

© 1990

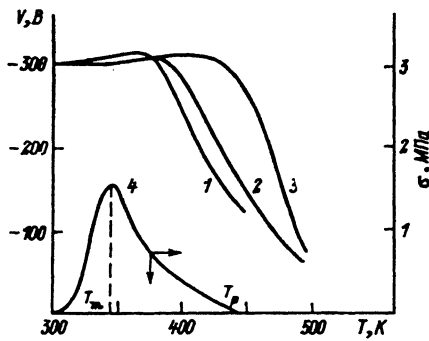
СВЯЗЬ РЕЛАКСАЦИИ ТЕРМОУСАДОЧНЫХ  
МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ С ИЗМЕНЕНИЯМИ  
ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ЗАРЯДА КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ  
ИЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОКВ.Г. Б о й ц о в, О.В. Г р и г о р ь е в,  
И.Н. Р о ж к о в

В последние годы найден ряд способов повышения стабильности заряда полимерных электретов. Термообработка (отжиг, закалка) полимерной пленки, зарядка короной при повышенной температуре приводят к увеличению термостабильности отрицательного заряда на ФЭП-Тефлоне, ПТФЭ, ПП, ПТХФЭ и других полимерах [1-4]. Причиной такого улучшения стабильности считают изменения кристаллической структуры полимера в процессе термообработки.

Для изготовления электретных мембран электроакустических преобразователей наиболее широко применяются ориентированные полимерные пленки, обладающие специфическими термомеханическими свойствами. При нагревании таких пленок происходит усадка вдоль направления ориентационной вытяжки, а в случае изометрической фиксации концов пленки в ней развиваются механические термоусадочные напряжения  $\sigma$ . Происхождение усадочных сил легко понять при рассмотрении микрофибрилярной модели ориентированного полимера типа Хоземана-Бонарта или Петерлина-Преворзека [5].

Аморфные прослойки микрофибрилл содержат определенную долю проходных макромолекул (ПММ), соединяющих кристаллиты. Концы ПММ удерживаются в кристаллитах на расстоянии  $h$  друг от друга. При нагревании выше температуры стеклования аморфной фазы увеличивается сегментальная подвижность цепей ПММ и возникают силы энтропийной природы  $f$ , зависящие от температуры  $T$ , контурной длины ПММ  $L$  и расстояния между концами  $h$ :

Рис. 1. Кривая изометрического нагрева (4) и кривые ТСРП для короноэлектретов из одноосноориентированных пленок П(ТФЭ-ГФП). 1 - свежий образец, первый цикл; 2 - второй цикл после прогрева до 375 К; 3 - второй цикл после прогрева до 445 К.



$$f = \frac{kT}{l_0} \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{h}{L}\right),$$

где  $l_0$  - длина статистического сегмента ПММ,  $k$  - постоянная

Большмана,  $\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{h}{L}\right)$  - обратная функция Ланжевена. Эти силы и вызывают усадку пленок или рост  $\sigma$  при изометрическом нагревании [6-9].

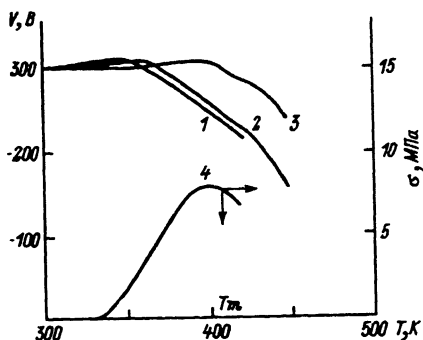
Релаксация  $\sigma$  может быть связана с вытягиванием звеньев ПММ из кристаллических блоков, в результате которого растет контурная длина  $L$  участка ПММ в аморфной прослойке [7-9], а возможно, и с деструкцией части ПММ по термофлуктуационному механизму. Происходящие при релаксации термоусадочных напряжений изменения в надмолекулярной структуре полимерной пленки могут оказывать влияние на электретенные свойства материала.

Термоусадочные явления имеют место не только в процессе термообработки образцов ориентированных полимерных пленок, но и при исследовании электретенных свойств таких пленок методами термодеполяризационного анализа. Поэтому необходимо изучить влияние механических термоусадочных напряжений на релаксацию заряда электретов из ориентированных пленок и на изменение термостабильности электретенного заряда.

Нами исследовались одноосноориентированные пленки ПТФЭ (кратность вытяжки  $\lambda \approx 1.5$ ), П(ТФЭ-ГФП) ( $\lambda \approx 1.5$ ), ПП ( $\lambda \approx 5-7$ ) толщиной 10-25 мкм, металлизированные с одной стороны алюминием. Изготовлена установка, позволяющая одновременно регистрировать кривые термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) и кривые изометрического нагрева (КИН) - зависимость от  $T$  механического термоусадочного напряжения  $\sigma$ , возникающего в образце при нагревании с закрепленными концами. Образцы заряжались в коронном разряде до электретенной разности потенциалов  $V = +300$  В.

Для проверки изменения термостабильности заряда делалось несколько циклов нагрев-охлаждение в изометрических условиях с регистрацией КИН и кривых ТСРП. На рис. 1 показаны результаты эксперимента для пленки П(ТФЭ-ГФП). Термоусадочные механические напряжения  $\sigma$  быстро растут, проходят через максимум при

Рис. 2. Кривая изометрического нагрева (4) и кривые ТСРП для короноэлектретов из одноосноориентированных пленок изотактического ПП (толщина 25 мкм): 1 - свежий образец, первый цикл; 2 - второй цикл после прогрева до 375 К; 3 - второй цикл после прогрева до 428 К.



$T_m = 345$  К и полностью релаксируют при  $T_p = 440-470$  К.

Если прогрев в первом цикле

довести до  $T \gg T_p$ , то произойдет максимальное увеличение термостабильности отрицательного заряда (кривая 3). Прогрев в первом цикле до  $T < T_p$  приводит к меньшему эффекту, возрастающему по мере приближения конечной температуры прогрева к  $T_p$ . Результат не зависит от того, прогревалась ли пленка с зарядом или без него.

Рис. 2 показывает близкие результаты для ПП. Прогрев до  $T > T_m$  (но не до плавления) приводит к значительному росту термостабильности не только отрицательного, но и положительного заряда во втором цикле ТСРП (кривая 3). Если прогрев в первом цикле остановить при  $T < T_m$ , то во втором цикле наблюдается незначительное повышение термостабильности (кривая 2).

Таким образом, полная или частичная релаксация термоусадочных напряжений при изометрическом нагреве пленки способствует росту термостабильности заряда электретов. По-видимому, изменения в надмолекулярной структуре полимера приводят как к образованию новых глубоких структурных ловушек, так и к затруднению делокализации и дрейфа носителей заряда в процессе ТСРП повторно заряженного термообработанного образца.

Известно, что рост контурной длины ПММ при вытягивании их звеньев из кристаллитов облегчает складывание цепей и их кристаллизацию [7-9]. Новые структурные ловушки могут быть связаны с дефектами этой дополнительной кристаллической фазы и с дефектами, образующимися в стабильных кристаллитах при вытягивании концов ПММ в процессе релаксации усадочных напряжений.

С другой стороны, делокализация и дрейф носителей заряда в образце после термообработки затрудняются, возможно, ограничением подвижности макромолекул аморфной прослойки и уменьшением свободного объема в ней из-за кристаллизации части отрелаксировавших ПММ и общего роста плотности аморфной фазы при вытягивании в нее звеньев ПММ из кристаллитов.

Кроме того, в первом цикле нагрева образца, в отличие от второго, освобождение части захваченного заряда может быть связано с прямым разрушением структурных ловушек на границе аморфной

и кристаллической фаз при вытягивании ПММ из кристаллитов или деструкцией части ПММ.

Подобный механизм более вероятен в случае ионной природы неравновесных носителей заряда.

Сопоставление КИН и кривых ТСРП позволяет предсказывать Т термообработки, при которой наступает улучшение термостабильности заряда электретов из ориентированных пленок перечисленных выше полимеров.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
- [2] Лу щ е й к и н Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
- [3] В а м j i S.S. // J. Phys. D.:Appl. Phys. 1982. V. 15. N 5. P. 911-916.
- [4] Н а i D., Z h o n g - f u X. // 6th Int. Symp. Electrets, Oxford, 1-3 Sept., 1988: Proc. - Piscataway (N.J.). 1988. P. 538-542.
- [5] Г о д о в с к и й Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. С. 180.
- [6] Б а р т е н е в Г.М., З е л е н е в Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
- [7] P e t e r l i n A. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 10. P. 4099-4108.
- [8] С а р а с с и о G., W a r d I.M. // Colloid and Polym. Sci. 1982. V. 260. N 1. P. 46-55.
- [9] D e C a n d i a F., R u s s o R., V i t t o r i a V., P e t e r l i n A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. N 7. P. 1175-1192.

Ленинградский государственный  
педагогический  
институт им. А.И. Герцена

Поступило в Редакцию  
7 марта 1990 г.