

/моль. Температурные границы перехода в ПТФЭ очерчены четче, чем границы переходов на соответствующих зависимостях  $M_2$  или  $\Delta B$  для СП. Можно полагать, что различия между литературными данными о молекулярной подвижности в ПТФЭ и полученными результатами для волокон СП можно объяснить влиянием дефектов в структуре ПТФЭ, обусловленными присутствием в составе СП фрагментов гексафторпропилена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов А. М., Кольцов А. И., Улина В. В. Применение метода ядерного магнитного резонанса в изучении ориентированных полимеров. М.: НИИТЭХим, 1979, 28 с.
2. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах, М.: Химия, 1966. 339 с.
3. Слоним И. Я. Успехи химии, 1962, т. 31, вып. 5, с. 609.
4. McBrierty V. J. Polymer, 1974, v. 15, № 8, p. 503.
5. McCall D. W., Douglass D. C., Falcone D. R. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 4, p. 998.
6. Поздняков В. М., Дорогина Т. С., Жук В. А., Улитин О. Н., Перепелкин К. Е. Химич. волокна, 1977, № 2, с. 65.
7. Дорогина Т. С., Сорокин Е. Я., Перепелкин К. Е., Поздняков В. М., Жук В. А. Волокна на основе фторсодержащих полимеров. М.: НИИТЭХим, 1980, 20 с.
8. Фторуглеродные пластики: Каталог-справочник. Черкассы: НИИТЭХим, 1978, 80 с.
9. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, 230 с.
10. McBrierty V. J., McCall D. W., Douglass D. C., Falcone D. R. J. Chem Phys., 1970, v. 52, № 2, p. 512.
11. Wilson C. W. J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 172, p. 403.
12. Wilson C. W. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 163, p. 16.
13. Варшавский В. Я. В кн.: Карбоцепные синтетические волокна. М.: Химия, 1973, с. 447.
14. Москалев В. В., Петров М. П., Касперович В. С., Жирнова Е. В. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969, вып. 3, с. 30.
15. McCall D. W., Slichter W. P. J. Polymer Sci., 1957, v. 26, № 113, p. 171.
16. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 286 с.
17. Уо Дж., Федин Э. И. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 8, с. 2233.
18. Кольцов А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1966. 21 с.
19. Smith J. A. Disc. Faraday Soc., 1955, v. 286, № 19, p. 207.
20. Nishioka A., Komatsu H. J. Phys. Soc. Japan, 1957, v. 12, № 3, p. 283.
21. Слихтер С. В кн.: Физика полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 171.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
2.X.1980

УДК 541.64:621.3.018.44

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В ПОЛИМЕРАХ ПО СКОРОСТИ СПАДА ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА

Шуваев В. П., Сажин Б. И.

Подвижность ионов  $\chi$  является важнейшей характеристикой, определяющей многие закономерности и механизм электропроводности и других электрофизических свойств полимерных диэлектриков. Поэтому в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные поиски методов определения подвижности ионов в этих материалах. Наибольшее распространение [1–5] за рубежом получил способ определения  $\chi$  ионов по начальной скорости спада заряда, нанесенного на поверхность плоского образца, как правило, полимерной пленки, например в коронном разряде. Вывод

соотношения

$$\frac{dV}{d\tau} = -\frac{1}{2} \kappa E_0^2, \quad (1)$$

описывающего уменьшение со временем  $\tau$  электростатического потенциала  $V$ , основан на представлении об инжекции нанесенного на поверхность заряда в объем образца под действием поля поверхностного заряда. Здесь  $E_0 = V_0/L$  соответствует  $\tau \rightarrow 0$  ( $L$  – толщина образца). Определив из экспериментальных данных величину  $dV/d\tau$ , рассчитывают значение  $\kappa$  по (1). Этим методом (поверхностный заряд наносится коронным разрядом в воздухе) были определены значения  $\kappa$  в ПЭ высокого давления [1, 2, 4], ПС, ПММА и других полимерах [3]. При этом предполагается [3], что заряженными частицами являются ионы  $O_2^-$ .

В работах [2, 4] была обнаружена зависимость  $\kappa$  от  $E_0$  при полях выше  $10^7$  В/м. Нами [6, 7] методом нестационарных ионных инжекционных токов были определены значения подвижности различного типа ионов для многих полимеров, в том числе для ПЭ и ПС. Результаты определения  $\kappa$  этим методом оказались на порядок меньшими, чем значения  $\kappa$ , полученные в работах [1–3].

Предложенный в работах [1–3] инжекционный механизм релаксации поверхностного заряда, по-видимому, является чрезмерно упрощенным и не учитывает ряд других сопутствующих процессов: рекомбинацию [8], рассасывание заряда по поверхности вследствие неоднородности распределения его плотности [9], вторичную поляризацию образца. В работах [10, 11] было установлено, что под действием внешнего электростатического поля в полимерном диэлектрике возникает высоковольтная поляризация  $P$ , поле которой направлено противоположно  $E_0$  внешнего источника. Попытаемся учесть влияние  $P$  на кинетику изменения электростатического потенциала поверхностного заряда.

Если даже допустить отсутствие инжекции поверхностного заряда в объем образца, то и в этом случае из-за возникновения  $P$  должно наблюдаться убывание со временем электростатического потенциала, т. е.

$$V(\tau) = V_0 - P(\tau) \quad (2)$$

Используя для  $P(\tau)$  выражение [10]

$$P(\tau) = V_0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\tau}{\tau_p} \right) \right],$$

где  $\tau_p$  – время релаксации процесса установления высоковольтной поляризации, получим вместо (2)

$$V(\tau) = V_0 \exp \left( -\frac{\tau}{\tau_p} \right)$$

Для случая  $\tau \ll \tau_p$

$$V(\tau) \approx V_0 \left( 1 - \frac{\tau}{\tau_p} \right) \quad (3)$$

В работе [10] показано, что по крайней мере для слабополярных полимерных диэлектриков высоковольтная поляризация обусловлена миграцией ионов и накоплением их в приэлектродных (приповерхностных) слоях образца и для  $\tau_p$  предложено выражение

$$\tau_p \approx \frac{L^2}{4\kappa V_0}$$

Тогда вместо (3) можно написать

$$V(\tau) = V_0 \left( 1 - \frac{4\kappa V_0}{I^2} \tau \right)$$

или

$$\frac{dV}{d\tau} = -4\kappa E_0^2 \quad (4)$$

Это соотношение по своему виду совершенно аналогично выражению (1), но отличается от него численным коэффициентом. Ниже приведены значения подвижности ионов  $O_2^-$ , рассчитанные по соотношениям (1) и (4) с использованием экспериментальных данных работ [2, 3] по кинетике спада поверхностного заряда, а также значения  $\kappa$  ионов  $NO_3^-$ , измеренные в работах [6, 7] методом переходных инжекционных токов, для ПЭ и ПС при 300 К и  $E_0 = 8 \cdot 10^7$  В/м. Величина  $\kappa \cdot 10^{16}$  м<sup>2</sup>/В·с для ПЭ составляет 7, 1,7 и 1,5, для ПС – 12, 3 и 5, по формуле (1), (4) и по работам [6, 7] соответственно.

Результаты сопоставления значений  $\kappa$  свидетельствуют, скорее, в пользу выражения (4), чем (1), если, конечно, не учитывать различия в типе ионов. В общем случае, по-видимому, имеет место суперпозиция двух очевидных процессов. Оценка вклада каждого из них в скорость спада поверхностного заряда требует проведения специальных исследований, в частности определения  $P$  и величины объемного инжектированного заряда. Наблюдаемая экспериментально более сильная, чем следует из (1) и (4), зависимость  $dV/d\tau$ , а следовательно, и  $\kappa$  от  $E_0$  может быть связана с процессом рекомбинации [8] поверхностного заряда, скорость которого определяется значением  $E_0$ , а также с ростом неоднородности распределения заряда по поверхности образца при его увеличении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wintle H. J. Japan J. Appl. Phys., 1971, v. 10, № 5, p. 659.
2. Reiser A., Lock M., Knight I. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, № 8, p. 2168.
3. Takada T., Yumoto M., Sakai T., Tokiyama Y. Trans. Inst. Elec. Engrs Japan A, 1974, v. 94, № 1, p. 32.
4. Perlman M. M., Sonnonstine T. J., Pierre I. A. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 9, p. 3975.
5. Mizutani T., Ieda M. J. Electrostatics, 1977, v. 3, № 1–3, p. 187.
6. Сажин Б. И., Шубаев В. П., Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 11, с. 2393.
7. Моргунов Н. Н., Скурихина В. С., Сажин Б. И., Шубаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1382.
8. Mazur K. Acta phys. polon. A, 1976, v. 50, № 1, p. 11.
9. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976, с. 84.
10. Шубаев В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1058.
11. Dehoust O., Handle J. Kolloid-Z., 1967, B. 219, № 2, S. 106.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
26.XI.1980