

УДК 541.64:621.319.2

**О МЕХАНИЗМЕ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЗАРЯДА
В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ**

***В. П. Шуваев, Б. И. Турышев, О. С. Романовская,
А. М. Лобанов, В. П. Воробьев, Г. Д. Мясников,
О. Д. Кузнецова***

Изложены результаты комплексного изучения релаксации электретного гомозаряда σ , объемной γ_v и поверхностной γ_s , электропроводности в условиях повышенной влажности ($95 \pm 3\%$), а также угла смачивания θ водой для пленок полимеров различного химического строения (фторполимеры Ф4МБ-2 и Ф3М, полипропилен, полистирол, полизтилентерефталат, полиимид ПМ-1). Экспериментально подтверждено предположение о преимущественно поверхностном механизме релаксации заряда. Получены эмпирические соотношения, связывающие σ , γ_s , θ и время релаксации τ_p , а также выражение для функции релаксации гомозаряда.

Пленочные полимерные электреты представляют значительный интерес при использовании их в качестве высокостабильных миниатюрных источников электрического поля. Возможности и области практического применения электретов в значительной мере определяются стабильностью электретного заряда в условиях повышенной влажности. Целенаправленное решение этой важной практической задачи связано с выяснением механизма релаксации заряда в условиях повышенной влажности, прежде всего с определением функции релаксации $\Phi(\tau)$ в выражении

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 \Phi(\tau), \quad (1)$$

где σ_0 — начальная поверхностная плотность заряда. В ряде работ [1—3] экспериментально установлено, что время жизни τ_p электретов, а следовательно, их эффективность и сроки эксплуатации резко снижаются с повышением влажности окружающей среды. Высказывается предположение [1, 2], что наблюдаемый эффект связан с адсорбцией молекул воды на поверхности пленки. С другой стороны, известно [4, 5], что адсорбция молекул воды приводит к росту поверхностной электропроводности полимерных пленок, однако имеющиеся данные не позволяют сделать определенных заключений о механизме релаксации электретного заряда и установить количественную взаимосвязь времени релаксации τ_p с другими объемными или поверхностными физическими параметрами полимерной пленки.

В данной работе исследована стабильность электретного гомозаряда, характеризуемого величиной τ_p , удельной объемной γ_v и поверхностной γ_s , электропроводности в условиях повышенной влажности ($95 \pm 3\%$), а также угла смачивания θ водой поверхности пленок из полимеров различного химического строения (фторполимеров Ф4МБ-2 и Ф3М, полипропилена (ПП), полистирола (ПС), полизтилентерефталата (ПЭТФ) и полиимида марки ПМ-1) с целью установления взаимосвязи между τ_p , γ_s , γ_v и θ . Некоторые характеристики исследованных пленок приведены в таблице.

На одну из поверхностей пленок наносили слой алюминия вакуумным распылением. Электретный гомозаряд наносили на пленки в коронном разряде с применением электродов игла — плоскость (рис. 1). Использование сетчатого электрода,

соединенного с нижним плоским электродом, существенно облегчает получение образцов с заданной начальной плотностью заряда. Радиус закругления иглы 6 мкм, поляризующее напряжение 3,5—7,0 кВ в зависимости от L пленки, время воздействия короны 3—5 сек. Такой режим поляризации при указанной электродной схеме позволяет получать значения σ_0 от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ к/см². Учитывая влияние σ_0 на зависимость $\sigma - t$ [1, 6], для всех исследованных образцов значение начальной плотности заряда выбиралось примерно постоянным и составляло $(4-5) \cdot 10^{-8}$ к/см². Перед поляризацией образцы промывали этиловым спиртом с последующей сушкой с целью удаления поверхностных загрязнений и статического электричества, которые, как показали контрольные эксперименты, существенно влияют на однородность распределения σ_0 по поверхности пленки и воспроизведимость кривых $\sigma - t$ даже при $\sigma_0 \approx \text{const}$. Для каждого полимера из 6 электретных мембран помещали

в экскатор с влажностью $95 \pm 3\%$, 3 остальных контрольных образца помещали в экскатор с хлористым кальцием. Плотность электретного заряда измеряли бесконтактным компенсационным методом и рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{\epsilon \epsilon_0 V}{L}, \quad (2)$$

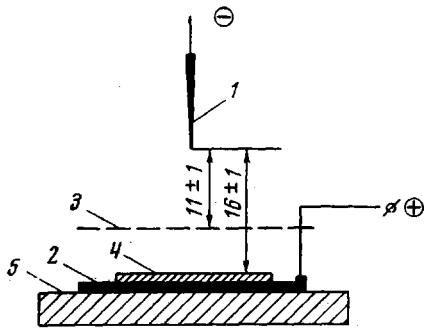


Рис. 1. Схема электродного устройства для получения электретов в коронном разряде:

1 — игольчатый электрод, 2 — высоковольтный плоский электрод, 3 — управляющая сетка, 4 — поляризуемая пленка, 5 — изолирующая подставка из фторполимера Ф-4

спадает заряд у ПС, ПЭТФ и ПМ-1 полученных для контрольных образцов, видно, что величина σ заметно снижается в ряду полимеров Ф4МБ-2, ПП, ФЗМ, ПС, ПЭТФ и ПМ-1. Особенно интенсивно (кривые 4, 5 и 6). Из данных, полученных над CaCl_2 (рис. 2, б), хранящихся в течение первых суток, практически сохраняя заряд в дальнейшем на достаточно высоком уровне — $(2,5-4,5) \cdot 10^{-8}$ к/см². Зависимость $\lg \sigma$ от t при $95 \pm 3\%$ влажности имеет линейный характер в исследованном интервале времен и, следовательно, может быть удовлетворительно описана экспоненциальной функцией с одним временем релаксации

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_p} \right), \quad (3)$$

которая, как правило, не выполняется при обычных условиях (влажность не более 75%, температура не выше 40°) [1, 6, 7]. Известно [6], что при хранении электретов из полимерных пленок в комнатных условиях и особенно при повышенной температуре наблюдается качественная корреляция между стабильностью σ и объемной электропроводностью, а именно с ростом γ_e время релаксации уменьшается. В условиях повышенной влажности возможна суперпозиция объемного и поверхностного процессов релаксации электретного заряда. В связи с этим для всех изученных нами пленок были измерены значения γ_e и γ_s при влажности $95 \pm 3\%$ в специально сконструированной ячейке с помощью динамического электрометра типа ТР-84М фирмы «Takeda Riken» (Япония). Оказалось, что величина γ_e составляет $10^{-18}-10^{-19} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (время выдержки под напряжением 60 мин.) для всех исследованных полимеров и по порядку величины совпадает с данными по объемной проводимости при комнатной влажности (таблица). Величина γ_s при повышенной влажности существенно зависит от природы полимера и возрастает в ряду Ф4МБ-2, ПП, ФЗМ, ПС, ПЭТФ и ПМ-1 с 10^{-18} до 10^{-14} ом^{-1} . При этом, как показано на

рис. 3, зависимость $\lg \tau_p$ от $\lg \gamma_s$ имеет линейный характер и может быть описана эмпирической формулой

$$\tau_p = K \gamma_s^{-1}, \quad (4)$$

где K – коэффициент пропорциональности, равный $(3 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \text{ сек}$.

Значения τ_p были рассчитаны согласно уравнению (3) по данным рис. 2, а. Результаты сопоставления τ_p , γ_s и γ_v убедительно свидетельствуют о линейной зависимости $\lg \tau_p$ от $\lg \gamma_s$.

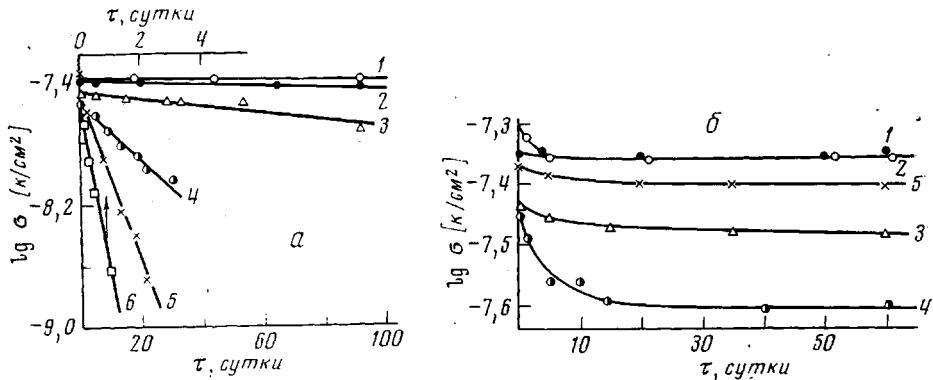


Рис. 2. Зависимость плотности электретного заряда от времени в условиях относительной влажности $95 \pm 3\%$ (а) и при хранении над CaCl_2 (б) при $22 \pm 2^\circ$:

1 – Ф4МВ-2, 2 – ПП, 3 – ФЗМ, 4 – ПС, 5 – ПЭТФ, 6 – ПМ-1

вуют в пользу преимущественно поверхностного механизма рассасывания электретного заряда в условиях повышенной влажности.

Зависимость γ_s от строения полимера, очевидно, обусловлена их различной способностью к адсорбции молекул воды [8]. В связи с этим были измерены значения угла смачивания θ для изученных полимеров и сопоставлены с данными по γ_s и τ_p . Как можно видеть из рис. 4, связь между τ_p , γ_s и θ может быть представлена соотношениями

$$\tau_p = \tau_p(0) \exp(\alpha \theta) \quad (5)$$

$$\gamma_s = \gamma_s(0) \exp(-\beta \theta), \quad (6)$$

где $\tau_p(0)$ и $\gamma_s(0)$ соответствуют $\theta=0$ и равны соответственно (25 ± 5) сек. и $(1 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ ом}^{-1}$. При этом $\alpha \approx \beta$ и составляет $0,2 \text{ град}^{-1}$. В этом случае из соотношений (4) – (6) следует

$$k = \tau_p(0) \gamma_s(0) \quad (7)$$

и составляет $(3 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \text{ сек}$, что согласуется со значением параметра k , рассчитанным из зависимости $\tau_p - \gamma_s$.

Значения толщины L , диэлектрической проницаемости ϵ и удельной объемной электропроводности γ_v исследованных полимерных пленок при $20 \pm 2^\circ$ и относительной влажности $60 \pm 15\%$

Характеристики	Полимер					
	Ф4МВ-2	ПП	ФЗМ	ПС	ПЭТФ	ПМ-1
$L, \text{мкм}$	9	9	30	20	10	38
$\epsilon (60 \text{ гц})$	2,05	2,25	2,85	2,55	3,10	3,50
$\gamma_v^*, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$: 1 мин.	$\sim 10^{-17}$	$\sim 10^{-16}$				
60 мин.	$\sim 10^{-19}$	$\sim 10^{-18}$				

* Значения γ_v измерены при 1 и 60 мин. под напряжением 100 в.

Полученные результаты позволяют более определенно выразить функцию релаксации электретного заряда в виде

$$\Phi(\tau) = \exp\left(-\frac{\gamma_s}{k}\tau\right) \quad (8)$$

и соответственно

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\gamma_s}{k}\tau\right), \quad (9)$$

где k — параметр, не зависящий от величины θ .

Результаты изучения релаксации электретного заряда, объемной и поверхностной электропроводности, а также смачиваемости водой пленок

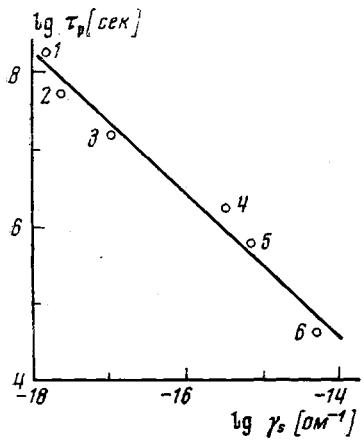


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg \tau_p$ от $\lg \gamma_s$ при относительной влажности $95 \pm 3\%$ и $22 \pm 2^\circ$: 1 — Ф4МБ-2, 2 — ПП, 3 — ФЗМ, 4 — ПС, 5 — ПЭТФ, 6 — ПМ-1

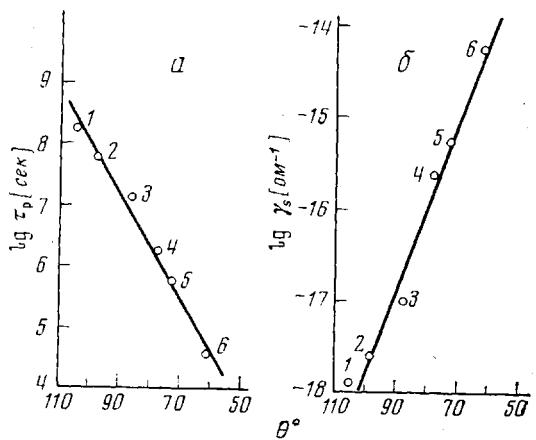


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg \tau_p$ (а) и $\lg \gamma_s$ (б) от угла смачивания θ водой:

1 — Ф4МБ-2, 2 — ПП, 3 — ФЗМ, 4 — ПС, 5 — ПЭТФ, 6 — ПМ-1

из полимеров различного строения позволяют заключить, что в условиях повышенной влажности электретный гомозаряд релаксирует преимущественно по поверхностному или приповерхностному слою пленки.

Установление количественной связи τ_p с γ_s и θ имеет важное практическое значение, так как может послужить основой для разработки методов оценки сроков службы электретных преобразователей в наиболее критических условиях — при повышенной влажности (98%).

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Губкин, Т. С. Егорова, М. М. Кокорин, Н. Е. Зицер, Высокомолек. соед., A12, 602, 1970.
2. I. M. Sessler, I. E. West, Appl. Phys. Letters, 17, 507, 1970.
3. Г. В. Ефашкин, А. Э. Шемьи-Заде, Сб. Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках, Труды МИЭМ, 1972, вып. 7, стр. 212.
4. I. Sawa, J. H. Calderwood, J. Phys. Chem. Solid St. Phys., 4, 2313, 1971.
5. Y. Awakum, J. H. Calderwood, J. Phys. D. Appl. Phys., 5, 1038, 1972.
6. М. П. Эйдельштадт, О. С. Романовская, В. П. Шуваев, А. М. Сергунько, Г. Д. Мясников, О. Д. Лесных, Пласт. массы, 1974, № 9, 41.
7. I. M. Sessler, I. E. West, J. Appl. Phys., 43, 922, 1972.
8. K. Kanasaki, T. Kodana, Surface Sci., 51, 294, 1975.