

УДК. 621.319.2.678

**ЭЛЕКТРЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ В ПОЛИМЕРАХ И
ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ****АЛИЕВ А.А.***Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*

Приведен обзор литературы по получению электретов на основе полимеров, смесей полимеров и композитов. Рассмотрены вопросы повышения поверхностной плотности зарядов σ электретов, а также методы улучшения их стабильности (добавки к исходным диэлектрикам, смешивание различных полимеров, ориентационная вытяжка, изменение НМС, действие гамма, УФ и электронного облучения). Высказано предположение о том, что для всех смесей, двух-, трех-, многокомпонентных систем, совместимых или не совместимых, существует доля модификатора (от 0-10 вес %), начиная с которой в системах будет происходить резкое, лавинообразное изменение структуры и электрофизических свойств, как в сторону улучшения, так и ухудшения исходных параметров.

Электретами называются диэлектрики, длительно сохраняющие электрические заряды электризации. Их классифицируют по способам получения и, в основном, разделяют на две группы: электреты, заряды которых обусловлены в основном остаточной поляризацией, и электреты, заряды которых обусловлены инжектированными зарядами.

К первым относятся термоэлектреты, хемоэлектреты, механоэлектреты и криоэлектреты. Ко вторым – электроэлектреты, технологические электреты, радиоэлектреты. Качество электретов характеризуется двумя параметрами: эффективной поверхностной плотностью зарядов σ_k и временем релаксации зарядов τ . Полимерные электреты, применяемые в различных областях техники, обладают $\sigma_s \sim 10^{-5} \div 10^{-3}$ Кл/м², а τ – порядка 3-10 лет [1].

Различают электреты с гомо- и гетерозарядом. Если эффективная плотность заряда σ_s имеет тот же знак, что и знак заряда, на близлежащем при поляризации электроде или знак бомбардирующих поверхностей частиц при изготовлении электрета, то в электрете преобладает гомо заряд. Если же знак σ_s противоположен знаку заряда на соответствующем электроде, то в электрете преобладает гетерозаряд. Гетерозаряд может получаться при изготовлении термоэлектретов и фотоэлектретов, но с течением времени и в этих случаях может происходить переход от гетеро- к гомозаряду. Электроэлектреты, радиоэлектреты, короноэлектреты имеет, как правило, гомозаряд с момента изготовления. Гомозаряд может возникнуть только за счет переноса заряженных частиц извне в диэлектрик и закрепление их там, на ловушках [2].

Для увеличения эффективной плотности зарядов σ_s электретов и их стабильности исследователями применяются различные методы: добавки к исходным диэлектрикам, смешивание различных полимеров как совместимых, так и несовместимых, предварительное гамма, УФ, электронное облучение, и т.д. Многие авторы изучали изменения σ_s в зависимости от изменения надмолекулярной структуры полимера (закалка и охлаждение образцов), способов изготовления и ориентационной вытяжки. В настоящее время весьма актуально изучение электретных свойств диэлектриков в связи с возрастающим их применением в качестве источников постоянного тока в технике связи, при изготовлении электроизмерительных приборов и т.д.

Известно, что из стеклопластиковых материалов легко изготовить термоэлектреты (воздействием постоянного напряжения при повышенной температуре), однако свойства электретов, полученных в коронном разряде, мало изучены.

В связи с этим, авторами [4] исследовались закономерности приобретения и потери заряда электрета из электротехнического стеклотекстолита СТЭФ -1, полученного в униполярном полярном разряде при высоких напряженностях электрического поля. Одновременно для сопоставления изучались свойства электретов, полученных с помощью облучения ускоренными электронами с энергией 400-800 кэВ.

Эксперименты показали, что СТЭФ-1 как под действием коронного разряда, так и при облучении ускоренными электронами, легко приобретает электретное состояние.

Заряд электрета из СТЭФ-1, полученного в коронном разряде, со временем испытаний вначале возрастает, но затем, через 10-15 сек. приобретает постоянное значение (рис.1) [5].

С увеличением напряжения, приложенного к зарядному устройству, плотность заряда электрета (на участке насыщения) в интервале 5-10 кВ возрастает практически по линейному закону.

Электреты из СТЭФ-1 полученные под воздействием ускоренных электронов, так же очень быстро достигают максимальной плотности заряда (через 5-15 импульсов облучения). Отметим, что как максимальная плотность заряда, так и число импульсов, необходимых для ее достижения, зависят от энергии электронов (рис.2). Чем больше энергия электронов, тем быстрее достигается максимальная плотность заряда и тем меньше она по абсолютной величине. С повышением энергии электронов возрастает заряд, передаваемый отдельным импульсом облучения: в диапазоне энергий 400-800 кэВ он практически растет с увеличением энергии (кр.1 рис.3). Однако, чем больше энергия электронов, тем через меньшее число импульсов достигается максимальная плотность заряда и тем она меньше. Так, из рис.3 (кр.2) видно, что плотность заряда совпадает с увеличением энергии электронов по закону, близкому к гиперболическому (в том же диапазоне энергии электронов).

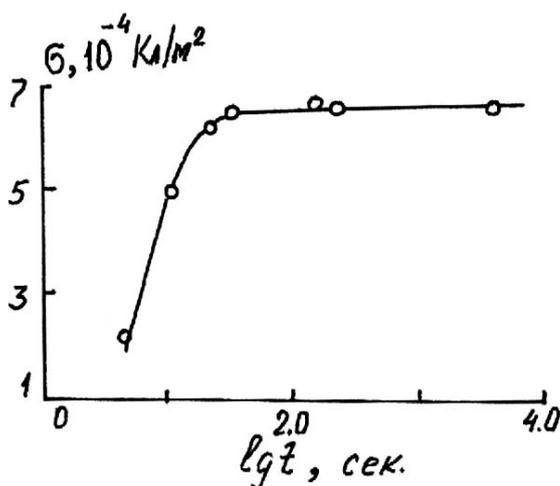


Рис. 1 Изменение плотности заряда σ электрета из СТЭФ – 1 со временем экспозиции в коронном разряде (напряжение на зарядном устройстве 9 кВ)

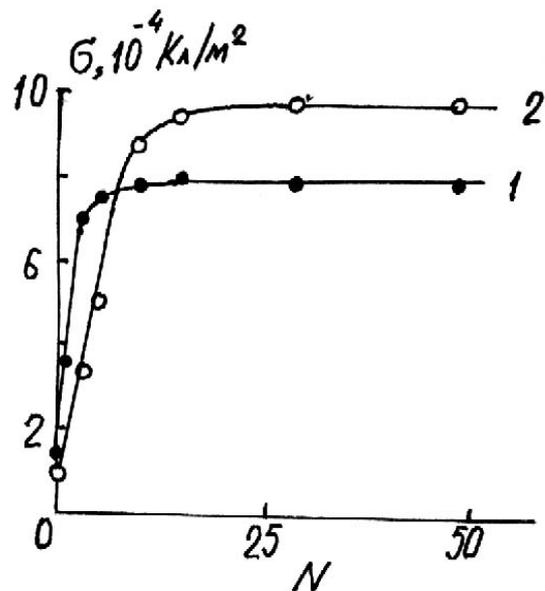


Рис. 2 Изменение плотности заряда электрета из СТЭФ – 1 с увеличением числа импульсов электронного облучения. Энергия электронов, кэВ 1-700; 2-400.

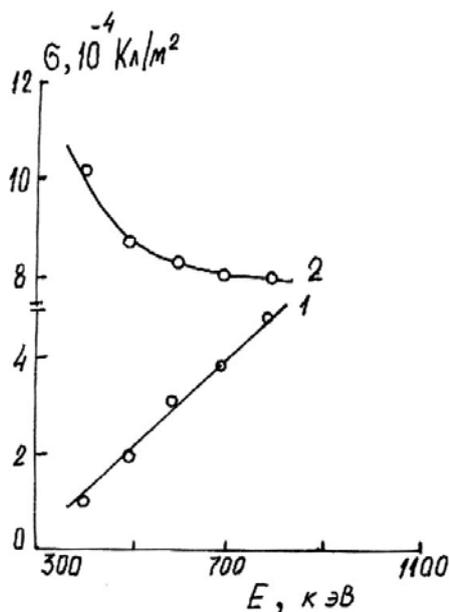


Рис. 3 Зависимость заряда, передаваемого одиночным импульсом облучения (1), и максимальной плотности заряда (2) электрета из СТЭФ – 1 от энергии электронов.

Отмечено, что максимально допустимые плотности зарядов электретов из СТЭФ-1, полученных в коронном разряде и с помощью, электронного облучения (при энергии электронов 400-кэВ), близки между собой и равны $\sim 10^3$ Кл/м².

В работе [6] приведена кривая термостимулированного тока (ТСТ) для коронно-электрета на основе СТЭФ-1. Кривая ТСТ имеет 2 максимума в областях температур 340К и 320К (рис.4). Энергии активации процессов релаксации для этих максимумов определялись по изменению температур максимумов при различных скоростях нагревания по формуле [7]:

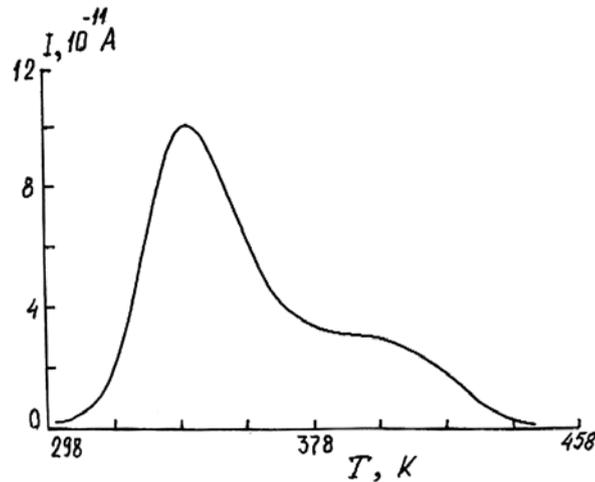


Рис. 4 Кривая ТСТ коронозэлектрета из СТЭФ – 1.: $h=1\text{мм}$, $U_3=8\text{кВ}$, $t_3=5\text{мин}$

$$W = \frac{2,3 \cdot K}{\frac{1}{T_{\max 2}} - \frac{1}{T_{\max 1}}} \lg \frac{v_1 T_{\max 2}^2}{v_2 T_{\max 1}^2}, \quad (1)$$

где $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$ - температуры максимумов при скоростях нагрева v_1 , v_2 - соответственно, K - постоянная Больцмана.

Энергия активации, соответствующая первому максимум, оказалась равной 1,06 эВ, а второму – 1,3 эВ, что по порядку величин соответствует энергиям активаций для коронозэлектретов, полученных на основе чистых полимеров.

Авторами [8], с помощью метода нестандартных токов изучено влияние энергии электронов на процесс накопления объемных зарядов в эпоксидном компаунде при его облучении в вакууме. Численным моделированием с помощью метода Монте-Карло получены функции глубинного хода мощности дозы и объемной скорости термализации электронов с энергией 40-2000 кэВ.

В работе [9] изучено изменение в коронозэлектретах из пленок ПЭТФ и ПМ-1 при облучении электронами и гамма квантами. Показано, что с увеличением дозы излучения от 0,01 до 0,1 Мрад возрастает скорость релаксации электретного заряда в условиях хранения электрета при постоянной температуре. При увеличении дозы от 0,1 до 100 Мрад все исследуемые зависимости меняются незначительно. Вид ионизирующего излучения не оказывает заметного влияния на характер изменения проводимости ПЭТФ и скорость релаксации зарядов изготовленных из этих пленок электретов.

Исследование влияний гамма излучения на электретные свойства полимеров проведены в работе [10]. Было показано, что заряд электретов из полиамида 6.6, ПЭТФ, ПТФЭ и ПС в широком диапазоне доз (от 0,1 до $10^2 - 10^3$ Мрад) в зависимости от дозы облучения D описывается эмпирическим соотношением:

$$Q_p / Q_0 = \text{const} - \lg D, \quad (2)$$

где Q_p , Q_0 заряд электрета до и после облучения.

Значения Q определяли по площади пика ТСТ. Авторы [10] считают, что формула(2) дает возможность использовать электреты для дозиметрии рентгеновского и нейтронного излучения. Полагается, что с помощью электрета можно измерять дозы до 1 Мрад. Электреты из ПЭТФ, ПС и ПТФЭ в качестве дозиметров имеют преимущества

перед люминесцентными. Радиационная дозировка на основе электретов может основываться и на других характеристиках электретов. При облучении поверхностная плотность зарядов σ снижается не только вследствие взаимодействия радиации с материалом электрета, но из-за компенсации поверхностных зарядов электрета ионами газа, находящегося вблизи поверхности электрета и ионизирующегося в результате облучения. Теоретические аспекты применения электретов в качестве дозиметров рассмотрены в [11].

Авторами [12] на основе данных по снижению σ короноэлектретов из разных пленок предложен способ дозиметрии γ - излучения. Для этого короноэлектрет подвергается на воздухе действию гамма излучения источника Co^{60} (на установке К-25) в интервале доз до 72 Мрад. Установлено что зависимость σ от потенциальной дозы области от 6 до 36 Мрад носят линейный характер. В области малых доз до 2 Мрад пригодными считаются короноэлектреты из пленок ПЭТФ. Точность определения дозы этих электретов не превышала 2,5%, что превосходит по чувствительности другие дозиметрические материалы [13,14].

В работе [15] изучено влияние надмолекулярной структуры на электретные и физико-механические свойства полипропилена. Показано, что образцы пленок полипропилена со сферолитной структурой при изготовлении из них электретов, обладают большей поверхностной плотностью заряда.

Электретный эффект связан с «замораживанием» ориентированных диполей, а также смещенных ионов. При поляризации полимеров при температуре стеклования или несколько выше одновременно с ориентацией диполей (полярных групп в макромолекулах) происходит ориентация и отрезков цепей – сегментов, приводящая к оптической анизотропии. Наблюдается и обратный эффект-при механической деформации полимеров образуется механоэлектреты. Основываясь на представлении о преимущественно дипольном характере электретного эффекта, можно ожидать, что вследствие ориентации диполей, увлекающих в своем движении отрезки макромолекул, в полимерах наблюдаются ориентационные явления, которые могут оказывать влияния и на механические свойства. Таким образом, следует ожидать симбатного изменения электретных и механических характеристик в процессе образования «замороженной» поляризации в полимерах. Показать это удалось авторам [16] на аморфной пленке поликарбоната.

Метод электретно-термического анализа (ЭТА), заключается в снятии температурной зависимости термодеполяризационного тока электретов, и может быть использован для изучения молекулярной подвижности полимеров, ее особенностей в зависимости от строения и структуры макромолекул [11,17]. Преимущество ЭТА – простота используемой аппаратуры и малое время проведения измерения. Обычно данный метод применяется для исследования электретных свойств полимеров и для механизма поляризации. Структуры и молекулярную подвижность исследовали, используя метод ЭТА, в основном, для пленок из ПЭТФ, поликарбоната и ПВХ [11,17], однако, при этом роли надмолекулярной структуры полимеров внимание не уделялось. В работе [18] исследована возможность применения метода ЭТА для обнаружения структурных переходов в ПЭ в областях температур > 293 К и изучение влияния на них надмолекулярной структуры. Полученные результаты на примере ПЭ показывают, что методом ЭТА можно обнаружить структурные переходы и молекулярную подвижность в ПЭ, которые не обнаруживаются другими методами (например, диэлектрическим и методом РТЛ).

Свойства полимеров определяются не только их химическим строением, но расположением макромолекул, характером их агрегации, т.е. зависят от особенностей надмолекулярной структуры (НМС). Одним из путей изменения НМС является одноосная вытяжка: при ней происходит ориентация полимерных цепей, степень кристалличности возрастает и полимеры приобретают фибриллярную (бесформенную) надмолекулярную структуру [19].

Авторами [20] исследовалось влияние ориентационной вытяжки при малых степенях вытяжки, не вызывающей заметной деформации пленки и ухудшения ее характеристик, на электретное состояние пленок ПЭ высокого давления.

Со временем обработки коронным разрядом, плотность заряда вначале возрастает, но уже через короткое время (несколько десятков секунд) принимает постоянное, не меняющееся с дальнейшим временем воздействия разряда значение σ_n . С увеличением напряженности поля в зазоре σ вначале возрастает по закону, близкому к линейному, но, после некоторой критической напряженности, ее рост скачкообразно прекращается [21].

Предварительная ориентационная вытяжка короноэлектретов из пленок ПЭ повышает σ , но участок насыщения σ_n наступает при том же значении времени зарядки. На рис. 5 приведены зависимости σ пленки ПЭ от степени вытяжки для различных значений напряженности электрического поля. Видно, что одноосная вытяжка до некоторого значения λ вызывает увеличение σ_n . Однако, после $\lambda=2$ дальнейшее увеличение степени вытяжки не вызывает существенного изменения плотности заряда.

Действительно, рентгеноструктурный анализ показал, что ориентация кристаллов и соответственно перестройка надмолекулярной структуры ПЭ происходят только при начальных стадиях вытяжки: при $\lambda=2$ степень ориентации достигает $\sim 85\%$, затем прекращается (рис 6). Такие малые степени вытяжки приводят лишь к изменению надмолекулярной структуры: размеров кристаллов и увеличению степени кристалличности. У ПЭ с увеличением степени вытяжки наблюдается увеличение (от 50 до 70%) степени кристалличности по закону, близкому к линейному; поперечные размеры кристаллитов вначале резко уменьшаются, проходя через минимум при $\lambda = 1,5-2$, т.е. в области максимального увеличения σ , а затем с дальнейшим увеличением несколько повышаются, а продольные размеры кристаллитов после незначительного начального увеличения вскоре принимают постоянное значение (рис.6). Это позволяет предположить, что наблюдаемое увеличение σ при малых степенях вытяжки в первую очередь связано с увеличением степени кристалличности и уменьшением поперечных размеров кристаллитов, т.е. увеличением числа свободных объемов между кристаллитами, в которых находятся напряженные полимерные цепи; такие объемы могут служить ловушками для инжектируемых зарядов.

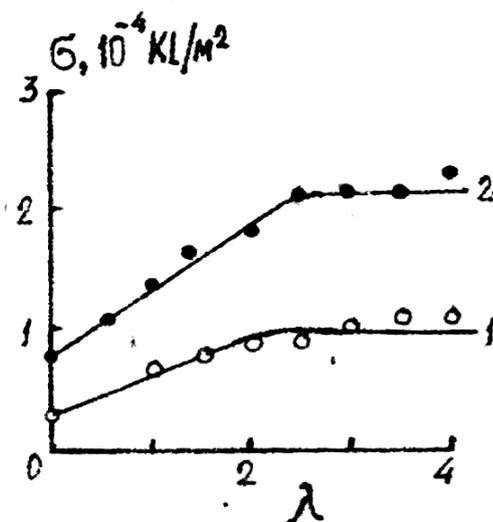


Рис. 5 Зависимость поверхностной плотности заряда короноэлектрета из пленки ПЭ от степени вытяжки при различных напряжениях зарядки $U_3=7$ (1) и 9 (2) кВ, $t_3=10$ мин.

Таким образом, предварительная одноосная вытяжка полимерных пленок, приводящая к ориентации полимерных цепей и не вызывающая их механической деструк-

ции, увеличивает заряд короноэлектретов в 2-2,5 раза; после завершения ориентации дальнейшее повышение степени вытяжки до $\lambda = 4$ на величину заряда практически не влияет. Предполагается, что повышение заряда короноэлектрета связано с изменением надмолекулярной структуры [20].

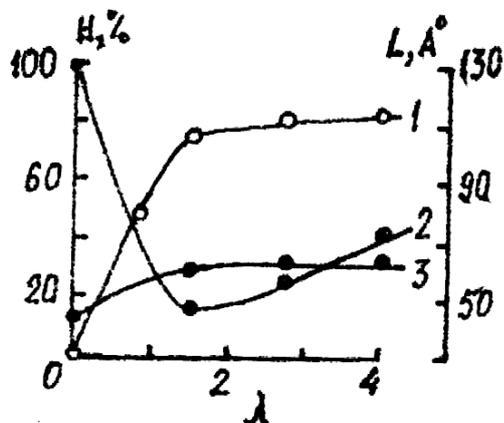


Рис.6 Зависимость степени ориентации H(1), поперечных (2), и продольных (3) размеров L кристаллов в пленке ПЭ от степени вытяжки

1. Магеррамов А.М, Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, Элм, 2001, 327 с.
2. Электрические свойства полимеров. Под редакцией Сажина Б.И. – 3 изд. Л, Химия, 1986, 224 с.
3. Губкин А.Н. Электреты. М., Наука, 1978, 192 с.
4. Багиров М.А., Малин В.П., Газарян Ю.Н., Алиев А.А., Мехтиев А.А. Исследование электретов из стеклотекстолита СТЭФ -1, полученных в коронном разряде и при электронном облучении. Электронная обработка материалов. 1978, сер 6, вып 2, с 43-45
5. Багиров М.А., Малин В.П., Мехтиев А.А., Алиев А.А. Короноэлектреты из электротехнического стеклотекстолита. Тем. Сб. научн. тр. Аз. ПИ им. У.Ильдырма, Баку, 1987, с.3-8
6. Багиров М.А., Малин В.П., Мехтиев А.А., Алиев А.А. Электроэлектреты на основе стеклотекстолита СТЭФ – 1. Сб. Тр. Актуальные вопросы преобразования энергии, вып. №3, Баку, «ЭЛМ», с.155-160
7. Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.; Энергия, 1968, 186 с.
8. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Хатинов С.А., Саснко В.С., Пожсидаев Е.Д. Накопление объемных зарядов при облучении эпоксидного компаунда электронами в вакууме. ВМС. А, 2003, т.45, №2, с.230 – 236.
9. Борисова М.Э., Койков С.Н., Скорняков Ю.А., Зиневич А.В. Влияние ионизирующих излучений на электрические и электретные свойства полимерных пленок. ВМС. 1984, т.2Б, №7, с.537-542.
10. Fabel G.W., Henish H.K. Polymer thermoelectret Dosimetry. Phus. Status. Sol., A, 1971, v.6. p.535-541.
11. Луцейкин Г.А. Полимерные электреты. М., Химия, 1984, 184 с.
12. Багиров М.А., Малин В.П., Мехтиев А.А., Гулиев А.Б. Способ дозиметрии гамма-излучения. А.с. СССР, №1147161, G01T1/142 от 04.08.1983.

13. Боев С.Г., Утаков В.Я. Радиационное накопление зарядов в твердых диэлектриках и методы его диагностики. М., Энергоиздат. 1991, 240 с.
14. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М., Наука, 1975, с.220-230.
15. Курбанов М.А., Аббасов С.А., Кулиев М.М., Магеррамов А.М., Велиев Т.М. Влияние надмолекулярной структуры на электретные и физико-механические свойства полипропилена. Изв. АН Азерб. ССР. Сер. ф-т и мат. наук, 1986, №3, с.97-102.
16. Луццейкин Г.А., Гуль В.Е., Шаталов В.К., Цой Г.А., Кузнецова И.Г. Механические свойства поляризованных полимеров. ДАН СССР, 1975, т.225, №4, с.801-803.
17. Электреты. / Под. Ред. Сесслера Г.М.: Мир, 1983, 487с.
18. Магеррамов А.М., Багиров М.А., Никольский В.Г., Мамен В.П., Мехтиева А.А. Исследование структуры полимеров методом электретно-термического анализа. ВМС, 1986, т.28Б, с.50-52.
19. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. М. 1968
20. Мехтиева А.А. Малин В.П. Алиев А.А. Влияние малой степенной ориентационной вытяжки на заряд короноэлектретов из пленки полиэтилена. Электронная обработка материалов, 1988, №6 (144), с.52-53.
21. Багиров М.А., Мехтиева А.А., Газарян Ю.Н., Малин В.П. Исследование накопления заряда в полимерах под действием коронного заряда. // Электронная обработка материалов, 1979, №4 с.40-42.

POLİMER VƏ POLİMER QARIŞIQLARININ ELEKTRET VƏZİYYƏTİ

ƏLİYEV A.Ə.

Məqalədə polimerlər, polimer qarışıqları və kompozitlər əsasında elektretlərin alınmasına aid ədəbiyyat xülasəsi verilmişdir. Elektretlərin yüklərinin σ səthi sıxlığının artırılması, həmçinin onların stabilliyinin yaxşılaşdırılması üsulları ilə bağlı məsələlərə (ilkin dielektrlərə əlavələr edilməsi, müxtəlif polimerlərin qarışdırılması, istiqamətli dartılma, üstmolekulyar quruluşun (ÜMQ) dəyişməsi, qamma, ultrabənövşəyi (UB) və elektron şüalanmanın təsiri).

Uyuşan və uyuşmayan iki, üç, və çoxkomponentli bütün sistemlər üçün modifikatorun elə payının (0-10 kütl.%) mövcudluğu haqqında mülahizə yürüdülmür ki, bu halda bu sistemlərdə quruluş və elektrofizika xassələrin ilkin parametrlərinin yaxşılaşma və pisləşməsi tərəfə kəskin, selvari dəyişməsi baş verir.

ELECTRET CONDITION IN POLYMER AND POLYMERIC MIXTURE

ALIEV A.A.

Literature review on obtaining of electrets on basic of polymers, polymer blends and composites is given. The questions of increase of surface density of charges σ of electrets, and also methods of modification of its stability (additive to initial dielectrics, mixing of various polymers, orientation stretching, change of SMS, influence of γ , E and UV irradiation) are considered.

It is suggested that for all mixes of two, three and multicomponent systems which are compatible or not compatible, there is a share of the modifier (0-10 mass %) since which in systems will take place the sharp, avalanche structural change and physical properties as to directions of improvement and decline of initial parameters.