

УДК 541.64.66.017

## ЭЛЕКТРЕТЫ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*A. Н. Губкин, Т. С. Егорова, Л. М. Кокорин,  
Н. Е. Зицер*

Электретный эффект в полимерах изучается довольно интенсивно как за рубежом, так и в нашей стране. Из отечественных работ последнего периода можно назвать работы В. Е. Гуля, Г. А. Лущейкина, В. М. Фридкина и Б. А. Догадкина [1] и работу А. Н. Губкина и В. А. Оглоблина [2]. Однако нам не известны отечественные работы, посвященные исследованию электретных свойств тонких полимерных пленок. В то же время получение и исследование электретов из тонких полимерных пленок представляют большой практический интерес. Такие электреты могут быть с успехом использованы в качестве датчиков электрического поля в электретных микрофонах, электрических фильтрах и других приборах.

Первые электреты из полимерных пленок были получены недавно. В 1962 г. Сеслером и Вестом была опубликована работа [3], в которой были исследованы электреты из тонких (толщиной 6 мк) пленок майлара (лавсана). Позднее эти авторы опубликовали еще две работы [4], в которых приводятся данные о свойствах электретов, полученных из пленок майлара, фторопласта-4, поликарбоната и полииимида. Это исследование было предпринято для выбора наиболее стабильных электретов из полимерных пленок, которые можно было бы использовать в качестве мембран в электретных конденсаторных микрофонах.

Недавно опубликована также работа Перльмана и Ридика [5], посвященная вопросам изготовления пленочных электретов и исследованию спада заряда у них. Авторы [5] предлагают новый метод поляризации пленок с использованием диэлектрических прокладок между электродами и поверхностью электрета. Поле в воздушном зазоре между прокладками и пленкой рассчитывали по формуле:

$$E_2 = \frac{U + [d_1(P_1 - \sigma_{r1}) + 2d_3(P_3 - \sigma_{r3})]}{d_1 + 2d_2 + 2d_3} \cdot \frac{1}{\epsilon_0}; \quad (1)$$

где  $U$  — напряжение на электродах;  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  — толщина пленки, воздушного зазора и вспомогательного диэлектрика соответственно;  $\sigma_{r1}$  и  $\sigma_{r3}$  — поверхностная плотность гомозаряда пленки и диэлектрика;  $P_1$  и  $P_3$  — поверхностная плотность гетерозаряда. За счет поляризации  $P_3$  вспомогательного диэлектрика поле  $E_2$  в воздушном зазоре увеличивается, что способствует возникновению электрических разрядов и образованию гомозаряда  $\sigma_{r1}$  на поверхность пленки.

Основные сведения об электретных пленках, режимах поляризации, начальной поверхностной плотности заряда и его стабильности при комнатной температуре приведены в табл. 1 по данным авторов [3—5]. В графах 2—4 приведены соответствующие температура, напряженность поля и время поляризации образцов. Начальный заряд, измеренный сразу после поляризации, приведен в граfe 5 в к/см<sup>2</sup>. Время, в течение которого заряд стабилизируется и значение стабильной поверхностной плотности заряда, а также время наблюдения за стабильным зарядом (в скобках) приведены соответственно в графах 6 и 7.

Из табл. 1 следует, что наиболее стабильными являются электреты из пленок фторопласта-4 (Ф-4) и К-1 поликарбоната. Авторы [3—5] объясняют стабильность этих пленок большим значением их объемного сопротивления. Поверхностная плотность заряда у таких электретов порядка 10<sup>-8</sup> к/см<sup>2</sup> сохраняется в течение нескольких лет, и чувствительность микрофона с этой пленкой практически не меняется за время наблюдения [4]. Из пленок лавсана также получены электреты с высоким начальным гомозарядом, но этот заряд не стабилизируется и непрерывно падает. Из остальных исследованных пленок получены еще менее стабильные электреты.

В работах [4, 5] проведено измерение «времени жизни» полученных электретов при повышенных температурах. Считая, что время жизни электретов зависит от тем-

пературы по закону  $\tau = \tau_0 \cdot e^{W/kT}$ , где  $\tau_0$  — константа,  $W$  — энергия активации заряда, авторы работ [4, 5] находят значение времени жизни при комнатной температуре, экстраполируя зависимость  $\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$  к значениям  $T_{комн}$ . Такая экстраполяция

приводит к времени  $\tau_{комн}$  для фторопласта-4 более 100 лет [4], для К-1 поликарбоната ~1000 лет [5], для майлара ~1,5 лет [4]. Для остальных электретов время жизни значительно меньше.

У большинства электретов, исследованных в работах [4, 5] при указанных в табл. 1 условиях, был получен гомозаряд. Опыты по деполяризации электретов из пленок майлара, проведенные Сеслером и Вестом [4], показали, что суммарный заряд обязан

Таблица 1

Литературные данные по исследованию полимерных пленок

Пленки (толщина в мк)	Режим поляризации			Началь- ный гомо- заряд $\sigma_{нач} \cdot 10^4$ , к/см <sup>2</sup>	Стабильность заряда		Литера- тура
	T, °C	E, кв/см	время поляриза- ции, часы		время установле- ния стабильного заряда	$\sigma_{stab}$ , к/см <sup>2</sup> (время его наблюдения)	
Майлар (6, 25, 13)	150	10—100	—	2	Не стабилизирует- ся, в течение 2 лет падает до $0,95 \cdot 10^{-9}$	—	[3, 4]
Ф-4 (6, 25, 13)	230	10—100	—	4	0,5—1 год (3—4 года)	$0,5 \cdot 1 \cdot 10^{-8}$	[3, 4]
К-1 поликарбо- нат (6, 13, 10)	230	10—100	—	4—5	0,5—1 год (1 и 4 года)	$0,3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-8}$	[3, 4]
Полиимидная (25)	230	10—100	—	4	Не стабилизирует- ся, спадает за 0,5 года до нуля	—	[3, 4]
Майлар (125, 6)	120	30	0,5	4	Не стабилизирует- ся, за 3 месяца спадает до $4 \cdot 10^{-9}$ к/см <sup>2</sup>	—	[5]
К-1 поликар- бонат (25)	120	30	0,5	3	Начальный заряд не меняется в тече- ние 3 месяцев	—	[5]
Ф-4 (25)	120	30	0,5	4	0,5 месяца 3. $10^{-8}$ (3 месяца)	[5]	
Полистирол (25)	120	30	0,5	0,5—0,7	Не стабилизирует- ся, в течение 3 месяцев заряд уменьшается в 7 раз	—	[5]

наличию как гетеро-, так и гомозаряда, причем время жизни гетерозаряда ~0,5 лет (по данным экстраполяции). Для этой пленки в работе [4] приводится зависимость тока деполяризации от времени. Токи деполяризации для гомо- и гетерозарядов отличаются по знаку и разделены значительным температурным интервалом (ток, обусловленный гетерозарядом, имеет максимум до температуры стеклования; ток, обусловленный гомозарядом, — при более высоких температурах). Подобных данных о деполяризации Ф-4 не приводится, но авторы указывают, что при его деполяризации помимо тока гомозаряда также наблюдался незначительный ток, соответствующий гетерозаряду.

В работе Драна и Кэтлина [6] исследовано влияние атмосферного давления на плотность поверхностного заряда электретов. Пленки из майлара и полистирола поляризовали в полях 10—50 кв/см в течение 30 сек. при комнатной температуре. Кроме того, пленку полистирола поляризовали при 140 кв/см в течение 4 час. при 105°. Начальная поверхностная плотность заряда электретов составляла около  $4 \cdot 10^{-9}$  к/см<sup>2</sup>. Стабильность заряда при атмосферном давлении авторы не исследовали. Измерение заряда при пониженном давлении и в атмосфере других газов велись не более десяти дней. В результате проведенных опытов авторы приходят к выводу, что падение заряда при понижении давления над электретом не связано с местными разрядами воздуха, а обязано десорбции ионов с поверхности.

По литературным данным можно сделать следующие выводы.

1. Возможно получение электретов из полимерных пленок. 2. Наиболее стабильны электреты из Ф-4 и К-1 поликарбоната. 3. Стабильность пленочных электретов определяется в основном стабильностью гомозаряда и увеличивается с уменьшением объемной проводимости пленок.

Наряду с этим в приведенных работах следует отметить ряд недостатков. Из данных табл. 1 видно, что режимы поляризации у разных авторов различны. Ни в одной из работ не проводились опыты по определению оптимальных условий поляризации. Каждая из пленок поляризовалась не более чем при двух — трех напряженностях, причем поля не превышали 100 кв/см. Зависимость величины и стабильности заряда от температуры и времени поляризации также не исследовалась. Хотя авторы [4, 5] указывают на увеличение  $\sigma_{\text{нач}}$  с толщиной пленок, однако подробных исследований зависимости начального заряда и его стабильности от толщины пленок при прочих равных условиях не проводилось.

К примененной в работах [4, 5] экстраполяции зависимости  $\ln \tau = f(1/T)$ , которая дала возможность авторам рассчитать время жизни электретов при комнатной температуре, следует относиться с большой осторожностью. Подобная экстраполяция предполагает, что за время существования электрета его свойства и окружающие условия не меняются. В реальных условиях хранения и эксплуатации электретов внешние факторы (влажность, давление) могут значительно колебаться; кроме того, физические свойства полимерных пленок меняются с течением времени за счет их старения, что приводит, в частности, к уменьшению объемного сопротивления. Поэтому результаты проведенной экстраполяции дают, по-видимому, значительно завышенное время жизни, особенно для долгоживущих электретов.

Необходимо также отметить, что в работах [3—5] почти ничего не говорится о физической природе электретного эффекта в полимерных пленках. В частности, мало внимания уделено вопросу происхождения гомозаряда, его стабильности и связи со структурой исследованных полимерных пленок. Авторы этих работ придерживаются мнения, что время жизни электретов тем больше, чем меньше удельная проводимость материала пленки.

### Экспериментальная часть

Опыт предварительной поляризации пленок из различных материалов позволил отобрать в качестве объекта исследования два типа пленок, освоенных и серийно выпускаемых промышленностью: полизтилентерефталат (лавсан) и политетрафторэтилен (фторопласт-4). Были использованы пленки из лавсана толщиной 15, 20, 50, 70 и 100 мк и пленки из Ф-4 толщиной 30, 40, 50 и 100 мк.

Лавсан является полярным материалом, а Ф-4 — неполярным. Оба выбранных материала хорошие диэлектрики с высоким удельным сопротивлением и небольшим углом потерь (табл. 2).

Основной задачей исследования было снятие следующих характеристик: зависимости начальной поверхностной плотности заряда  $\sigma_{\text{нач}}$  от напряженности поляризующего поля при различной толщине пленки и от температуры поляризации при

Таблица 2  
Характеристики пленок из лавсана и Ф-4

Характеристики	Лавсан	Ф-4
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	250—265	327
$T_c, ^\circ\text{C}$	80—90	—120
$\gamma_{\text{об}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$10^{-16}—10^{-19}$	$10^{-17}—10^{-20}$
$\varepsilon$	3,1—3,2 (60 г/с)	1,9—2,2
	3,0—3,1 ( $10^6$ г/с)	
$\operatorname{tg} \delta$	0,002 (60 г/с)	(2—3) $\cdot 10^{-4}$
$E_{\text{пробивн}}, \text{кв/см}$	0,013—0,015 ( $10^8$ г/с)	400—1000
	1400—1800 (20°)	
	500—700 (130—150°)	
Влагопоглощаемость за сутки, %	0,39—0,47	0

оптимальной напряженности электрического поля; зависимости поверхностной плотности заряда  $\sigma$  от времени при различных величинах напряженности поляризующего поля. Кроме того, исследовано влияние окружающей среды и температуры на величину поверхностей плотности заряда и на время жизни электретов.

Поляризации одновременно подвергали три образца. В качестве электродов использовали латунные дисковые электроды диаметром 35 мм с отшлифованными рабочими плоскостями. Верхний электрод под действием собственного веса, порядка 100 г, нажимал на электрет и обеспечивал плотный контакт с верхней и нижней рабочими плоскостями у обоих поляризующих электродов. Нижний электрод имел охранное кольцо. Поляризующую установку помещали в термостат и на электроды подавали напряжение от высоковольтного выпрямителя. Поляризацию проводили в течение 3 час., причем в течение первого часа образцы нагревали под напряжением

до требуемой температуры, второй — выдерживали при этой температуре, а за третий час температуру снижали до комнатной; после этого электрическое поле отключали. Сразу по окончании поляризации измеряли методом электростатической индукции плотность заряда и знак заряда.

Разброс величин поверхностной плотности заряда для трех образцов, поляризованных в одинаковых условиях, не превышал 20%. При измерении поверхностной плотности заряда одной и той же пленки разброс последовательных показаний статического вольтметра не превышал 15%. Температуру поддерживали во время поляризации с точностью от 1 до 4%, а напряженность поля с точностью не более 2%. Для выполнения работы было заполировано более 300 образцов, которые после измерения начальной плотности заряда хранили в эксикаторах в незакороченном состоянии при относительной влажности 15—30%.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости начальной плотности заряда  $\sigma_{\text{нач}}$  от напряженности поляризующего поля  $E$  для пленок из лавсана и Ф-4 различной толщины.

Поляризацию всех образцов из лавсана проводили при  $110^\circ$ , а образцов из Ф-4 при  $135^\circ$ . Температуру поляризации подбирали по данным предварительных опытов. При указанных температурах не более половины образцов пробивалось при максимальной величине поля  $E$  (750 кв/см для лавсана и 660 кв/см для Ф-4).

С целью определения стабильности поверхностного заряда  $\sigma$  и времени жизни электретов были сняты зависимости  $\sigma$  от времени  $t$  после поляризации при различных величинах напряженности поляризующего поля  $E$  для пленок из лавсана и Ф-4. В качестве наиболее характерных на рис. 2 представлены кривые  $\sigma = f(t)$  для пленок из лавсана толщиной 70 мк и Ф-4 толщиной 40 мк. Поляризующие поля  $E$  для лавсана были выбраны 750, 600, 500, 400 и 200 кв/см, а для Ф-4 — 660, 500, 330 и 250 кв/см.

Чтобы подчеркнуть различие в стабильности заряда у лавсана и Ф-4, по данным измерений вычислена зависимость отношения  $\sigma / \sigma_{\text{нач}}$  от времени  $t$  для пленок различной толщины при одинаковой напряженности поля  $E = 500$  кв/см (рис. 3). На всех рисунках приводится значение  $\sigma$  для положительной стороны электретов.

Для определения влияния условий хранения поляризованных электретов, а также действия различных сред на стабильность заряда, пленки погружали на разное время в воду, физиологический раствор и в пенициллин, растворенный в воде\*. Установлено, что у лавсана

\* Результаты этих опытов могут быть использованы в медицине при изучении воздействия поля электретов на ткани живого организма.

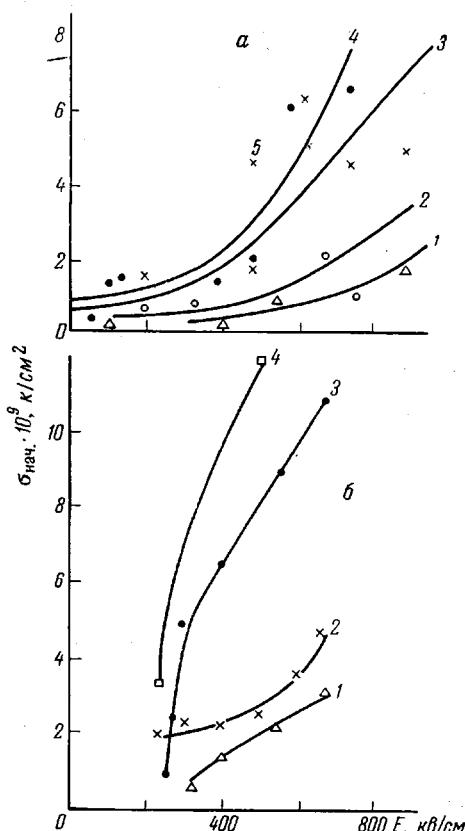


Рис. 1. Зависимость поверхности плотности начального заряда  $\sigma_{\text{нач}}$  от напряженности поляризующего поля  $E$  для полимерных пленок: из лавсана (а) и Ф-4 (б) толщиной:

1 — 15; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 70; 5 — 100 мк;  
6 — 1 — 30; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 100 мк

заряд снимается практически полностью даже при очень кратковременном помещении образца в любую из указанных жидкостей. У Ф-4 после хранения в растворе пенициллина в течение 30—40 мин. заряд падает в несколько раз, но не исчезает, при этом заряд на отрицательной стороне падает значительно меньше, чем на положительной.

При помещении пленки лавсана ( $d = 100 \text{ мк}$ ) и Ф-4 ( $d = 100 \text{ мк}$ ) на 1,5 часа в термостат при  $100^\circ$  наблюдали уменьшение заряда у пленки лавсана на порядок, а у пленки Ф-4 заряд сохранился прежним. Была снята также зависимость начального заряда электретов  $\sigma_{\text{нач}}$  от температуры поляризации от комнатной до  $135^\circ$  для пленок лавсана толщиной 20 и 50  $\text{мк}$  при  $E = 750 \text{ кв/см}$ . Ход зависимости  $\sigma_{\text{нач}}$  от температуры для обеих пленок идентичен. При  $90^\circ$  наблюдается максимум поверхностной плотности заряда как для пленки с  $d = 20 \text{ мк}$ , так и для пленки с  $d = 50 \text{ мк}$ .

Из общей закономерности выпадают лишь точки, полученные при комнатной температуре поляризации. Для пленки с  $d = 20 \text{ мк}$   $\sigma_{\text{нач}}$  при этих

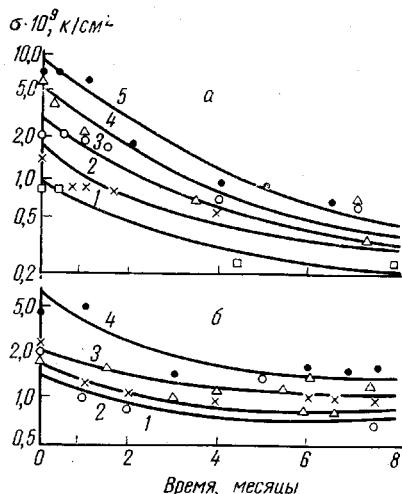


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности заряда  $\sigma$  от времени наблюдения для пленок из лавсана ( $d = 70 \text{ мк}$ ) (а) и Ф-4 ( $d = 40 \text{ мк}$ ) (б) при напряженности поля:  
а — 1 — 200; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600;  
5 — 750  $\text{кв/см}$ ; б — 1 — 250; 2 — 330;  
3 — 500; 4 — 660  $\text{кв/см}$

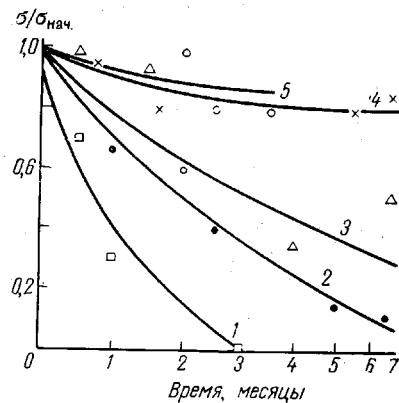


Рис. 3. Зависимость отношения поверхности плотности заряда  $\sigma$  в момент времени  $t$  к начальной поверхности плотности заряда  $\sigma_{\text{нач}}$  от времени наблюдения для пленок лавсана (1-3) и Ф-4 (4-5) толщиной: 1 — 15; 2 — 20; 3 — 70; 4 — 40; 5 — 50  $\text{мк}$

условиях минимальна, а для пленки с  $d = 50 \text{ мк}$  больше чем при повышенных температурах поляризации.

Для определения условий, при которых получается гетерозаряд, были проведены опыты по поляризации пленки из лавсана  $d = 20 \text{ мк}$  в сравнительно слабом электрическом поле. В результате было обнаружено, что небольшой гетерозаряд (порядка  $10^{-10} \text{ к/см}^2$ ) может быть получен при поляризующих полях меньше  $50 \text{ кв/см}$ . При дальнейшем хранении пленки такой гетерозаряд в гомозаряд не переходит. У пленок Ф-4 гетерозаряда получить не удалось.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сравнить свойства электретов, полученных из пленок лавсана и Ф-4, и сделать некоторые общие выводы об условиях получения стабильных пленочных электретов, обладающих сравнительно большим зарядом.

Начальная поверхностная плотность гомозаряда  $\sigma_{\text{нач}}$ , измеренная сразу после окончания поляризации, как у пленок лавсана, так и у пленок Ф-4 тем больше, чем больше напряженность поля и чем больше толщина пленки (рис. 1). Сопоставляя данные рис. 1 для пленок лавсана и Ф-4, можно отметить, что при высоких полях у Ф-4  $\sigma_{\text{нач}}$  в среднем на 20—40 %

выше, чем у лавсана. Однако мы не получили столь больших значений начального заряда, какие приводятся в работах [4, 5]. Максимальное значение  $\sigma_{\text{нач}}$  для пленок Ф-4 толщиной 100 мк имеет величину  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ к/см}^2$ , в то время как у авторов [4, 5] почти все электреты имели начальный заряд около  $4 \cdot 10^{-8} \text{ к/см}^2$ .

Начальная поверхностная плотность заряда зависит также от температуры поляризации. Эта зависимость имеет сходный характер для двух пленок из лавсана разной толщины. Наблюдающийся для обеих пленок максимум при  $90^\circ$  дает возможность предположить, что оптимальной температурой поляризации является температура стеклования. Разница в значениях  $\sigma_{\text{нач}}$  для пленок, поляризованных без нагревания, пока не ясна и требует дополнительных исследований. При температурах выше  $135^\circ$  у лавсана значительно снижается пробивное напряжение. Поэтому нельзя рекомендовать более высокие температуры для его поляризации.

Наиболее важным показателем качества электретов является стабильность поверхностной плотности заряда. Приведенные на рис. 2 и 3 временные зависимости  $\sigma$  и  $\sigma/\sigma_{\text{нач}}$  для электретов из пленок лавсана и Ф-4 показывают, что характер изменения заряда со временем у этих пленок различен. У лавсана за время наблюдения заряд не стабилизируется, а у Ф-4 ( $d = 40 \text{ мк}$ ) стабилизация наблюдается через 3—4 месяца, причем стабилизировавшийся заряд  $\sigma_{\text{стаб}}$  тем выше, чем больше поляризующее поле (рис. 2). При одной и той же напряженности поляризующего поля (рис. 3) скорость спада заряда тем больше, чем тоньше пленка. Однако у Ф-4, толщиной 40 и 50 мк, заряд спадает значительно медленнее, чем у лавсана, и для пленки Ф-4 ( $d = 50 \text{ мк}$ )  $\sigma_{\text{стаб}}$  составляет около  $1 \cdot 10^{-8} \text{ к/см}^2$ .

Полученные результаты согласуются с наблюдениями авторов [4, 5]. Как указывалось, эти авторы также получили из пленок Ф-4 более стабильные электреты, чем из лавсана. Стабильный заряд для Ф-4 в этих работах имеет значения  $\sigma_{\text{стаб}} = (0,5 - 3) \times 10^{-8} \text{ к/см}^2$ . Возможно, что наблюданное различие в величинах  $\sigma_{\text{нач}}$  и  $\sigma_{\text{стаб}}$  у нас и авторов [4, 5] связано с разными методами измерения поверхностной плотности заряда. Нами был применен известный метод электростатической индукции [7], а в работах [4, 5] использован новый компенсационный метод измерения заряда с помощью вибродатчика [8]. Результаты сравнения ряда методов измерения  $\sigma$  показывают, что поверхностная плотность заряда дисковых электретов, измеренная методом электростатической индукции, оказывается ниже, чем при измерении ее вибрационными методами. Однако вопрос об измерении заряда тонких пленок имеет свою специфику и требует дополнительных исследований.

Обсуждая полученные данные, необходимо иметь в виду, что во всех без исключения приведенных случаях поляризации в высоких полях получен гомозаряд. Процесс образования гомозаряда связан с возникновением разрядов в воздушном зазоре электрет — электрод [7]. Поле в зазоре определяется формулой [7]:

$$E_e = \frac{V + \frac{L(P - \sigma_r)}{\epsilon \epsilon_0}}{2d + \frac{L}{\epsilon}} = \frac{V}{2d + \frac{L}{\epsilon}} + \frac{P - \sigma_r}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (2)$$

где  $V$  — напряжение, приложенное к системе электроды — воздушные зазоры — пленка;  $d$  — толщина воздушного зазора;  $L$  — толщина пленки;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость пленки;  $P$  — поверхностная плотность гетерозаряда (поляризация);  $\sigma_r$  — поверхностная плотность гомозаряда пленки. Разность  $P - \sigma_r = \sigma$  представляет собой поверхностную плотность

заряда пленки, измеряемую на опыте\*. Из формулы (2) следует, что с ростом  $V$  поле  $E_e$  в воздушном зазоре увеличивается и образование гомозаряда облегчается. Этим объясняется рост гомозаряда полимерных пленок с увеличением напряженности поляризующего поля. Из (2) также следует, что при постоянном отношении  $V/L$  поле  $E_e$  в зазоре увеличивается с увеличением толщины пленки. Этим, по-видимому, объясняется увеличение начального с ростом толщины пленки. Формула (1), полученная авторами [4], является обобщением формулы (2) для случая поляризации пленки между вспомогательными диэлектриками.

Согласно феноменологической теории [7], электретный эффект может быть обусловлен или большой и медленно спадающей остаточной поляризацией (гетерозарядом), или большим и медленно рассасывающимся свободным гомозарядом, т. е. малой удельной проводимостью материала электрета. В последнем случае время жизни электрета равно времени максвелловой релаксации:

$$\tau_m = \frac{\epsilon}{k\gamma}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — удельная проводимость материала электрета;  $k = 1,13 \cdot 10^{13} \text{ а} \cdot \text{см}/\text{к}$  — коэффициент пересчета единиц. Если задаться временем  $\tau_m$ , равным 10 годам ( $3,1 \cdot 10^8$  сек), то  $\gamma$  должна по порядку величины составлять  $10^{-21} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Удельная проводимость у Ф-4 ближе к этой величине, чем у лавсана (табл. 2). Этим можно объяснить тот факт, что время жизни электретов из Ф-4 больше, чем у электретов из лавсана. Однако если предположить, что процесс спада заряда полностью обязан рассасыванию свободного гомозаряда за счет проводимости материала электрета, то, согласно формуле (3), для Ф-4 даже при наименьшей возможной проводимости  $\gamma = 10^{-20} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$   $\tau_m$  будет составлять примерно один год, а для  $\gamma = 10^{-19} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  — около месяца. Тем не менее, наши экспериментальные данные и данные авторов [4, 5] показывают, что время жизни электретов из пленок Ф-4 значительно больше. Отсюда следует, что время жизни гомоэлектретов определяется не только электропроводностью пленки.

Различное влияние влажной среды на сохранение заряда в пленках лавсана и Ф-4, по-видимому, связано с различной гидрофильтностью этих материалов. Если пленки лавсана частично смачиваются водой и имеют заметную влагопроницаемость, то фторопласт-4 практически гидрофобен и его влагопроницаемость равна нулю. Поэтому во влажной среде Ф-4 имеет меньшую обтемную и поверхностную проводимость, чем лавсан. Разная способность к сохранению заряда у электретов из лавсана и Ф-4 при повышенной температуре объясняется скорее всего разным характером изменения удельной проводимости этих пленок по мере увеличения температуры.

В пользу гипотезы о том, что электретный эффект в исследованных полимерных пленках в значительной мере обусловлен большим временем максвелловой релаксации свободного гомозаряда, вошедшего в полимерную пленку из воздушного промежутка электрет — электроды, свидетельствует и тот факт, что из полярного диэлектрика — лавсана, имеющего заметную остаточную поляризацию (гетерозаряд), получены менее стабильные электреты, чем из неполярного Ф-4, не имеющего заметной остаточной поляризации.

### Выводы

1. Анализ литературных данных показывает, что наиболее стабильные электреты могут быть получены из полимерных пленок с малой электропроводностью.

\* При  $|\sigma_r| > |P|$  заряд  $\sigma$  по знаку совпадает с гомозарядом. В этом случае говорят, что электретная пленка имеет гомозаряд.

2. Увеличение напряженности поляризующего поля приводит к росту начального гомозаряда. При одной и той же напряженности поля начальный гомозаряд возрастает с увеличением толщины пленки.

3. Гомозаряд и его стабильность у пленок фторопласта Ф-4 выше, чем у пленок лавсана при одинаковых условиях поляризации. Пленки из Ф-4 лучше сохраняют заряд в условиях повышенной температуры и влажности, а также в электропроводных жидкостях, чем пленки лавсана.

4. У пленок лавсана слабый гетерозаряд обнаружен при полях менее 50 кв/см, у пленок Ф-4 гетерозаряд не обнаружен.

5. Обсуждение экспериментальных данных с точки зрения теории электретов Свэнна — Губкина позволяет критически рассмотреть гипотезу об определяющей роли электропроводности в электретном эффекте у полимерных пленок. Следуя этой теории, можно объяснить зависимость поверхностной плотности начального заряда от напряженности поляризующего поля и толщины пленки.

Московский институт электронного  
машиностроения

Поступила в редакцию  
12 III 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, **149**, 302, 1963; В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, В. М. Фридкин, Кристаллография, **7**, 797, 1962.
2. А. Н. Губкин, В. А. Оглоблин, Высокомолек. соед., **B11**, 154, 1969.
3. G. M. Sessler, J. E. West, J. Acoust. Soc. America, **34**, 1787, 1962.
4. G. M. Sessler, J. E. West, J. Acoust. Soc. America, **40**, 1433, 1966; J. Electrochem. Soc., **115**, 836, 1968.
5. M. M. Perlman, C. W. Reedyk, J. Electrochem. Soc., **115**, 45, 1968.
6. R. A. Draughn, A. Catlin, J. Electrochem. Soc., **115**, 391, 1968.
7. А. Н. Губкин, Электреты, Изд-во АН СССР, 1961; Техн. физика, **27**, 1954, 1957.
8. C. W. Reedyk, M. M. Perlman, J. Electrochem. Soc., **115**, 49, 1968.

#### ELECTRETS FROM POLYMERIC FILMS

*A. N. Gu'bkin, T. S. Egorova, L. M. Kokorin,  
N. E. Zitser*

#### Summary

Literature data on electrets from polymeric films have been discussed. Electrets from terelene films (15, 20, 50 and 70  $\mu$ ) and teflon films (30, 40, 50 and 100  $\mu$ ) are studied. Dependences of charge density just after polarization ( $\sigma_{in}$ ) on tension ( $E$ ), (for terelene  $E = 200$ — $750$  kw/cm, for teflon  $E = 250$ — $660$  kw/cm) at  $110^\circ\text{C}$  (terelene) or  $135^\circ\text{C}$  (teflon) and polarization time equal to 3 hours are given. Dependence of  $\sigma_{in}$  on polarization temperature ( $20$ — $150^\circ\text{C}$ ) has been studied on terelene films of 20 and 50  $\mu$ . Time dependence of  $\sigma$  has been studied on all electrest. The value of  $\sigma_m$  is increased with tension of polarizing field and film thickness. The charge and its stability are higher in the case of teflon films ( $\sigma_m = 10^{-8}$  coul/cm $^2$  is not changed for 8 months). The experimental data are interpreted in terms of Swan-Gubkin's theory.