

обстоятельство свидетельствует о сложном механизме взаимодействия компонентов в тройных системах, что уже отмечалось ранее [8].

Возвращаясь к рис. 1, где приведены зависимости  $\lg f_{\max} = f(1/T)$  для пластифицированной полимерной смеси, можно видеть, что характер кривых определяется количеством пластификатора в смеси.

Из рис. 2, на котором приведены в связи с этим значения  $U$  для смесей с различными содержаниями ДОФ при разных температурах, видно, что пластифицирующее действие ДОФ определяется температурой, причем при более высоких температурах увеличение содержания пластификатора в смеси оказывает меньшее воздействие на энергию активации процесса дипольно-сегментальной релаксации.

Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию  
9 VIII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. И. Яновский, Авт. свид. 134017, 1960.
2. В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., 2, 1449, 1960.
3. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. И. Абрамова, Н. С. Прохорова, Успехи химии, 40, 142, 1971.
4. Р. С. Киселева, Х. Г. Миндиляров, В. С. Ионкин, Э. Ф. Губанов, Г. Г. Ушакова, Ф. А. Голикова, Ю. В. Зеленев, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., А14, 2978, 1972.
5. В. Н. Кузеев, А. Г. Клыкова, В. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 30, 77, 1968.
6. K. Fries, Plaste und Kautschuk, 18, 881, 1971.
7. М. С. Гуренков, А. И. Маклаков, Сб. аспирантских работ. Точные науки, КГУ, Казань, 1970, стр. 47.
8. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1968.

---

УДК 541.64 : 537.311

## СВЯЗЬ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ С ВЕЛИЧИНОЙ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

М. Э. Борисова, С. Н. Койков, В. А. Парубок,  
В. А. Фомин

Нами выполнены исследования для оценки роли электропроводности полимерных пленок в процессе разрядки для изготовленных на их основе электретов. Электреты с гомозарядом получали электронным облучением и в коронном разряде из пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и сополимера на основе тетрафторэтилена (Ф4МБ) толщиной 10–15 мкм.

Были изучены спады электретной разности потенциалов  $U_a$  со временем хранения электретов  $t$  при комнатной и повышенных температурах как в свободном состоянии (без электродов), так и между замкнутыми накоротко электродами. Если электреты хранили в свободном состоянии, то зависимость  $\lg U_a = f(t)$  характеризовалась совокупностью двух (для Ф4МБ) или трех (для ПЭТФ) прямолинейных участков (рис. 1), т. е.

$$U_a = U_i e^{-t/\tau_i} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (1)$$

где  $\tau_i$  — время релаксации,  $U_i$  — соответствующий предэкспоненциальный множитель. При этом  $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$ , т. е. скорость спада  $U_a$  уменьшается со временем хранения. Вероятно, это связано с уменьшением тока проводимости полимера [1] в собственном поле электрета.

Все значения времен релаксации экспоненциально зависят от температуры, зависимости  $\lg \tau_i = f(1/T)$  характеризуются такими же линиями с изломом при температуре стеклования  $T_c$  (рис. 2), как и зависимости  $\lg \gamma = f(1/T)$  [1].

При хранении между замкнутыми накоротко электродами происходит существенное ускорение разрядки электретов, если обеспечен плотный контакт электродов из свинцовой фольги или проводящей резины давлением  $p = 1,5 \text{ кГ/см}^2$ . В этом случае полная разрядка электретов ПЭТФ

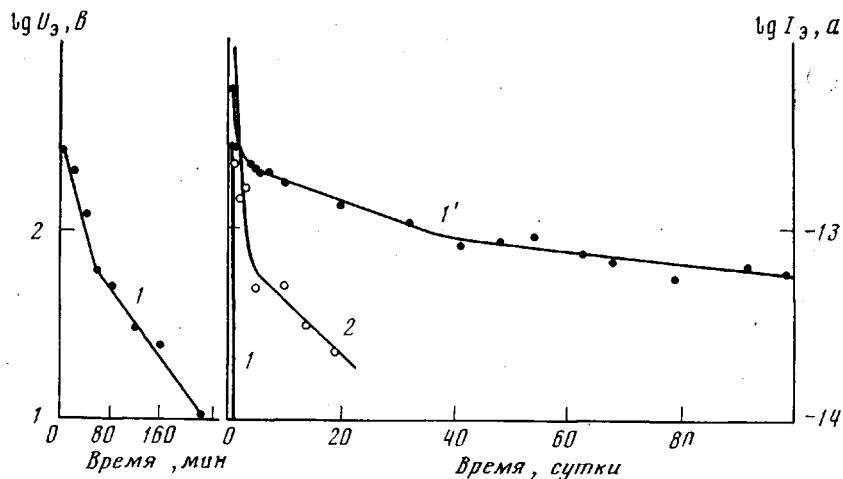


Рис. 1. Зависимость электретной разности потенциалов (1, 1') и тока разрядки (2) от времени:

1, 2 — при плотном контакте с электродами, 1' — при неплотном. Пленки ПЭТФ толщиной 10 мкм

завершается даже при комнатной температуре за несколько суток, а зависимости  $\lg U_3 = f(t)$  и  $\lg I_3 = f(t)$  носят ступенчатый характер (рис. 1). Направление тока разрядки  $I_3$  соответствует движению носителей заряда в приэлектродных слоях полимерной пленки. Если между электродами и пленкой поместить изолирующие прокладки из политетрафторэтилена (сохранив неизменными прочие условия, в том числе и давление), то разрядка электретов происходит так же, как и в свободном состоянии.

Изучена электропроводность полимерных пленок и изготовленных из них электретов при недостаточно плотном контакте с электродами (давление  $150 \text{ Г/см}^2$ ), который обеспечивал сохранение электретного состояния в течение всего времени измерения. Установлено, что величина тока проводимости спадает с течением времени как для электретов, так и для исходных полимерных пленок, достигая относительно стабильного значения  $I_{\text{stab}}$  примерно через 1 час после начала измерений. Вольт-амперные характеристики  $I_{\text{stab}} = f(U)$  для электретов и исходных пленок близки (рис. 3): удельное сопротивление примерно одинаково в обоих случаях ( $\rho = (1,0-2,2) \cdot 10^{18} \text{ ом} \cdot \text{см}$  для ПЭТФ и  $\rho = (0,9-2,4) \cdot 10^{19} \text{ ом} \cdot \text{см}$  для Ф4МБ при комнатной температуре).

Исследована температурная зависимость удельной проводимости и рассчитаны значения времени максвелловской релаксации  $\tau_m = \varepsilon \varepsilon_0 / \gamma$  для пленок ПЭТФ и Ф4МБ ( $\varepsilon \varepsilon_0$  — абсолютное значение диэлектрической проницаемости). Установлено, что зависимости  $\lg \tau_m = f(1/T)$  аналогичны  $\lg \tau_i = f(1/T)$ . Для ПЭТФ при  $T > T_c$  величины  $\tau_m$  и  $\tau_3$  (рис. 2) близки, и энергии активации  $u_m$  и  $u_3$  практически одинаковы ( $u_m \approx u_3 \approx 1,65 \text{ эв}$ ). То же можно сказать и о величинах  $\tau_m$  и  $\tau_2$  для Ф4МБ. Этот эффект свидетельствует о том, что разрядка электретов из пленок ПЭТФ и Ф4МБ обусловлена собственной электропроводностью полимерных пленок.

Исследование токов термодеполяризации (ТДП) для электретов ПЭТФ и Ф4МБ при линейном повышении температуры со скоростью  $v = 1,5^\circ \text{К/мин}$  показало, что направление тока ТДП при плотном контакте соответствует движению носителей заряда в приэлектродных слоях, а при наличии изолирующих прокладок — движению носителей через внутренние слои пленки. Максимум тока ТДП при плотном контакте находится

при более низкой температуре, чем при наличии прокладок (рис. 4). Эти факты свидетельствуют о том, что проводимость поверхностных слоев пленки выше, чем внутренних.

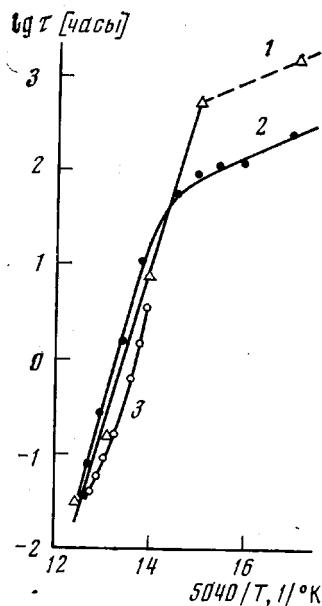


Рис. 2. Зависимости времен релаксации от температуры для электретов из пленки ПЭТФ: 1 —  $\tau_3$ ; 2 —  $\tau_m$ ; 3 —  $\tau_d$

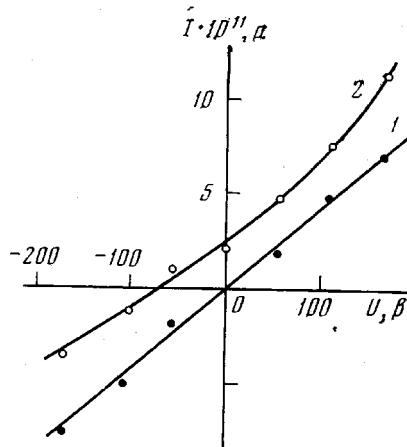


Рис. 3. Зависимость тока проводимости от напряжения для пленок ПЭТФ (1) и изготовленных на их основе электретов (2)

При наличии прокладок ток ТДП определяется выражением

$$I = \frac{S\epsilon_0\epsilon_8\epsilon_h}{\epsilon_h\delta + \epsilon_8h} \cdot \frac{U_0}{\tau_d} e^{-\int_{T_0}^T \frac{dT}{v\tau_d}}, \quad (2)$$

где  $\tau_d = \frac{\epsilon_0(\epsilon_h\delta + \epsilon_8h)}{\gamma_h\delta + \gamma_8h}$  — время максвелловской релаксации слоистого диэлектрика,  $\epsilon_8$ ,  $\delta$ ,  $\gamma_8$ ,  $\epsilon_h$ ,  $h$ ,  $\gamma_h$  — диэлектрическая проницаемость, толщина и проводимость прокладок и электрета соответственно,  $U_0$  — начальная электретная разность потенциалов,  $T = T_0 + vt$ .

Согласно (2) время релаксации может быть определено по экспериментальным кривым тока ТДП из известного соотношения

$$\tau_d = Q(t)/I(t), \quad (3)$$

где  $Q(t)$  — количество заряда, переносимое во внешней цепи после времени  $t$ ,  $I(t)$  — ток деполяризации в момент времени  $t$ .

Рассчитанные из (3) значения  $\tau_d$  оказались незначительно меньше, чем  $\tau_m$  и  $\tau_3$  (рис. 2), а рассчитанные по (2) с учетом экспериментальных значений  $\gamma_h$  (при  $\gamma_8 \ll \gamma_h$ ) максимумы тока ТДП оказались немного сдвинуты по сравнению с измеренными в сторону более высоких  $T$  на величину  $\Delta T = 8^\circ \text{К}$  для ПЭТФ и  $\Delta T = 23^\circ \text{К}$  для Ф4МБ (рис. 5). Требуются дополнительные исследования, чтобы выяснить причину небольшого различия расчетных и экспериментальных максимумов тока ТДП.

Полученные результаты подтверждают роль электропроводности полимерных пленок в процессе разрядки электретов, изготовленных электронным облучением и в коронном разряде. Если электрет находится в свободном состоянии или контакт с электродами нарушен введением изолирующих прокладок, то разрядка происходит благодаря движению носителей через средние слои: роль сквозной электропроводности подтверждается близким соответствием значений  $\tau_m$ ,  $\tau_3$  ( $\tau_2$ ) и  $\tau_d$ . Если же создан плотный контакт между электродом и поверхностью пленки (давление  $1,5 \text{ кГ/см}^2$ ), то направление тока меняется на обратное и процесс разрядки сильно облегчается — время разрядки резко сокращается при постоянной температуре, максимум тока ТДП при линейном нагреве смещается в сторону более низких значений температуры. В этом случае разрядка осуществляется

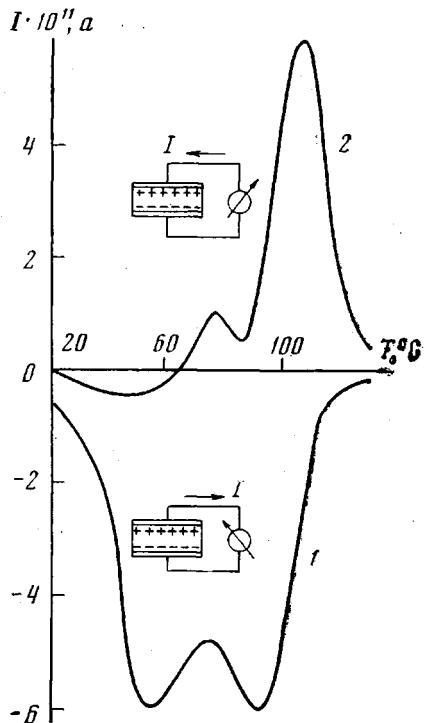


Рис. 4

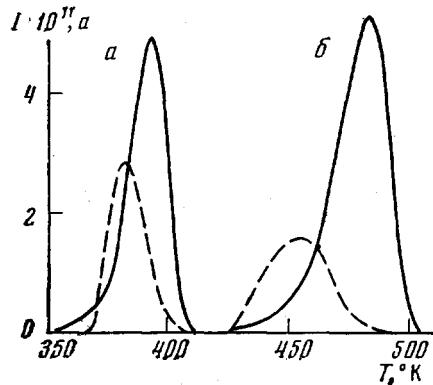


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость тока термодеполяризации электретов из пленки ПЭТФ от температуры при плотном контакте электрета с электродами (1) и при наличии тефлоновой прокладки между ними (2)

Рис. 5. Экспериментальные (пунктир) и расчетные зависимости (сплошная линия) тока термодеполяризации от температуры для электретов, полученных из пленок ПЭТФ (а) и Ф4МБ (б)

ляется через наружные слои, обладающие повышенной проводимостью по сравнению со внутренними.

В соответствии со сказанным процессы деполяризации пленочных полимерных электретов можно описать простой моделью, учитывающей неоднородность (слоистую структуру) диэлектрика по величине проводимости и накопление заряда на границе раздела слоев. Была рассмотрена пятислойная модель электрета, которая сводится к модели трехслойного конденсатора со значениями  $h_1 \ll h_2 \ll h_3$ ,  $\gamma_1 \gg \gamma_2 \gg \gamma_3$ . В этом случае процесс разрядки характеризуется уравнениями

$$d\sigma_1/dt = \gamma_1 E_1 - \gamma_2 E_2; \quad d\sigma_2/dt = \gamma_2 E_2 - \gamma_3 E_3 \quad (4)$$

$$E_1 h_1 + E_2 h_2 + E_3 h_3 = 0,$$

где  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  — плотность поверхностного заряда на границах раздела слоев.

Решение системы (4) имеет вид

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= A_{11}e^{-t/\tau_1} + A_{12}e^{-t/\tau_2} \\ \sigma_2 &= A_{21}e^{-t/\tau_1} + A_{22}e^{-t/\tau_2},\end{aligned}\quad (5)$$

где  $A_{ij}$ ,  $\tau_i$  определяются, как обычно, в ходе решения (4). Для частного случая  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$ ,  $h_1 : h_2 : h_3 = 1 : 10 : 100$ ,  $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 100 : 10 : 1$  получены зависимости плотности тока разрядки  $j$  и электретной разности потенциалов  $U_0$  от времени в виде суммы двух экспонент

$$\begin{aligned}j &= -\sigma_0 \gamma / \varepsilon_0 \varepsilon (0,0882e^{-t/\tau_1} + 0,00683e^{-t/\tau_2}) \\ U_0 &= \sigma_0 h / \varepsilon_0 \varepsilon (99,2e^{-t/\tau_1} + 0,8e^{-t/\tau_2}),\end{aligned}\quad (6)$$

где

$$\tau_1 = \varepsilon_0 \varepsilon / 0,990 \gamma_1, \quad \tau_2 = \varepsilon_0 \varepsilon / 0,092 \gamma_1.$$

Согласно (6) величина  $U_0$  спадает со временем более быстро, чем  $j$ , а направление тока разрядки соответствует движению носителей в приэлектродном слое. Это соответствует опытным данным, характеризующим разрядку электретов при плотном контакте с электродами.

Итак, уточнена роль электропроводности в процессе деполяризации пленочных полимерных электретов и предложена модель, описывающая основные закономерности процесса деполяризации.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
12 VIII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1970.

УДК 541.64 : 532.135

#### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОБРАЩЕНИЕМ ФАЗ

*Г. Л. Кирьянов, Р. М. Васенин, Б. Н. Динзбург*

Известно [1], что большинство смесей полимеров представляют собой гетерогенные, термодинамически несовместимые системы. В зависимости от соотношения компонентов в них возможно обращение фаз, сопровождающееся изменением физических свойств. Реологические свойства бинарных систем исследованы в ряде работ [1, 2], в которых установлено, что изменение вязкости смеси происходит по экстремальной зависимости, причем отмечен эффект резкого падения вязкости в области обращения фаз.

Целью данной работы явилось изучение реологических свойств бинарных гетерогенных смесей олигомеров при различных соотношениях компонентов, включая область обращения фаз.