

СПИН-ЗОНДОВАЯ ДИАГНОСТИКА ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

*Керимов М. К., Сулейманов Б. А., Мансимов С. А.,
Гезалов Х. Б.*

Обнаружено увеличение константы сверхтонкого расщепления A_0 в спектрах ЭПР спинового зонда ТЕМПО, введенного в ПЭ-пленки при воздействии на них сильного электрического поля $1 \cdot 10^6$ В/см. Показано, что увеличение A_0 связано с образованием в полимере локальных электрических полей, величина которых, найденная по смещению A_0 , достигает $3 \cdot 10^7$ В/см. На основании полученных результатов предложено использование метода спинового зонда для исследования объемных зарядов и связанных с ними локальных электрических полей в полимерных диэлектриках.

Развитые в последние годы методы зондирования объемного заряда, такие как акустический [1, 2] или внедренного радиоактивного препарата [3], позволяют с достаточной точностью определять пространственное распределение заряда и величины создаваемых ими локальных электрических полей. Однако указанные методы, ввиду их невысокой разрешающей способности обладают также общим недостатком, заключающимся в необходимости использования массивных образцов, а применяемые в них технические приемы могут искажать истинную картину объемного распределения поля.

В связи с этим для исследования внутренних электрических полей в диэлектриках весьма перспективным, на наш взгляд, может оказаться метод спинового зонда. Предпосылкой к этому является высокая чувствительность спинового зонда к молекулярному окружению, к локальным магнитным и электрическим полям.

В настоящей работе для зондирования локальных электрических полей, образующихся в полимерах под действием приложенного внешнего электрического поля, использовали стабильные нитроксильные радикалы ТЕМПО, вводимые в полимеры диффузий из даров радикала.

Исследовали пленки ПЭНП толщиной 50 и 100 мкм, на которые после введения спин-зонда вакуумным испарением наносили медные контакты. Концентрация молекул зонда в образцах не превышала 10^{-4} моль/л. Воздействие электрического поля на полимерные пленки производилось в резонаторе ЭПР-спектрометра РЭ-1306 при значениях напряженности до $E = 4 \cdot 10^5$ В/см или вне резонатора при $E = -1 \cdot 10^6$ В/см.

В результате исследований установлено, что в спектрах ЭПР, зарегистрированных при одновременном воздействии электрического поля или после воздействия поля на образец, наблюдается некоторое возрастание константы расщепления A_0 между компонентами сверхтонкой структуры (рисунок). Величина приращения константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) ΔA_0 , в некоторых случаях достигала ~ 1 Гс. При этом максимальная величина эффекта достигалась после 15–20-минутной выдержки образца под напряжением. После отключения внешнего источника напряжения происходило медленное восстановление величины A_0 до исходного значения.

Следует отметить, что изучение влияния пространственной ориентации образца в магнитном поле спектрометра не обнаруживает заметных эффектов анизотропии в спектрах ЭПР, что свидетельствует об отсутствии какого-либо преимущественного направления в ориентации спин-зонда.

Следовательно, сдвиг константы СТВ не может быть связан с процессами поляризации молекул зонда или окружающих участков макромолекул под действием электрического поля, а обусловлен анизотропными эффектами поля.

В общем случае изменение A_0 представляется как результат перераспределения спиновой плотности между атомами азота и кислорода в нитроксильном радикале, существующем в двух канонических формах [4]

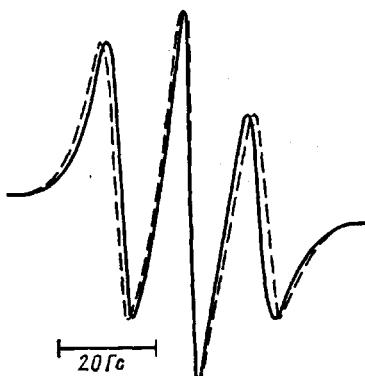


В структуре, указанной в правой части, неспаренный электрон локализован на атоме азота, в результате чего электроно-ядерное взаимодействие усиливается и константа СТВ возрастает.

Приращение ΔA_0 может быть представлено известным соотношением Мак-Коннела [5] в виде

$$\Delta A_0 = Q_N \Delta \rho_N, \quad (1)$$

где Q_N — константа, имеющая величину 18 —



Спектры ЭПР спинового зонда в ПЭ исходного образца (сплошная линия) и образца после выдержки в электрическом поле $E = 1 \cdot 10^6$ В/см (штриховая линия)

24 Гс: $\Delta\rho_N$ — изменение спиновой плотности ядра азота, вызванное возмущающим электрическим полем. С ростом компоненты электрического поля по связи N—O величина $\Delta\rho_N$ возрастает в соответствии с зависимостью [6]

$$\Delta\rho_N = C_1 E_x + C_2 E_x^2 \quad (2)$$

Пренебрегая квадратичным членом и комбинируя выражения (1) и (2), можно записать

$$\Delta A_0 = Q_N C_1 E_x$$

В работе [6] для C_1 получена величина $\approx 1,5 \cdot 10^{-9}$ см/В.

Нетрудно убедиться, что для обеспечения экспериментально наблюдаемых сдвигов констант СТВ составляющая напряженности поля по связи N—O должна достигать величины $(3-4) \cdot 10^7$ В/см.

Очевидно, поля такой величины в диэлектрике должны иметь локальный характер, и происхождение их, учитывая характер временной зависимости ΔA_0 , естественно связать с полем инжектированного объемного заряда. Кроме того, молекулы зонда должны находиться в непосредственной близости от локализованных зарядов. Последнее условие может действительно реализоваться если учесть, что молекулы спинового зонда, как и инжектированные заряды, внедряются и захватываются в различного рода структурные несовершенства полимера — межмолекулярные полости, складки, границы надмолекулярных образований. Таким образом, сдвиг константы СТВ при воздействии сильных электрических полей свидетельствует о существовании в полимере областей высокой напряженности поля, сосредоточенных в дефектных областях. Поскольку наблюдаемые спектры ЭПР отражают усредненную картину воздействия локальных электрических полей на молекулы зонда, то обнаруживаемый сдвиг константы СТВ указывает на распределение большей части этих молекул в заряженных областях полимера. Этот вывод также согласуется с существующими представлениями о физических ловушках, общих для инжектированных зарядов и внедренных молекул зонда.

Для оценки локальной плотности объемного заряда, необходимой для обеспечения наблюдаемых величин ΔA_0 , примем для наглядности и простоты рассуждений область сопирания зарядов в виде сферы с радиусом $R=100$ Å, внутри которой расположены молекулы зонда на расстоянии $r=10$ Å от центра. Исходя из выражения для напряженности поля внутри равномерно зряженной сферы

$$E = \frac{4}{3} \pi \frac{\rho}{\epsilon} r$$

легко определить, что для достижения величины поля $3 \cdot 10^7$ В/см при $\epsilon=2$ эта область должна быть составлена из $\approx 10^3$ зарядов, т. е. локальная плотность объемного заряда должна достигать $\approx 10^{21}$ см⁻³.

Столь высокие значения концентрации заряда и соответствующие им электрические поля в некоторых участках полимерного диэлектрика позволяют относить их к статическим доменам, образование которых в полимерах в настоящее время широко обсуждается [7].

Приведенные результаты показывают, что использование метода спинового зонда для диагностики объемного заряжения открывает возможности более детального выяснения различных процессов взаимодействия сильных электрических полей с полимерными диэлектрическими материалами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розно А. Г., Громов В. В. Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, № 11, с. 648.
2. Розно А. Г., Громов В. В. Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 3, с. 223.
3. Дергобузов К. А., Евдокимов О. Б., Конюков Б. А. Радиационная диагностика электрических потенциалов. М.: Атомиздат, 1978. 41 с.
4. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. 210 с.
5. Верти Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
6. Гриффит О., Джост П. В кн.: Метод спиновых меток. М.: Мир, 1979, с. 489.
7. Дырков В. А., Евдокимов О. Б. Письма в ЖТФ, 1982, т. 8, № 23, с. 1427.

Сектор радиационных исследований
АН АзССР

Поступила в редакцию:
23.VII.1984.

SPIN-PROBE DIAGNOSTICS OF LOCAL ELECTRICAL FIELDS IN POLYMERS

Kerimov M. K., Suleimanov B. A., Mansimov S. A., Gezalov Kh. B.

Summary

An increase of the constant of superfine splitting A_0 in ESR spectra of the spin-probe TEMPO introduced into PE films under the action of strong electrical field $1 \cdot 10^8$ V/cm has been observed. This increase is shown to be related with formation in a

polymer of local electrical fields. The value of these fields determined from displacement of A_0 attains $3 \cdot 10^7$ v/cm. On the basis of results obtained the method of spin probe is proposed to be used for the study of volume charges and related with them local electrical fields in polymeric dielectrics.

УДК 541.64:681.142

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Малкин А. Я., Бегишев В. П., Мансуров В. А.

Обсуждены возможности автоматизации калориметрических и реологических экспериментов с использованием программно управляемых магистрально модульных структур автоматизации. В качестве примера рассмотрено экспериментальное обеспечение математической модели, описывающей процесс течения реагирующей смеси при формировании изделий из полиуретана. Обсуждаемый подход в десятки раз сокращает длительность получения конечных результатов и повышает точность измерения из-за уменьшения «ручных» этапов обработки информации.

Развитие в последнее время технологии «химического» (или реакционного) формования вызвало интерес к ряду новых задач, имеющих ограниченное значение для стандартных технологических процессов переработки полимеров. Эти задачи связаны с поведением реакционноспособной жидкости, т. е. среды, изменяющей свои свойства во времени. При этом существенно, что необходимым оказывается одновременное рассмотрение комплекса различных задач – течение жидкости со сложными и меняющимися во времени реологическими свойствами по каналам различной геометрической формы, заполнение формы такой жидкостью и наконец ряд процессов, протекающих в форме – образование (отверждение) полимера, кристаллизация, неоднородное охлаждение массы, накопление остаточных напряжений [1]. В конечном счете все эти явления влияют на качество получаемого изделия.

Математическое описание таких технологических процессов требует значительного количества исходных данных. Обычно их определяют из различных лабораторных экспериментов, основу которых составляют калориметрия и вискозиметрия. Сложная динамика проявления физических и химических свойств полимерных систем и большой объем информации, получаемой в таких экспериментах, делают необходимым автоматизацию этой категории исследований на базе современной вычислительной техники. Такой подход позволяет проводить анализ полученных характеристик о состоянии объекта в реальном времени (поскольку скорости измерения и обработки получаемых результатов превосходят скорость изучаемого процесса), что дает принципиальную возможность управления процессом с целью оптимизации режима на основе регулирования температуры и состава реакционной массы и т. д.

В настоящей работе рассмотрены принципиальные возможности унификации технических средств, предназначенных для автоматизации калориметрических и реологических экспериментов, на основе программно управляемых магистрально модульных структур автоматизации с использованием стандарта КАМАК. Идеология такого подхода довольно давно сформировалась в ядерной физике [2] из-за необходимости автоматизированной обработки огромного количества наблюдений, но к сожалению, практически отсутствует в химии и технологии ВМС. Поэтому важно привлечь внимание специалистов к возможностям, открываемым с помощью современных методов автоматизации, обработки измерений. Система КАМАК представляет собой набор модулей, переводящих сигналы датчиков измерительных устройств (прежде всего электрических сигналов, поступающих от датчиков непрерывно или периодически) в сигналы, подаваемые непосредственно в ЭВМ, для последующей обработки и использования в управлении.

Эта система может применяться для обработки любых достаточно больших массивов результатов измерений. В частности, известны вполне плодотворные попытки применения этого подхода в реологии [3], однако они не получили достаточного развития. В настоящей работе в качестве иллюстрации выбраны эксперименты, проводимые при изучении макрокинетических закономерностей процессов «химического формования» на основе калориметрических и реокинетических измерений. Особенностью такого подхода является универсальность принципов построения автоматизированных систем [4, 5], а также промышленное производство широкой номенклатуры модулей, составляющих эти системы.

Использование стандартного интерфейса, наличие набора средств вычислительной техники и внешних устройств ЭВМ позволяют предусмотреть также унификацию структуры и системного математического обеспечения эксперимента.

На рис. 1 приведена общая структурная схема автоматизации экспериментов, обеспечивающих моделирование технологических процессов химического формова-