривая 2) наблюдали один релаксационный переход в области стеклования (α -процесс). Относительно высокие значения диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' свидетельствуют о значительной величине э.д.с. поляризации ξ , возникающей в фторкаучуке под действием приложенного электрического поля.

На термограмме образца (рис. 1, кривая 3) наблюдали два релаксационных процесса: низкотемпературный α -процесс и высокотемпературный ρ -процесс, связанный с релаксацией объемных низкомолекулярных зарядов.

На рис. 2 представлены временные зависимости токов зарядки и разрядки и их разности, полученные при различных температурах. На токе зарядки при температуре -16° (в области проявления α -процесса) в пределах времени эксперимента остаточный ток не заметен. Токи в об разце при этой температуре исключительно поляризационной природы,

так как ток зарядки и ток разрядки симметричны и их разность равна нулю (кривая 1). Подобные зависимости наблюдали и при более низких температурах (кривая 2).

Переменная составляющая тока зарядки и ток разрядки в области проявления ρ -процесса несимметричны, кроме того, на токе зарядки наблюдали остаточный ток (рис. 2, кривые 3, 4). Зависящая от времени разность токов зарядки и разрядки (кривая 5) свидетельствует о наличии временной составляющей тока проводимости. Причиной такой зависимости тока проводимости может быть изменяющаяся со временем напряженность поля внутри образца за счет его поляризации. Дальнейшее повышение температуры приводит к столь быстрому установлению поляризационных процессов, что практически не удается наблюдать процесс установления тока проводимости (кривая 6).

В заключение следует отметить, что при более высоких температурах начинаются необратимые для полимера процессы [7] и попытки сопоставления токов зарядки и разрядки теряют смысл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин Б. И. Электрические свойства полимеров. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1977, с. 40.
2. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.-Л.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1949, с. 295.
3. Сажин Б. И., Шуваев В. П., Скурихина В. С. Высокомолек. соед. А., 1970, т. 12, № 12, с. 2728.
4. Губкин А. Н. Электреты. М.: Наука, 1978, с. 91.
5. Штраус В. Д. Механика полимеров, 1976, № 3, с. 507.
6. Шуваев В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1058.
7. Зиятдинов Ш. Г., Бубман С. З., Разумовская И. В. В кн.: Модификация свойств сформованных пластмассовых изделий: Материалы семинара. М.: Московский дом научно-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1980, с. 160.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
15.XII.1980

УДК 541.64 : 547.39 : 542.952

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ АММОНИЯ — МОЧЕВИНА

Лопырев В. А., Вакульская Т. И., Байгородина Е. Н.,
Шаглаева Н. С., Рахматуллина Т. Н.

Ранее мы сообщали о полимеризации акриловых мономеров под действием окислительно-восстановительной инициирующей системы персульфат аммония — мочевина [1]. Так как механизм инициирования не изучен, цель настоящей работы — установление природы радикалов, инициирующих полимеризацию, и их строения с помощью анализа концевых групп в полимере и спектроскопии ЭПР.

Как известно, характер и количество концевых групп в полимере дают ценную информацию, на основе которой с высокой степенью достоверности можно установить природу инициирующих радикалов. В настоящей работе использован наиболее простой и удобный метод изучения концевых групп — метод красителей [2]. Из-за высокой реакционной способности инициирующих радикалов регистрация их методом ЭПР непосредственно в процессе полимеризации не представляется возможной, поэтому нами использована техника спинового захвата в присутст-