Л. Б. Анискина, М. Ф. Галиханов, Е. А. Карулина,
Б. А. Тазенков, Д. Э. Темнов, О. В. Чистякова

ФРАКТАЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ПОЛИПРОПИЛЕНА

Изотермическая релаксация потенциала электретов в полях E = (10^5...10^7) В/м происходит по экспериментальному закону $U(t) = U_0 \cdot \exp\left(-t/\tau_\phi\right)^{0,5}$, *согласно которому мгновенное максвелловское время релаксации* $\tau(t)$ *и удельное сопротивление* $\rho(t)$ *в процессе релаксации возрастает со временем пропорционально* $t^{0,5}$. *В работе предложена методика определения удельного сопротивления полимерной пленки ρ в стандартных условиях (E ~ 10^5 В/м) и пробивной напряженности электрического поля* $E_{пр}$. *Найденные величины ρ и* $E_{пр}$ *для полиэтилена высокого давления и полипропилена согласуются с таковыми, приведенными в официальных каталогах и в других источниках.*

L. Aniskina, M. Galikhanov, E. Karulina,
B. Tazenkov, D. Temnov, O. Chistiakova

FRACTAL RELAXATION OF MEMBRANOUS HIGH-PRESSURE POLYETHYLENE ELECTRETS AND POLYPROPYLENE ELECTRETS

Isothermal relaxation of potential of electrets in fields E=(10^5···10^7) V/m takes place according to the experimental law $U(t)=U_0\exp(-t/\tau_\phi)^{0,5}$, *in which during the process of relaxation instantaneous Maxwell's time of relaxation and specific resistance ρ(t) increase with time proportional to* $t^{0,5}$. *This work suggests methods for determining specific resistance of polymeric film ρ in ordinary conditions (E~10^5 V/m) and breakthrough tension of the electric field E. The derived quantities ρ and E for high-pressure polyethylene and polypropylene match with those from official catalogues and other sources.*

Исследование релаксации потенциала в пленочных электретах, в частности, изотермической релаксации, широко используется с целью выяснения механизма генерации, рекомбинации и переноса носителей заряда в полимерах. Экспериментально установлено, что изотермическая релаксация потенциала электретов следует экспоненциальному закону:

$$U(t) = U_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau(t)}\right), \qquad (1)$$

в котором максвелловское время релаксации τ (t) является монотонно возрастающей функцией времени t [1–4]. Оказалось, что возрастание τ (t) со временем («растянутое время релаксации») является «вездесущим» экспериментальным законом [5], который описывает различные типы релаксации (диэлектрическую, механическую, ЯМР и др.). Для объяснения этого закона предлагались разные физические модели, однако всем этим моделям можно придать одинаковую математическую форму. Концепция, объединяющая эти модели, связана с наличи-

ем иерархии времен релаксации, распределение которых достаточно широко. Оказалось, что в различных системах релаксация следует одному и тому же закону, который в случае изотермической релаксации потенциала электрета приобретает вид

$$U(t) = U_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_ф}\right)^{\gamma}\right], \qquad (2)$$

где фрактальное время релаксации $\tau_ф$ и дробная размерность фрактала γ — постоянные величины, причем численные значения γ находятся в пределах $0<\gamma<1$ [5].

Исследовались пленки полиэтилена высокого давления и полипропилена, чистые (не содержащие наполнителя) и композитные, которые были изготовлены в Казанском государственном технологическом университете путем прессования гранул. Гранулы, равномерно распределенные между двумя пленками полиэтилентерефталата, выдерживали при температуре 170 ˚С в течение 10 минут, затем прессовали при давлении $1{,}3 \cdot 10^7$ Па в течение пяти минут и охлаждали до 50 ˚С под давлением в течение трех минут. При изготовлении композитных пленок вместе с гранулами равномерно распределяли наночастицы наполнителя. Композитные пленки содержали в качестве наполнителей частицы талька или окиси цинка размером 10 нм в количестве 2% (объемных). После изготовления, перед измерениями пленки стабилизировались при комнатной температуре в течение нескольких месяцев.

Электреты представляли собой неметаллизированные диски диаметром 40 мм толщиной $(100...200) \cdot 10^{-6}$ м. Зарядка электретов осуществлялась в положительном или отрицательном коронном разряде в течение шести секунд. При зарядке и измерении потенциала электреты свободно располагались на металлическом диске (нержавеющая сталь) с плоской поверхностью (шероховатость ~ 0,1 мкм). Метод зарядки обеспечивал однородную зарядку поверхности (в пределах 10%) до потенциала +2000 или –2000 В. При одном и том же потенциале электрета мгновенная скорость релаксации потенциала dU/dt не зависела от знака потенциала. Измерения потенциала велись методом компенсации в дискретном режиме. При каждом измерении на подложку электрета подавалось напряжение смещения, необходимое для неизменного показания на регистрирующем приборе. Время каждого измерения составляло 1...2 с. Абсолютная погрешность при измерениях потенциала составляла ±5 В. Измерения потенциала велись при комнатной температуре и относительной влажности около 50%.

Согласно экспериментальным данным максвелловское время релаксации $\tau(t)$ в соотношении (1) монотонно возрастает со временем в процессе релаксации потенциала. Для нахождения явного вида этой зависимости выполним дифференцирование соотношения (2) по времени. В результате получим

$$\frac{dU}{dt} = U(t)\frac{d}{dt}\left[-\left(\frac{t}{\tau_ф}\right)^{\gamma}\right] = \frac{U(t)}{\tau(t)},$$

$$\tau(t) = \tau^{\gamma}{}_{\text{ф}} \cdot t^{1-\gamma}. \qquad (3)$$

Соотношение (3) может быть получено и непосредственно из сопоставления равенств (1) и (2), которые являются разными представлениями одной и той же зависимости $U(t)$. Из формулы (3) находим зависимость от времени удельного сопротивления полимера

$$\rho(t) = \frac{\tau_{\text{ф}}^{\gamma}}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot t^{1-\gamma} = \text{const} \cdot t^{1-\gamma}. \qquad (4)$$

У ПЭВД и ПП относительная диэлектрическая проницаемость практически не зависит от времени, использование соотношения (4) позволяет контролировать влияние различных факторов, например, влияние нанодисперсного наполнителя, на удельное сопротивление диэлектрика.

Для практической реализации такой возможности необходима методика определения численных величин $\tau_{\text{ф}}$ и γ в каждом конкретном процессе релаксации. С этой целью зависимость (2) представим в виде

$$a = \ln\left(\frac{U_0}{U(t)}\right) = \frac{t^{\gamma}}{\tau_{\phi}{}^{\gamma}}, \qquad (5)$$

и далее:

$$\ln(a) = \gamma \ln(t) - C, \qquad (6)$$

где $C = \gamma \cdot \ln \tau_{\text{ф}} = \text{const}$.

Для нахождения значений γ и $\tau_{\text{ф}}$ вначале строим график зависимости (6), из наклона которого находим $\gamma = \text{tg}\alpha$. Используя найденное значение γ, можно построить график зависимости (5) и найти $\tau_{\text{ф}}^{\gamma} = (\text{tg}\alpha_2)^{-1}$.

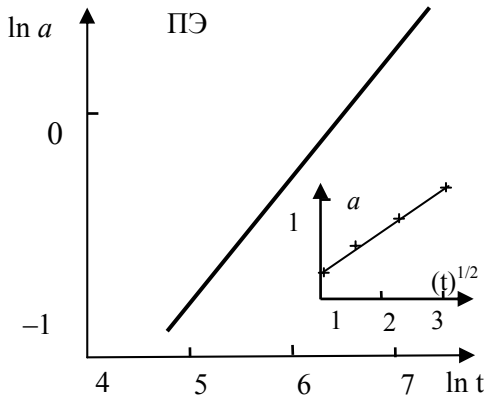

Рис. 1

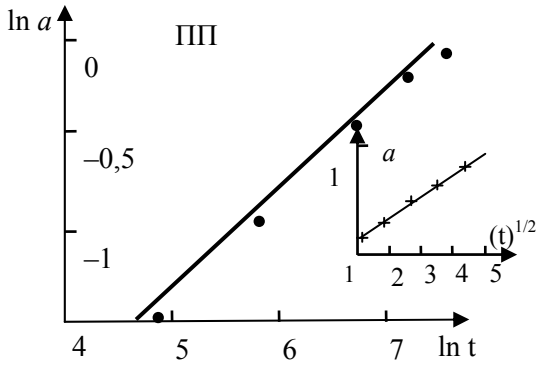

Рис. 2

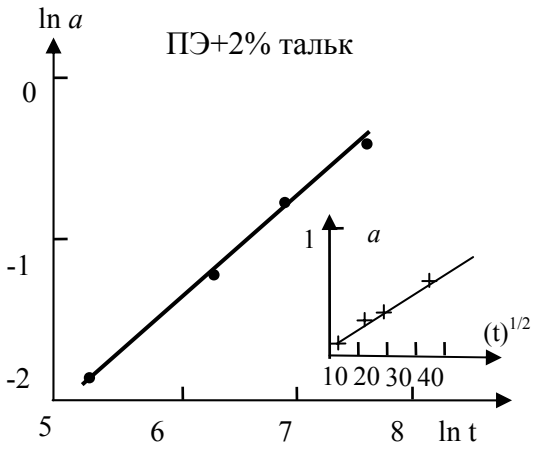

Рис. 3

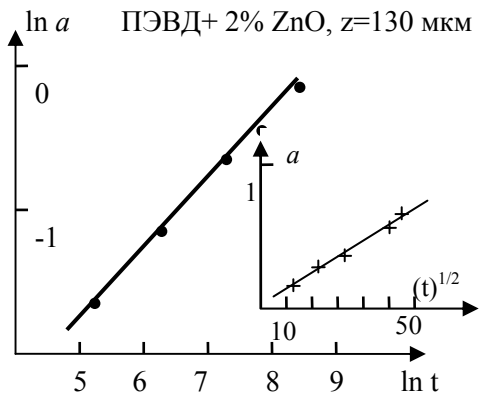

Рис. 4

На рис. 1–4 представлены графики экспериментальных зависимостей (4) и (5) для пленок ПЭВД и ПП. В таблице приведены численные значения $\tau_ф$ и γ. Для всех исследованных пленок (по пять пленок каждого типа) фрактальная размерность γ в выражении (2) находится в пределах $0{,}50 \pm 0{,}01$, а фрактальное удельное сопротивление остается константой для каждой пленки. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают корректность представления изотермической релаксации потенциала исследованных электретов в форме равенства (2).

С использованием соотношений (4) и (5) находим формулу для нахождения текущего удельного сопротивления полимера:

$$\rho(t) = \frac{\tau_ф}{\varepsilon\varepsilon_0} \ln \frac{E_0}{E(t)}, \qquad (7)$$

где $E(t) = \dfrac{U(t)}{z}$, E_0 — «начальная» напряженность электрического поля в пленке. Практический интерес представляет стандартное значение ρ полимера, приводимое в каталогах, которое измеряют в режиме постоянного тока при напряженности электрического поля в полимере $E(t) \approx 10^5$ В/м [6]. В соответствии с установленной зависимостью $\tau(t) = \sqrt{\tau_ф} \cdot \sqrt{t}$ ($\tau(t) \to 0$ при $t \to 0$) и в формуле (7) в качестве E_0 следует использовать пробивающую напряженность электрического поля полимера. По данным работы [7] для пленок $E_{пр} \approx 10^8$ В/м. Подставив численные значения $E_0 = 10^8$ В/м, $E(t) \approx 10^5$ В/м, $\varepsilon\varepsilon_0 \approx 2 \cdot 10^{-11}$, получим рабочую формулу для определения удельного сопротивления

$$\rho \cong 3{,}5 \cdot 10^{11} \cdot \tau_ф, \text{ Ом·м}. \qquad (8)$$

Приведенные в таблице величины ρ, вычисленные с использованием формулы (8), согласуются с таковыми для этих полимеров, приведенными в работах [6–9]. Установлено также, что введение в полимер наполнителя в количе-

стве 2% (объемных) приводит к увеличению $\tau_ф$ и, следовательно, ρ — приблизительно в 2...2,5 раза.

В таблице приведены экспериментальные величины для чистых и композитных пленок ПЭВД и ИПП, напряженность электрического поля при измерениях $E(t)$ = 10^5 В/м и пробивная напряженность электрического поля $E_{пр} = 10^8$ В/м.

Материал	Z, мкм	γ	$\tau_ф$, с	$\rho \cdot 10^{15}$, Ом · м
ПЭВД	121	0,50±0,05	1849	0,65
ПЭВД+2%тальк	145	0,50±0,05	3539	1,24
ПЭВД+2%ZnO	130	0,50±0,05	4630	1,62
ИПП	200	0,50±0,05	2707	0,95

В ы в о д ы

1. Изотермическая релаксация электретов на основе полиэтилена высокого давления и полипропилена является фрактальной и может быть описана экспоненциальной зависимостью (2) с дробной степенью γ в показателе экспоненты $\gamma = 0{,}50+0{,}01$.

2. Максвелловское время релаксации и удельная электропроводность полимеров в процессе релаксации потенциала электрета возрастают со временем пропорционально $\sqrt{t}$.

3. Введения в полимер нанодисперсного наполнителя (тальк; ZnO) в количестве 2% (объемное) увеличивает фрактальное время релаксации $\tau_ф$ в два — два с половиной раза, что можно связать с уменьшением удельной электропроводности изучаемых полимеров.

4. Определение фрактального времени релаксации в сильных электрических полях позволяет осуществлять неразрушающий контроль полимерных пленок (определение ρ и $E_{пр}$) в реальном масштабе времени.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Лущейкин Г. А.* Полимерные электреты. М., 1976. С. 224.

2. *Борисова М. Э.* Полимерные электреты // Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина, 3-е изд., Л., 1986. С. 191–224.

3. *Сейсян Е., Таиров В. Н.* Электреты // Справочник по электротехническим материалам: В 3 т. М., 1988. Т. 3. С. 591–601.

4. *Рычков А. А., Бойцов В. Г.* Электретный эффект в структурах полимер—металл. СПб., 2000.

5. *Шлезингер М., Клафтер Дж.* Природа временных иерархий, определяющих релаксацию в неупорядоченных системах // Фракталы в физике: Труды VI Международного симпозиума по фракталам в физике / Пер. с англ. / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М., 1988. С. 554–560, 670.

6. *Лущейкин Г. А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988.

7. Применение пластических масс: Справочник / Е. И. Каменев, Г. Д. Мясников, М. П. Платонов. Л., 1985.

8. Применение полиолефинов, полистиролов, фторопластов и поливинилацетатных пластиков: Каталог / Под ред. Г. Д. Мясникова. Л., 1990.

9. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко, Ю. В. Крыжановская. 2-е изд., испр. и доп. СПб., 2005.