

ОДЕССКАЯ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ  
АКАДЕМИЯ  
ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Т.А. Ревенюк  
С.Н. Федосов  
А.Е. Сергеева

**ПРОЦЕССЫ  
ПОЛЯРИЗАЦИИ И РЕЛАКСАЦИИ  
В ПЛЕНКАХ ЛЕГИРОВАННОГО  
ПОЛИСТИРОЛА**

**ОДЕССКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ  
ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**Т. А. Ревенюк, С. Н. Федосов, А. Е. Сергеева**

**ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ И РЕЛАКСАЦИИ  
В ПЛЕНКАХ ЛЕГИРОВАННОГО  
ПОЛИСТИРОЛА**

**Одесса**

**2015**

Рекомендовано к печати  
Ученым Советом  
Одесской национальной академии пищевых технологий.  
Протокол № 5 от 24 декабря 2014 г.

## Рецензенты:

*Викунин И.М.* – д. ф.-м. н., профессор, лауреат Государственной премии СССР, лауреат Государственной премии Украины.

*Дроздов В.А.* – д. ф.-м. н., профессор.

## Ревенюк Т.А.

Процессы поляризации и релаксации в пленках легированного полистирола / Т.А. Ревенюк, С.Н. Федосов, А.Е. Сергеева; Одесская национальная академия пищевых технологий. – Одесса, ФЛП Бондаренко М.А., 2015. – 198 с.

Настоящая монография посвящена поляризационным и релаксационным явлениям в полистироле, легированном сильно полярными молекулами хромофора, и содержит результаты оригинальных научных исследований, проведенных на кафедре физики и материаловедения Одесской национальной академии пищевых технологий.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся физикой полимеров, физикой твердого тела, применением нелинейных оптических полимеров в электронике. Она полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

УДК 537.226.83:537.523.3:621.319.2

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Введение</b> .....                                                                                        | 6  |
| <b>Раздел 1. Формирование и релаксация поляризованного состояния в нелинейных оптических полимерах</b> ..... | 8  |
| 1.1. Эффекты нелинейности поляризации в полимерных диэлектриках.....                                         | 8  |
| 1.2. Получение нелинейных оптических полимеров.....                                                          | 15 |
| 1.2.1. Guest-host системы.....                                                                               | 15 |
| 1.2.2. Функционализированные системы.....                                                                    | 17 |
| 1.2.3. Сшивание.....                                                                                         | 17 |
| 1.2.4. Хромофоры и требования к ним.....                                                                     | 17 |
| 1.3. Методы электризации.....                                                                                | 19 |
| 1.4. Методы исследования нелинейных оптических полимеров.....                                                | 24 |
| 1.5. Модели релаксации поляризованного состояния.....                                                        | 26 |
| 1.6. Некоторые особенности нелегированного полистирола.....                                                  | 34 |
| 1.7. Применение нелинейных оптических полимеров.....                                                         | 35 |
| <b>Раздел 2. Экспериментальные методы исследования</b> .....                                                 | 39 |
| 2.1. Объект исследования.....                                                                                | 39 |
| 2.2. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии.....                                                    | 40 |
| 2.3. Методы электризации полимерных пленок.....                                                              | 43 |
| 2.3.1. Изотермический метод «сэндвича».....                                                                  | 43 |
| 2.3.2. Термостимулированная поляризация (ТСП).....                                                           | 44 |
| 2.3.3. Термоэлектрическая электризация методом «сэндвича».....                                               | 44 |
| 2.3.4. Поляризация в коронно-разрядном триоде при постоянном напряжении или постоянном зарядном токе.....    | 44 |
| 2.4. Метод снятия квазистационарных вольтамперных характеристик.....                                         | 51 |
| 2.5. Методы изотермической и термостимулированной деполяризации.....                                         | 52 |

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.5.1. Изотермическая деполяризация.....                                                                              | 52        |
| 2.5.2. Измерение токов термостимулированной деполяризации.....                                                        | 52        |
| 2.5.2.1. Токи ТСД в режиме короткого замыкания...                                                                     | 53        |
| 2.5.2.2. Токи ТСД с диэлектрической вставкой.....                                                                     | 54        |
| 2.5.2.3. Токи ТСД с воздушным зазором.....                                                                            | 54        |
| 2.5.2.4. Токи ТСД в области низких температур.....                                                                    | 55        |
| 2.6. Термостимулированное измерение электретного потенциала.....                                                      | 55        |
| 2.7. Повышение чувствительности и информативности метода термостимулированной деполяризации.....                      | 55        |
| 2.8. Диэлектрическая спектроскопия.....                                                                               | 61        |
| 2.8.1. Диэлектрическая спектроскопия на переменном токе.....                                                          | 62        |
| 2.8.2. Диэлектрическая спектроскопия по методике Хамона.....                                                          | 63        |
| <b>Раздел 3. Формирование и релаксация поляризации в ПС-ДР1 в изотермических и термостимулированных условиях.....</b> | <b>64</b> |
| 3.1. Сравнение изотермических и неизотермических токов поляризации и деполяризации.....                               | 64        |
| 3.2. Принцип суперпозиции.....                                                                                        | 78        |
| 3.3. Изотермические токи деполяризации.....                                                                           | 84        |
| 3.4. Проводимость в системе ПС+ДР1.....                                                                               | 89        |
| 3.5. Остаточная поляризация в ПС+ ДР1, изученная методом токов ТСД.....                                               | 92        |
| 3.6. Сравнение методов электризации, изученных методом токов ТСД.....                                                 | 100       |
| 3.7. Диэлектрическая релаксация ПС, легированного молекулами ДР1.....                                                 | 110       |
| 3.7.1. Термостимулированные токи в области низких температур.....                                                     | 113       |
| 3.7.2. Диэлектрическая спектроскопия в частотной модификации.....                                                     | 115       |
| 3.7.3. Релаксация на низких частотах, изученная методом Хамона.....                                                   | 125       |

|                                                                                                         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Раздел 4. Поляризация и объемный заряд в пленках ПС-ДР1, электризованных в коронном разряде.....</b> | <b>131</b> |
| 4.1. Токи ТСД в полистироле, электризованном в коронном разряде.....                                    | 133        |
| 4.2. Влияние условий электризации на релаксационное поведение системы ПС-ДР1.....                       | 143        |
| 4.2.1. Влияние температуры поляризации.....                                                             | 143        |
| 4.2.2. Влияние полярности коронного разряда.....                                                        | 144        |
| 4.2.3. Влияние нейтрализации поверхностного заряда..                                                    | 145        |
| 4.2.4. Влияние старения при комнатной температуре...                                                    | 152        |
| 4.2.5. Влияние легирования.....                                                                         | 157        |
| 4.2.6. Влияние поляризующего напряжения.....                                                            | 157        |
| 4.2.7. Влияние условий на электродах.....                                                               | 159        |
| 4.3. Кинетика поверхностного потенциала после электризации.....                                         | 160        |
| 4.4. Токи деполяризации, измеренные с помощью трех модификаций метода ТСД.....                          | 163        |
| 4.5. Моделирование кинетики формирования поляризации при электризации в коронном разряде.....           | 168        |
| 4.5.1. Динамика поверхностного потенциала при электризации.....                                         | 170        |
| 4.5.2. Модель Архипова-Руденко-Сесслера-Феррейры                                                        | 172        |
| <b>Выводы.....</b>                                                                                      | <b>177</b> |
| <b>Литература.....</b>                                                                                  | <b>179</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

Согласно научным предсказаниям в текущем столетии фотоника будет революционизирующей силой в информационных и коммуникационных технологиях, так как фотоны могут переносить информацию быстрее и эффективнее, чем электроны. В течение переходного периода гибридная технология в оптоэлектронике, в которой электроны работают совместно с фотонами, будет становиться все более важной, причем органические полимеры постепенно заменят неорганические материалы в оптоэлектронных устройствах [1-8].

Интерес к полимерам возник, прежде всего, из-за простоты получения особых свойств. К примеру, органические кристаллы могут иметь большие значения нелинейной восприимчивости, но часто эти материалы имеют недостаточно высокое оптическое качество, и свет рассеивается в них настолько сильно, что луч света не может пройти сквозь толщину материала, что делает соответствующее устройство неэффективным. С другой стороны, аморфные полимеры имеют высокое оптическое качество и низкие потери. Соединение в твердом растворе нелинейных молекул хромофора с высоким оптическим качеством полимера обеспечивает и высокое оптическое качество, и конечную оптическую нелинейность.

Нелинейные оптические (НЛО) полимеры имеют хорошие механические и теплофизические свойства, они относительно недорогие и легко могут подвергаться обработке при изготовлении приборов и устройств. В качестве полимерных матриц, легируемых нелинейными хромофорами, используют различные полимеры с высокими оптическими свойствами и широким диапазоном температур стеклования.

Критической проблемой для НЛО полимеров является достижение и сохранение высокой ацентричности микроструктуры, т.е. отсутствия центра симметрии. В *guest-host* системах, нелинейные оптические хромофоры добавляют в стеклоподобную полимерную матрицу, а затем ориентируют их под действием сильного электрического поля, нагревая до температуры стеклования матрицы  $T_g$ . Возможности таких материалов определяются структурной релаксацией, свойственной всем стеклоподобным полимерам, которая

приводит к некоторой рандомизации однонаправленной ориентации хромофора [9,10].

Пока еще не до конца понятны те ограничения, которые препятствуют поддержанию вынужденной ориентации хромофоров в течение длительного времени при повышенной температуре. Неясно также, какие теоретические модели являются пригодными для описания релаксационного поведения полимеров при температурах ниже температуры стеклования  $T_g$ . Неясно также, какие методы и режимы поляризации и физического старения являются наиболее оптимальными для получения максимального микроструктурного упорядочения и его стабильности во времени.

Имеющиеся в литературе данные о формировании и релаксации поляризованного состояния в *guest-host* полимерах отрывочны и противоречивы. Вместе с тем, понимание механизмов формирования поляризации и электрической релаксации является принципиально важным, так как именно эти процессы определяют величину и стабильность поляризации, от которой зависят нелинейные оптические свойства полимеров.

Настоящая монография посвящена нелинейным оптическим полимерам на основе полистирола, легированного сильно полярными молекулами хромофора и содержит результаты оригинальных научных исследований, проведенных на кафедре физики и материаловедения Одесской национальной академии пищевых технологий. Целью исследований было раскрытие механизмов и закономерностей процессов формирования поляризованного состояния и его электрической релаксации в изотермических и термостимулированных условиях в аморфном полистироле и *guest-host* полимерной системе на основе полистирола и хромофора DP1.