

Если теперь сравнивать значения U , то видна тенденция возрастания $U: U$ (ДГЭР – МДДА) $< U$ (ДГЭР – ДАДФС) $< U$ (ДГЭДФП – алифатические амины).

Таким образом, величина σ_b существенно зависит от молекулярной природы исходных компонентов. При этом в стеклообразном состоянии внутримолекулярные движения различного характера и межмолекулярные взаимодействия перекрывают влияние топологии сетки σ_b .

ЛИТЕРАТУРА

1. Тополкараев В. А., Кнунянц М. И., Берлин А. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Механика композитных материалов, 1981, № 2, с. 195.
2. Тополкараев В. А., Павлова А. К., Старцев В. М., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н., Огарев В. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 299.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
4. Bell J. P. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 7, p. 1901.
5. Gordon J. L. In: Adhesion and adhesives / Ed. by Petrick R. L. N. Y.: Marcel Dekker, 1967, v. 1, p. 269.
6. Kaelble D. H. In: Epoxy Resins / Ed. by May C. A., Tanaka J. N. Y.: Marcel Dekker, 1973, p. 327.
7. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
8. Schonhorn H., Sharpe L. H. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 9, p. 3087.
9. Wegman R. F., O'Brien E. L. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 2, p. 291.
10. Потапов В. В., Нечеволодова Е. М., Прут Э. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 585.
11. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
12. Артеменко С. А., Прут Э. В., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 5, с. 1139.
13. Ishai O. Polymer Engng and Sci., 1969, v. 9, № 2, p. 134.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.V.1983

УДК 541(15+64)

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Борисова М.Э., Койков С.Н., Скорняков Ю.А.,
Зиневич А.В.

Прогресс в области атомной и космической техники расширил круг проблем, связанных с применением полимерных пленок. Влияние ионизирующих излучений на электрические и электретные свойства полимерных пленок представляет интерес в связи с применением их в качестве электрической изоляции оборудования, электретных мембран, различных устройств (датчиков, дозиметров и др.) при работе в зоне повышенной радиации. Эти исследования имеют значение для оценки роли проводимости полимеров в процессе релаксации объемных зарядов, накапливающихся в диэлектрике под действием различных факторов (в электрическом поле, в газовом разряде и др.).

В настоящей работе исследовали влияние различных доз γ -излучения с энергией γ -квантов 1,4 МэВ и электронного облучения с энергией электронов 900 кэВ на температурные зависимости проводимости и скорость релаксации электретного заряда в пленках ПЭТФ и полиимида ПМ-1.

Электретное состояние в исходных и облученных пленках создавали путем обработки их в коронном разряде. Скорость релаксации электретного заряда при постоянной температуре оценивали по зависимости компенсирующей разности потенциалов U_k от времени хранения пленки в комнатных условиях. Величину U_k

измеряли методом компенсации с вибрирующим электродом. Процесс релаксации заряда изучали также и путем измерения токов термостимулированной десолюризации (ТСД). При измерении проводимости на образцы подавали постоянное напряжение 100 В. Токи проводимости пленок и токи ТСД изготовленных из пленок электретов и температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ измеряли при изменении температуры с постоянной скоростью $\beta = \frac{dT}{dt} = 1$ град/мин при плотном контакте электрета с электродами и при наличии изолирующих прокладок между ними.

Зарядку облученных пленок в коронном разряде и измерение спектров ТСД, зависимостей $U_e=f(t)$ и $\tau=f(T)$ проводили через 1 ч после облучения¹.

Зависимость $\lg U_e=f(t)$ электретов, изготовленных из необлученной пленки ПЭТФ, изображается ломаной линией, состоящей из двух прямолинейных участков, а у электретов из пленки ПЭТФ, подвергнутой дейст-

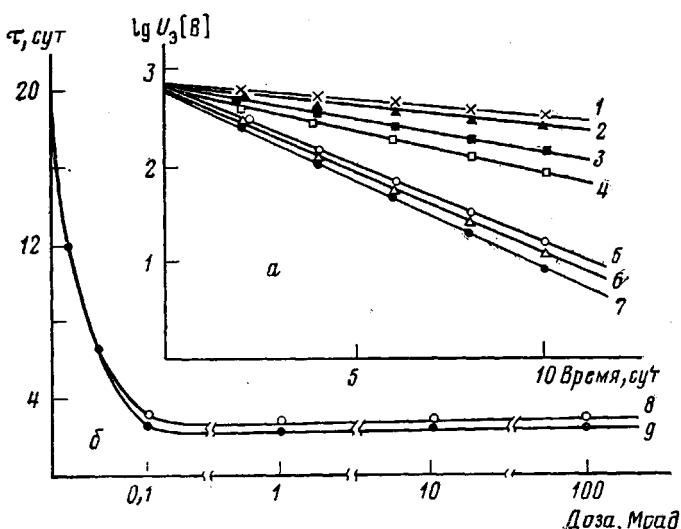


Рис. 1. Зависимости $U_e=f(t)$ (а) и $\tau=f(D)$ (б) пленок ПЭТФ исходной (1) и облученных электронным пучком (1-5, 8) или γ -квантами (6, 7, 9) дозой 0,01 (2), 0,05 (3), 0,075 (4), 0,1 (5, 6) и 100 Мрад (7)

вию ионизирующих излучений, прямыми линиями. Таким образом, зависимость электретной разности потенциалов от времени определяется одной или двумя экспонентами $U_{0i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$. Значения времен релаксации τ_i , определенные из наклона отрезков прямых $\lg U_e=f(t)$, уменьшаются с увеличением поглощенной дозы излучения D . Наблюдаемая зависимость $\tau_i=f(D)$ показывает, что время релаксации электретного заряда в пленке ПЭТФ резко уменьшается при увеличении дозы до 0,1 Мрад; при дальнейшем увеличении дозы до 100 Мрад величина τ_i остается практически постоянной (рис. 1). Характер кривой $\tau_i=f(D)$ не зависит от вида ионизирующего излучения: кривые $\tau_i=f(D)$, полученные для пленок, подвергнутых действию γ - и электронного излучения, практически совпадают (рис. 1, б, кривые 1, 2).

Спектры токов ТСД электретов из необлученных и облученных пленок ПЭТФ представлены на рис. 2. На кривой тока ТСД необлученной пленки (рис. 2, кривая 1) наблюдается основной максимум при 100° и менее выраженный при 70° . С увеличением поглощенной дозы до 0,1 Мрад происходит смещение кривой ТСД в область более низких температур.

¹ В получении экспериментальных данных принимал участие Г. К. Новиков.

Так, у электретов, изготовленных из пленок, облученных дозой 0,05 Мрад, оба максимума становятся соизмеримы, а для пленок, облученных дозой 0,075 и 0,1 Мрад, низкотемпературный максимум увеличивается и наблюдается при 60 и 40° соответственно. Следовательно, при увеличении дозы ионизирующих излучений до 0,1 Мрад область релаксации заряда смещается в область более низких температур, что свидетельствует об увеличении скорости релаксации заряда. При дальнейшем увеличении дозы от 0,1 до 100 Мрад характер кривых токов ТСД практически не меняется. Спектры токов ТСД электретов из пленок ПЭТФ, облученных одинаково

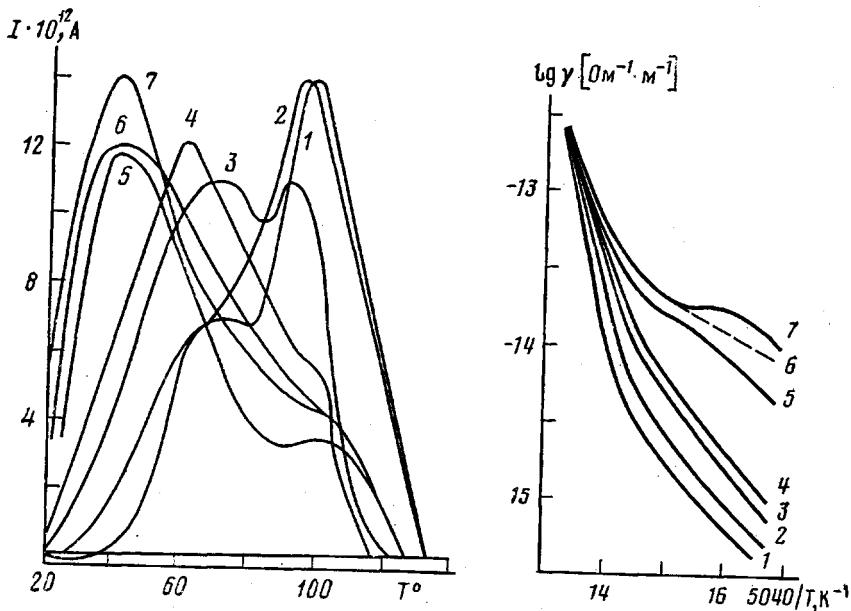


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Спектры токов термостимулированной деполяризации исходной и облученной электронным пучком (2–5) или γ -квантами (6, 7) пленки ПЭТФ дозой 0,01 (2), 0,05 (3), 0,075 (4), 0,1 (5, 6) и 100 Мрад (7)

Рис. 3. Зависимости $\gamma=f(T)$ для исходной (1) и облученной (2–7) пленок ПЭТФ (дозами 0,01 (2), 0,05 (3), 0,075 (4), 0,1 (5, 6) и 100 Мрад (7))

выми дозами γ -излучения или электронным пучком подобны (рис. 2, кривые 5, 6).

Для оценки роли проводимости в процессе релаксации электретного заряда исследовали температурные зависимости проводимости исходных и облученных пленок ПЭТФ. При увеличении поглощенной дозы излучения от 0,01 до 0,1 Мрад наблюдается возрастание наведенной проводимости, особенно в области низких температур. В интервале 0,1–100 Мрад зависимость $\gamma=f(T)$ претерпевает незначительные изменения. Вид излучения не оказывает влияния на характер кривой $\gamma=f(T)$ (рис. 3, кривые 5, 6).

Итак, с увеличением дозы излучения от 0,01 до 0,1 Мрад возрастает скорость релаксации электретного заряда в условиях хранения электрета при постоянной температуре и при изменении ее с постоянной скоростью. При этом наблюдается и возрастание проводимости пленок. При дальнейшем увеличении дозы от 0,1 до 100 Мрад все исследуемые зависимости меняются незначительно. Вид ионизирующего излучения не оказывает заметного влияния на характер изменения проводимости пленки ПЭТФ и скорость релаксации зарядов в изготовленных из этих пленок электретов.

Для полиимидной пленки ПМ-1 сопоставляли результаты измерений температурных зависимостей проводимости и спектров токов ТСД исход-

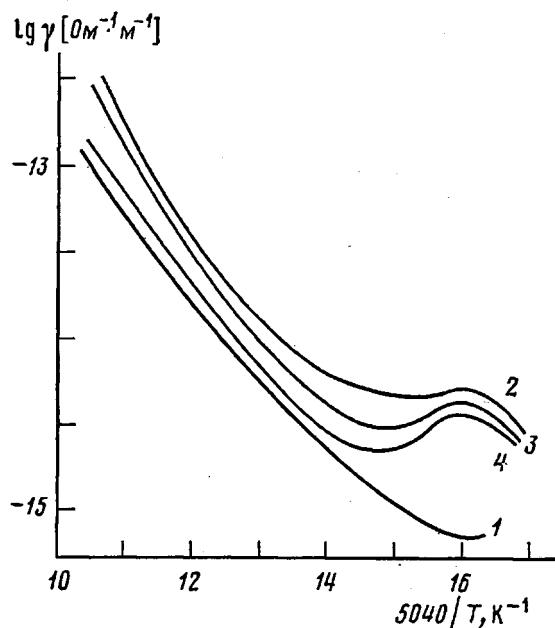


Рис. 4. Зависимости $\gamma=f(T)$ для исходной (1) и облученной дозой 100 Мрад пленки ПМ-1 спустя 1 (2), 24 ч (3) и 5 сут (4) после облучения

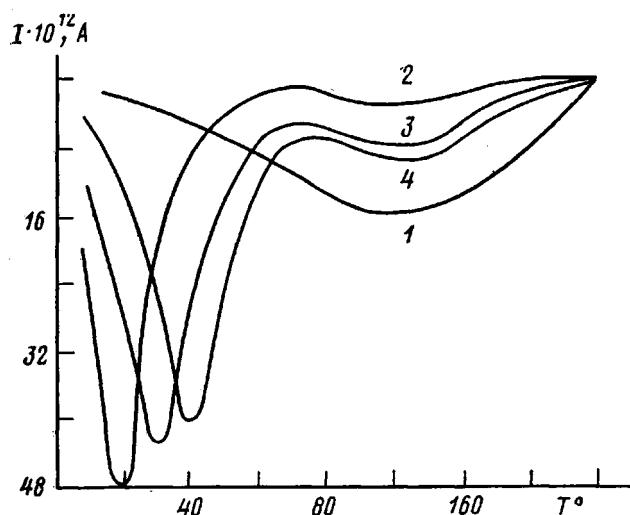


Рис. 5. Спектры токов термостимулированной деполяризации исходной (1) и облученной дозой 100 Мрад пленки ПМ-1 спустя 1 (2), 24 ч (3) и 5 сут (4) после облучения

ных и облученных дозой 100 Мрад образцов пленки через 1, 24 ч и 5 сут выдержки облученных образцов в комнатных условиях. Радиационные изменения электретных и электрических свойств полимицдной пленки носят обратимый характер. При выдержке облученных образцов в комнатных условиях величины их проводимости уменьшаются, при этом изменяются и кривые токов ТСД. При увеличении времени выдержки образцов из пленки ПЭТФ в комнатных условиях величина проводимости уменьшается, и через 5 сут значение проводимости при температуре выше 80° для облученных и необлученных образцов близки (рис. 4). Спектры

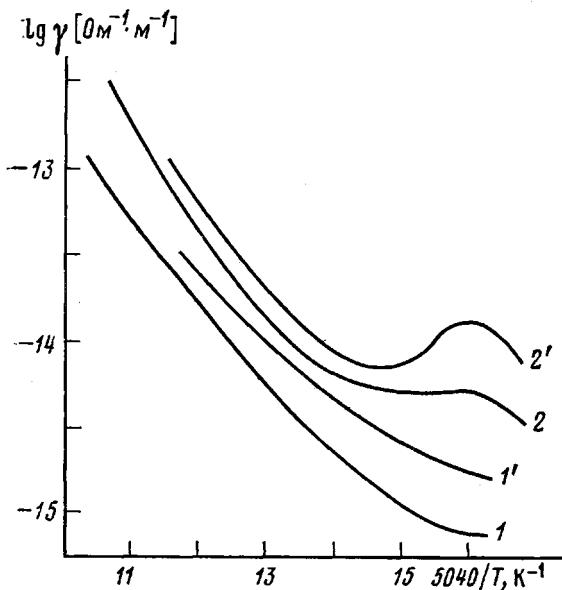


Рис. 6. Экспериментально измеренные (1, 2) и рассчитанные (1', 2') зависимости $\gamma=f(T)$ исходной (1, 1') и облученной дозой 100 Мрад пленки ПМ-1 спустя 1 ч после облучения (2, 2')

токов ТСД короноэлектретов из пленки ПМ-1 приведены на рис. 5. Релаксация заряда в облученных пленках ПМ-1 происходит в области более низких температур, чем в исходном необлученном образце. С увеличением времени выдержки облученных образцов в комнатных условиях спектры ТСД изменяются: низкотемпературный максимум смещается в область более высоких температур, вновь появляется и возрастает максимум при 100° .

Таким образом, наблюдается корреляция зависимостей $\gamma=f(T)$ и токов ТСД. Это свидетельствует о том, что релаксация электретного состояния обусловлена проводимостью пленок. Для количественной оценки роли проводимости в процессе релаксации заряда были рассчитаны зависимости $\gamma=f(T)$ из кривых токов ТСД исходных и облученных пленок. Время релаксации заряда определяется соотношением $\tau=Q(t)/I(t)$ ($Q(t)=Q(T)=$

$$=\frac{1}{\beta} \int_t^{\infty} I(t) dt - \text{заряд, оставшийся в электрете к моменту времени } t,$$

величину $Q(t)$ рассчитывали по площади, ограниченной кривой токов ТСД. Направление тока ТСД соответствует релаксации заряда через приповерхностный слой диэлектрика [1]. Следовательно, по значению τ может быть определена и рассчитана зависимость $\gamma(T)=\epsilon\epsilon_0/\tau(T)$. Характер расчетных и экспериментальных зависимостей $\gamma=f(T)$ для исходных и облученных пленок ПМ-1 одинаков (рис. 6). Незначительное расхождение между расчетной и экспериментальной зависимостью обусловлено повышенным значением проводимости приповерхностного слоя пленки по сравнению с толщей диэлектрика [2], так как разрядка электрета при плотном контакте происходит через приповерхностные слои пленки. Следовательно, можно утверждать, что релаксация электретного заряда у исходных и облученных пленок ПМ-1 происходит за счет собственной проводимости пленки.

Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры исходной необлученной пленки ПМ-1 характеризуется слабо выраженным релаксационным максимумом при 140° .

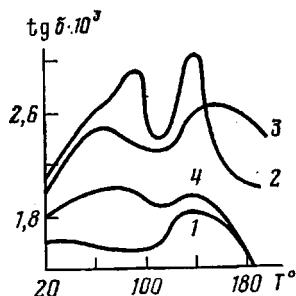


Рис. 7. Зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ исходной (1) и облученной дозой 100 Мрад пленки ПМ-1 спустя 1 (2), 24 ч (3) и 5 сут (4) после облучения

того, что релаксация электретного заряда в исходной и облученной пленке обусловлена не процессами релаксации остаточной поляризации [3], а собственной проводимостью пленки.

Таким образом, облучение пленок ПМ-1 электронами с энергией 900 кэВ дозой 100 Мрад приводит к изменению температурных зависимостей проводимости, тангенса диэлектрических потерь, спектров токов ТСД; эти радиационные изменения носят обратимый характер и практически исчезают через 40 сут после облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисова М. Э., Койков С. Н. Физика диэлектриков: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979, с. 214.
2. Борисова М. Э., Койков С. Н., Парубок В. А., Фомин В. А. Высокомолек. соед. Б., 1975, т. 17, № 6, с. 488.
3. Губкин А. Н. Электреты. Электретный эффект в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1978.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
1.VI.1983

УДК 541(64+183)

АНОМАЛИИ СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ, ГРАНИЧАЩИХ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

*Ремизов Н. А., Чалых А. Е., Попов В. Я.,
Лаврентьев В. В.*

Интерес исследователей к методу спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [1] может быть объяснен возможным его применением к изучению свойств полимеров на границе раздела фаз [2], процессов диффузии [3, 4] и величин парциальной сорбируемости компонентов смеси [5]. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по сорбции и диффузии в полимерах относится в основном к свободным образцам. В работе [6] было показано, что массообменные процессы в системе полимер — непроницаемая стенка имеют свои особенности. Так, если десорбция вещества из полиме-