

Авторы искренне благодарят Ф. Г. Гулямову и И. Юсупова за помощь в работе и ценные советы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chance R. R., Shacklette L. W., Miller G. G., Baughman R. H.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. № 8. P. 348.
2. *Baughman R. H.* // *Ber. Bunseges Physikalische Chemie.* 1979. B. 83. № 4. P. 426.
3. *Овчинников А. А.* // *Вестн. АН СССР.* 1983. № 1. С. 71.
4. *Маттишян А. А., Григорян Л. С., Шароян Э. Г.* // *Арм. хим. журн.* 1985. Т. 38. № 9. С. 590.
5. *Давыдов А. С.* Теория молекулярных экситонов. М., 1968. С. 296.
6. *Гутман Ф., Лайонс Л.* Органические полупроводники. М., 1970. С. 696.
7. *Курик М. Ф., Сандул Г. А.* // Успехи научн. фотограф. 1978. № 19. С. 262.
8. *Лашков Г. И., Бодунов Е. Н.* // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 47. № 6. С. 1126.
9. *Гараев В. А. А. с. 1010073 СССР* // Б. И. 1983. № 13. С. 160.
10. *Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М., 1975. С. 425.
11. *Petit Michel A., Sout Alain H.* // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1987. V. 25. № 2. P. 423.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
04.07.89

УДК 541(64+127):537.226

© 1990 г. С. А. Мансимов, А. Л. Коварский, М. К. Керимов

#### ИНФОРМАТИВНОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ДИПОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРЕТАХ

Предложена методика обработки кинетических кривых деполяризации в полимерных дипольных электретах, которая позволяет определить функцию распределения диполей по временам релаксации, найти средние значения молекулярных параметров релаксации – энергии активации при постоянном объеме и давлении, объемы активации.

В полимерных электретах распад поляризации с течением времени определяется, как и сам процесс поляризации, временем дипольной релаксации  $\tau$ . Согласно активационной теории [1],  $\tau$  определяется двумя параметрами, зависящими от структуры и физических свойств материала, – энергией активации  $E^*$  и объемом активации  $V^*$ . Связь  $\tau$  с этими параметрами и параметрами состояния дается известным уравнением Френкеля – Эйринга

$$\tau(p, T) = \tau(0) \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{pV^*}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\tau(0)$  – предэкспоненциальный множитель,  $p$  – давление. Из формулы (1) по температурным зависимостям  $\tau$  определяется энергия активации при постоянном давлении  $E_p^* = R(\partial \ln \tau / \partial T^{-1})_p$ , и при постоянном объеме  $E_v^* = (\partial \ln \tau / \partial T^{-1})_v$ , а по барическим зависимостям – объем активации  $V^* = RT(\partial \ln \tau / \partial p)_T$ . Эти параметры связаны соотношением  $E_p^* = -E_v^* + p_t V^*$ , где  $p_t = T(\partial p / \partial T)_v$  – термическое давление. Первое из этих слагаемых представляет собой потенциальный барьер переориентации диполей, второе – работу образования активационного объема. Определение этих параметров важно для понимания молекулярного происхождения процессов релаксации диполей и предсказания характера проявления этих процессов в электрических свойствах. В дипольно поляризованных электретах, созданных на основе полимерных материалов, всегда

существуют распределения в частотах релаксации диполей, и это проявляется в электрических свойствах материалов.

В последние годы для определения молекулярных параметров релаксации дипольной поляризации широко применяется метод термостимулированной деполяризации [2]. В настоящей работе с этой целью применен метод изотермической деполяризации, в основе которого лежит анализ кинетических кривых деполяризации предварительно поляризованных образцов.

Когда имеется распределение по временам релаксации диполей, кинетика деполяризации после выключения электрического поля в изотермических условиях описывается уравнением [3]

$$P(t) = P(0) \int_0^{\infty} F(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau, \quad (2)$$

где  $P(0)$  — начальное значение поляризации,  $F(\tau)$  — функция распределения по временам релаксации диполей. Из уравнения (2) видно, что  $F(\tau)$  определяется следующим образом:

$$F(\tau) = L^{-1}[P'(t)] \quad (3)$$

Здесь  $P'(t) = P(t)/P(0)$  — аналитическая функция, описывающая кинетику деполяризации,  $L^{-1}$  — обратное преобразование Лапласа.

Решение уравнения (3) возможно при условии, если  $P'(t)$  известно во всем интервале времен от  $t=0$  до  $t=\infty$ . Однако в эксперименте  $P'(t)$  определяется только в ограниченном интервале времени. Кроме того, если даже можно найти точное аналитическое выражение, описывающее кинетические кривые  $P'(t)$ , соответствующие преобразования могут быть неизвестны. Поэтому приходится использовать приближенные методы решения уравнения (3). Одним из таких методов является экстраполяция полученной экспериментальной зависимости функцией, для которой обратное преобразование Лапласа может быть найдено в аналитическом виде. В работе [4] при описании кинетики химических реакций для решения уравнения типа (3) предложено аналитическое выражение вида  $(1+nv_0t)^{-1/n}$ , охватывающее широкий класс монотонно спадающих функций, где  $n$  — безразмерный параметр, характеризующий форму кинетической кривой,  $v_0$  — начальная скорость процесса.

Кинетику деполяризации также можно удовлетворительно описать аналитическим выражением

$$P'(t) = (1+nv_0t)^{-1/n} \quad (4)$$

Обратное преобразование от функции (4) дает функцию распределения

$$F(\tau) = \Gamma^{-1}\left(\frac{1}{n}\right) (nv_0)^{-1/n} \tau^{1-1/n} \exp\left(-\frac{v_0}{\tau n}\right), \quad (5)$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция.

Из формул (4) и (5) видно, что параметр

$$v_0 = \frac{dP'(t)}{dt} \Big|_{t \rightarrow 0} = \left[ 1 / \int \tau F(\tau) d\tau \right] = \tau_0^{-1},$$

определяющий начальную скорость процесса деполяризации, равен среднему значению частот релаксации диполей ( $\tau_0$  — среднее значение времен релаксации).

Учитывая, что  $[dP(t)/dt]_{t \rightarrow 0} = i_0$ , получим  $v_0 = i_0/P(0)$ , где  $i_0$  — начальное значение тока деполяризации при  $t \rightarrow 0$ . При одинаковых условиях поляризации ( $P(0) = \text{const}$ ) значения начального тока являются функцией

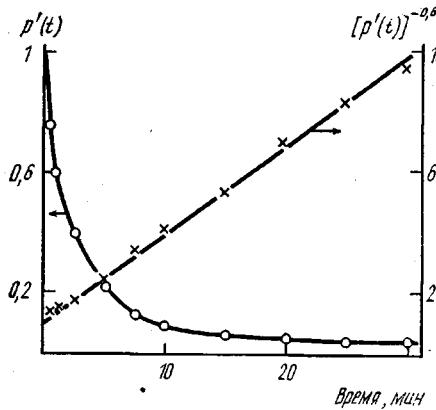


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика спада поляризации в ПВА при 303 К

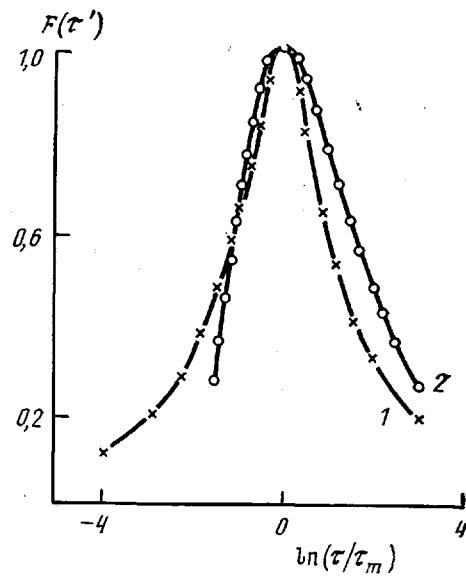


Рис. 2

Рис. 2. Распределения по временам релаксации диполей в электрете из ПВА (303 К, по данным метода термостимулированной деполяризации (1) и изотермической деполяризации (2),  $F(\tau') = \left[ F\left( \ln \frac{\tau}{\tau_m} \right) \right] / F(0)$ ,  $\tau_m$  – значение  $\tau$  в максимуме распределения

температуры и давления  $i_0 = i_0(p, T)$ . Тогда для определения активационных параметров имеем

$$E_p^* = -R[\partial \ln i_0 / \partial T^{-1}]_p, \quad E_v^* = -R[\partial \ln i_0 / \partial T^{-1}]_v,$$

$$V^* = -RT[\partial \ln i_0 / \partial p]_T$$

Таким образом, выбирая параметры  $n$  и  $v_0$  так, чтобы выражение (4) описывало кинетику деполяризации, из формулы (5) можно определить функцию распределения, по температурным зависимостям начального значения тока деполяризации определить  $E_p^*$  и  $E_v^*$ , а по барическим зависимостям  $V^*$ .

В работе использовали ПВА марки С-26. Образцы в виде дисков диаметром 22 мм вырезали из пленок, полученных прессованием. Электропроводящее покрытие создавали напылением алюминия в вакууме. Поляризацию образцов проводили в постоянном электрическом поле напряженностью 10 кВ/см в течение 20 мин при нормальном давлении и 333 К. Выбранные условия поляризации обеспечивали полную поляризацию образца, т. е. когда все диполи вносят в поляризацию максимально возможный вклад. Образцы до поляризации подвергали отжигу для удаления паразитных зарядов. Установка для регистрации токов деполяризации при различных температурах и давлениях описана в работе [5]. Для создания изохорических условий использовали  $pVT$ -диаграммы ПВА [6].

На рис. 1 приведена кинетика спада поляризации при 303 К. Как видно, она удовлетворительно спрямляется в координатах  $[P'(t)]^{-n} - t$ , что подтверждает применимость функции (4) для описания кинетических кривых деполяризации. Параметры  $n$  и  $v_0$  составляют 0,6 и  $8 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> соответственно. Функция распределения по временам релаксации диполей приведена на рис. 2. Там же для сравнения представлены распределения, полученные по данным термостимулированной деполяризации,

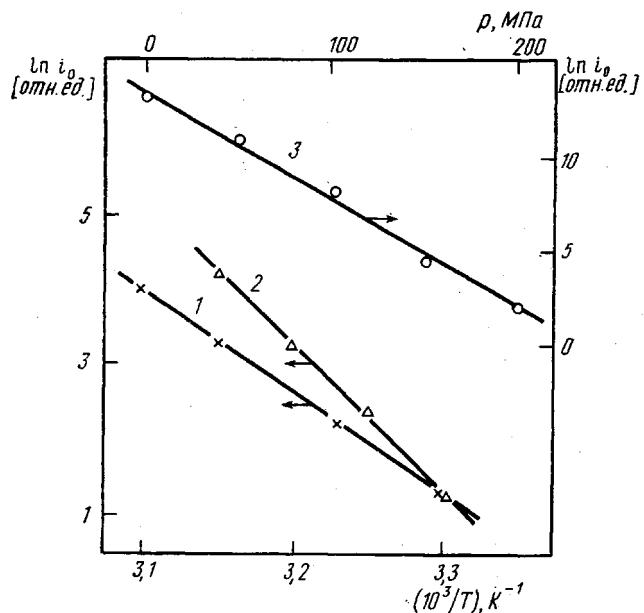


Рис. 3. Температурные (1, 2) и барические (3) зависимости начальных значений тока деполяризации в дипольных электретах из ПВА при  $V=\text{const}$  (1),  $p=\text{const}$  (2) и при  $T=303 \text{ К}=\text{const}$  (3)

в соответствии с методикой, описанной в работе [7]. Учитывая приближенный характер обеих методик определения  $F(t)$ , полученные с их помощью результаты можно считать согласующимися.

На рис. 3 приведены температурные и барические зависимости начальных значений тока деполяризации. Как видно, в интервале 300–320 К и давлений 0,1–200 МПа они линейны. Полученные значения активационных параметров составляют  $E_p^*=161$ ,  $E_v^*=122 \text{ кДж/моль}$ ,  $V^*=140 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Эти данные свидетельствуют о том, что в области температуры стеклования в энергетику процесса переориентации диполей вносят вклад оба фактора — потенциальный барьер и энергия образования активационного объема, причем первый фактор является преобладающим. Значения этих параметров близки к значениям активационных параметров, имеющимся в литературе [8] для дипольно-сегментальных потерь ( $\alpha$ -релаксационный процесс) в ПВА. Это свидетельствует о том, что в качестве диполей в дипольных электретах участвуют кинетические сегменты полимерной цепи. Отметим, что определение параметра  $E_v^*$  связано со значительными экспериментальными трудностями (применение техники высоких давлений, создание изохорических условий). Поэтому  $E_v^*$  обычно определяют расчетным путем по выражению  $E_p^* = -E_v^* + p_t V^*$  с использованием экспериментальных значений входящих в него параметров. Если использовать значения  $E_p^*$ ,  $V^*$ , найденные в настоящей работе, и значение  $p_t$  по данным работы [6], для  $E_v^*$  получим то же самое значение  $\sim 120 \text{ кДж/моль}$ , что подтверждает правильность подобных расчетов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975. С. 592.
- Электреты/Под ред. Сесслера Г. М., 1983. С. 486.
- Turnhout J. Van. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. New York: Elsevier, 1975. Р. 335.
- Кутыркин В. А., Мардалайшвили И. Р., Карпухин О. Н., Анисимов В. М. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1310.
- Мансимов С. А., Коварский А. Л., Керимов М. К. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 2000.

6. *McKinney E., Goldstain M.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. A. 1974, V. 78, № 3. P. 331.  
 7. *Мансимов С. А., Керимов М. К., Гезалов Х. Е., Коварский А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1986, Т. 28, № 9. С. 1996.  
 8. *Коварский А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1986, Т. 28, № 7. С. 1347.

Сектор радиационных исследований  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
04.07.89

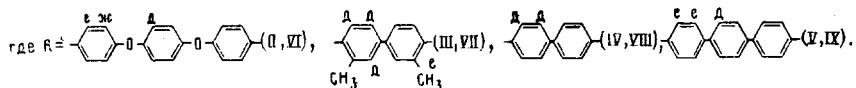
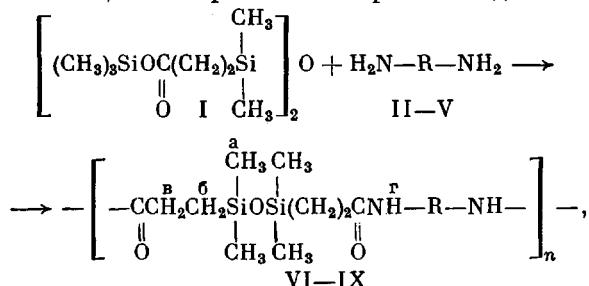
УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. В. Зуев, Г. С. Смирнова, Т. И. Жукова,  
С. С. Скороходов

## ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ С СИЛОКСАНОВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ

Методом поликонденсации в расплаве с использованием бис-силиловых эфиров получены термотропные жидкокристаллические ПА с гибкими силоксановыми развязками, содержащие мезогенные группы в основной цепи.

В последнее время обозначился известный интерес к синтезу термотропных жидкокристаллических ПА [1], причем особое внимание к получению таких полимеров вызвали работы Арони, синтезировавшего полизэфироамиды, которые вообще не содержат мезогенного фрагмента в традиционном понимании. Попытка ввести в данные системы фрагменты, содержащие несколько бензольных колец, соединенных в *пара*-положение, привела к утрате ЖК-свойств [2]. В то же время известны жидкокристаллические ПУ с мезогенными группами в основной цепи [3]. Однако в связи с тем, что использование в качестве развязок полиметиленовых звеньев приводит к неплавким и нерастворимым ПА, в качестве развязок мы выбрали силоксанодержащие фрагменты [4]. В результате получены ПА VI-IX, некоторые из которых обладают ЖК-свойствами.



Диамины II-IV получали от Союзреактива. Диамин V синтезировали по методике [5].

Бис-триметилсилиловый эфир, 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонан-1,9-ди карбоновой кислоты I синтезировали по следующей методике: 27,8 г 4,4,6,6-тетраметил-4,6-дисила-5-оксанонан-1,9-ди карбоновой кислоты (синтезирована по методике, описанной в работе [7]) нагревали 1 ч в токе сухого аргона в избытке (50 мл) кипящего гексаметилдисилазана. После этого реакционную смесь перегоняли. Выход продукта количественный.  $T_{\text{кип}}=117^\circ$  (0,1 мм рт. ст.). Константы соединения I совпадают с описанными в работе [6].

Для получения ПА VI-IX эквимоляльные количества диамина и соединения I помещали в пробирку для поликонденсации и нагревали 1 ч в токе сухого аргона при  $200^\circ$ , затем еще 1 ч в вакууме (1 мм рт. ст.). После этого реакционную смесь охлаждали, растворяли в ДМФА и высаживали в метанол. Затем полимер отфильтровывали, сушили в вакууме и еще раз переосаждали из ДМФА в метанол. Выход полиамидов VI-IX составил более 90% от теоретического.