

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И ТОКОВ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кочервинский В. В., Бойцов В. Г., Рычков А. А.

При изготовлении полимерных короноэлектретов большое значение уделяется прогнозированию их стабильности. Эта проблема не может быть решена без знания механизма поляризации, природы центров захвата носителей и влияния предыстории полимера на характер его морфологии. В литературе имеются отдельные попытки связать характер релаксационных процессов, в частности термодеполяризацию, с некоторыми структурными характеристиками, например с размером [1] или массовой долей сферолитов [2]. В настоящей работе представлены данные, свидетельствующие о связи структурных характеристик материала и кривых термостимулированной деполяризации (ТСД).

Исследовали неориентированные и одноосно ориентированные пленки ПТФЭ толщиной 20 мкм. Формирование электретного состояния в исследуемых пленках осуществляли путем зарядки образцов в отрицательной короне при комнатной температуре [3] до величины поверхностной плотности заряда $4,4 \cdot 10^{-4}$ Кл/м². Кривые токов ТСД получали в ячейке с блокирующим зазором [4] в режиме линейного нагревания со скоростью 5 град/мин. Структурные исследования проведены рентгеновским фотометодом на установке УРС-60 М и методом малоуглового рассеяния поляризованного света. Источником служил лазер ЛГ-75 с длиной волны 632,8 нм. Регистрацию света осуществляли на фотопленку, что позволяло оценивать интенсивность рассеяния в зависимости от радиального θ и азимутального μ углов.

На рис. 1 представлены кривые ТСД для пленок обоих типов. Температурная зависимость тока I характеризуется одним максимумом, приходящимся примерно на область плавления кристаллитов ПТФЭ. Из этого

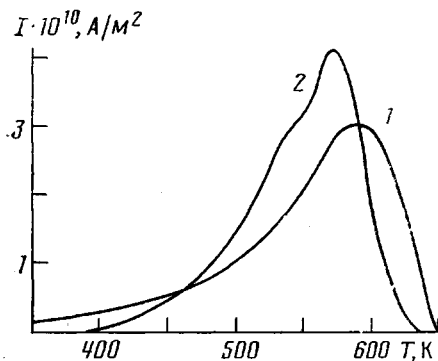


Рис. 1. Кривые ТСД для неориентированных (1) и ориентированных (2) пленок ПТФЭ

можно заключить, что данный максимум связан с релаксацией заряда за счет α_c -процесса, часто наблюдаемого в кристаллизующихся полимерах вблизи плавления [5]. Из рис. 1 видно, что кривая 1 характеризуется большей шириной, что соответствует более широкому спектру времен релаксации данного процесса. Это, на наш взгляд, следует связывать со структурными различиями исследованных пленок. На рис. 2 представлены фоторентгенограммы обеих пленок. Видно, что если в неориентированной пленке оси кристаллитов располагаются практически беспорядочно, то в ориентированной пленке имеется преимущественное направление,

о чем можно судить по усилению экваториального рассеяния для основного рефлекса (100). Эффекты дополнительной ориентации заметно сказываются и на характере надмолекулярной структуры. На рис. 3, а представлена картина рассеяния от неориентированной пленки. Вид H_V зависимости (скрещенные поляризаторы) в виде комбинации двух фигур рассеяния (при малых углах типа +, при больших — в виде X) характерен для фторсодержащих полимеров [6, 7].

Характер рассеяния в параллельных поляризаторах показывает, что рассеяние происходит на элементах в форме оптически анизотропных цилиндров с диаметром, много меньшим длины, составляющей несколько

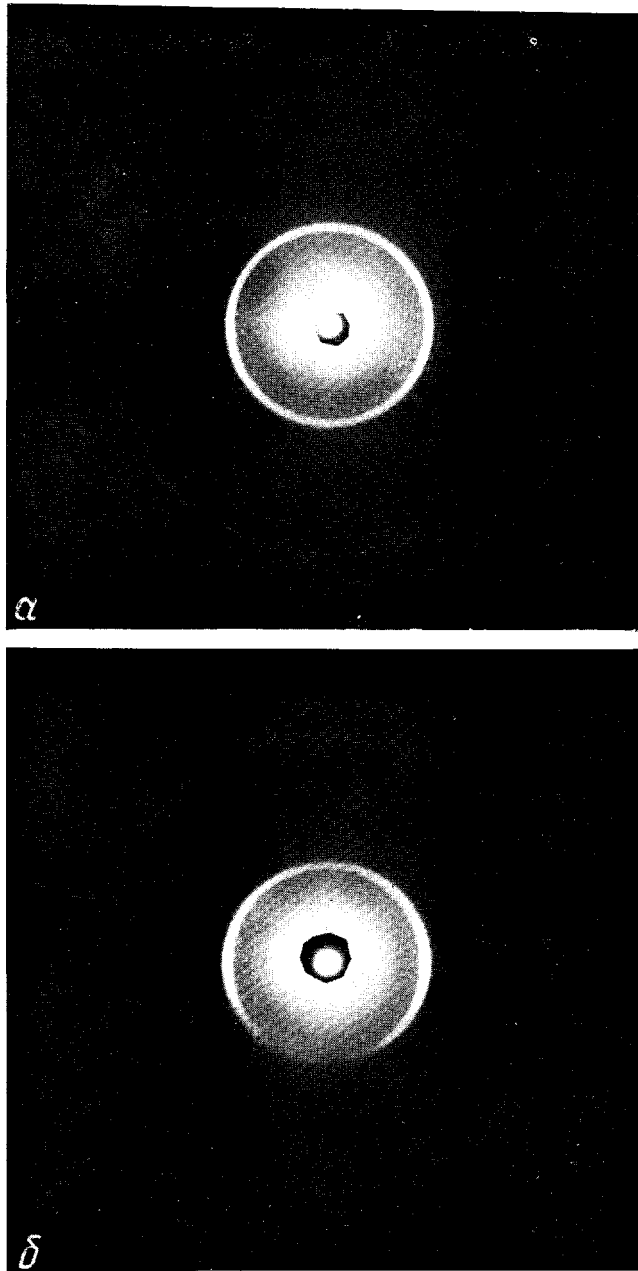


Рис. 2. Фоторентгенограммы неориентированной (α) и ориентированной пленок ПТФЭ (δ)

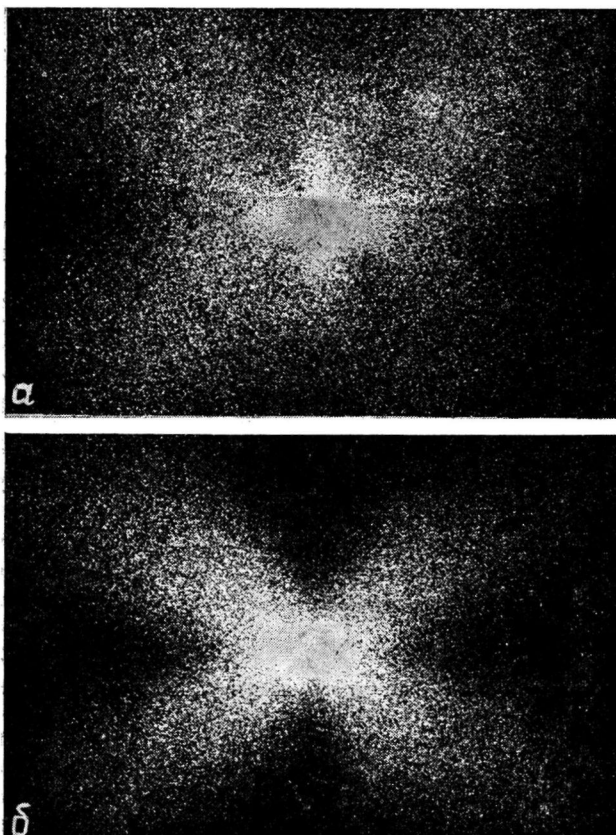


Рис. 3. Индикатриса рассеяния от неориентированной (а) и ориентированной пленок ПТФЭ (б). Скрещенные поляризаторы H_V , экспозиция 1/8 (а) или 1/15 с (б)

микрон. Сопоставление наших данных с модельными расчетами [8] показывает, что рассеивающие частицы обладают отрицательным двойным лучепреломлением (оси макромолекул расположены перпендикулярно длинной оси цилиндра), а их объемная доля составляет $\sim 0,6$.

Отмеченную особенность рассеяния в неориентированной пленке (при малых углах типа +, а при больших типа X), согласно работе [7], следует связывать с возможностью объединения большого числа оптически анизотропных цилиндров в агрегаты, в которых надо учитывать эффекты межчастичной интерференции. Однако слабо выраженная азимутальная зависимость интенсивности H_V и ее плавное понижение с увеличением радиального угла θ (при $\mu=45^\circ$) (рис. 3, а) указывает [9–11], что отмеченные оптически анизотропные цилиндры плохо коррелированы в этих агрегатах.

Характер морфологии заметно изменяется после проведения процесса ориентаций. Из рис. 3, б видно, что H_V -рассеяние имеет более однозначный характер (форма индикатрисы типа X). Непрерывное снижение интенсивности рассеяния с радиальным углом (при $\mu=45^\circ$) указывает, что и в этом случае рассеяние происходит на структурах в виде оптически анизотропных цилиндров. Однако характер их взаимного расположения отличен от такового в неориентированных пленках. Действительно, как видно из сравнения рис. 3, а и б, для ориентированной пленки отмечается более резкая зависимость интенсивности H_V -рассеяния от радиального угла (при $\mu=45^\circ$) и более четко выраженная ее зависимость от азимутального угла (при больших θ). В соответствии с работами [9–11] это

свидетельствует о более высокой корреляции во взаимном расположении оптически анизотропных цилиндров. Ее можно представить в виде слабого отклонения оптических (кристаллографических) осей цилиндров вдоль, например, продольного размера микрофибриллы.

Различие в морфологии ориентированных пленок в сочетании с отмеченной выше меньшей полушириной максимума тока ТСД (рис. 1) позволяет высказать определенные предположения о природе ширины энергетического спектра ловушек. Видимо, совершенствование внутреннего порядка в надмолекулярных структурах ПТФЭ должно сужать энергетическое распределение центров захвата.

Это не противоречит квантово-электронной теории аморфных материалов [12]. Действительно, центры захвата в ПТФЭ (и, по-видимому, в полимерах) обусловлены существованием непрерывного спектра флуктуационных уровней. Флуктуации в полимерах являются долгоживущими, и поэтому такие уровни — ловушки для зарядов. Характер распределения спектра ловушек при этом определяется распределением размеров флуктуаций. Из наших данных следует, что речь должна идти о флуктуациях ориентации. Действительно, общая теория рассеяния света показывает, что рассеяние образцов, находящихся между поляризаторами с перпендикулярными направлениями поляризации (H_V) обусловлено наличием флуктуаций ориентации [10]. Наличие асимметрии на кривых ТСД со стороны низких температур указывает, по-видимому, на наличие слабого процесса релаксации заряда в области стеклования. Так как ориентация пленки приводит к сужению низкотемпературной части кривой ТСД, это означает, что совершенствование внутреннего порядка в структурах при вытяжке сказывается на энергетическом спектре центров захвата, находящихся и в межкристаллических областях. Это согласуется с представлениями, развиваемыми в работе [13], где релаксация заряда в области α_c -процесса связывается с центрами захвата, локализованными на границе раздела аморфной и кристаллической фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Myslinski P., Kruszewski M. *Polymer Bull.*, 1980, v. 2, № 3, p. 761.
2. Wissler G. E., Crist B. J. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1980, v. 18, № 6, p. 1257.
3. Бойцов В. Г., Рычков А. А. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 6, № 13, с. 1139.
4. Бойцов В. Г., Рычков А. А. Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 7, № 2, с. 98.
5. Гоффман Дж. Д., Вилльямс Г., Пассаглия Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 193.
6. Adams G. C., Stein R. S. J. *Polymer Sci. A-2*, 1968, v. 6, № 1, p. 31.
7. Hashimoto T., Ebisu S., Kawai H. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1981, v. 19, № 1, p. 59.
8. Chu W. H., Yoon Y. J. *Polymer Sci., Polymer Symp.* 1977, № 61, p. 17.
9. Prud'homme R. E., Stein R. S. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1974, v. 12, № 9, p. 1805.
10. Misra A., Stein R. S. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1979, v. 17, № 2, p. 235.
11. Hashimoto T., Murakami Y., Kawai H. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, № 8, p. 1613.
12. Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных проводников. М.-Л.: Изд-во АН СССР, с. 200.
13. Sessler G. M. *Electrets*. Heidelberg: Springer, 1980.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
22.II.1983г.

Ленинградский государственный
педагогический институт им. А. И. Герцена