М. Ю. Балакина, О. Д. Фоминых, М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ

[Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проекты № 08-03-01108-а и № 09-03-00696-а)].

Предложена аналитическая модель для описания поляризации композиционных короноэлектретов с учетом термо- и вязкоупругих процессов, происходящих в материале. Модель основана на трех подсистемах базовых уравнений для описания электрических, реологических и тепловых явлений в электрете и использует нестационарные конституционные уравнения, учитывающие запаздывание отклика. В качестве примеров точных решений полученных эволюционных уравнений приведены модель свободной релаксации поляризации и модель поляризации, использующая функцию памяти. Для последнего случая в рамках феноменологического подхода, использующего релаксационную функцию Кольрауша—Вильямса—Ваттса, исследована релаксация электретного состояния полипропилена и композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления с диоксидом кремния.

Ключевые слова: композиционные короноэлектреты, поверхностный заряд, функция памяти, растянутая экспоненциальная функция Кольрауша— Вильямса—Ваттса, модель релаксации, вязкоупругие и термические эффекты.

M. Balakina, O. Fominyh, M. Galikhanov, R. Deberdeev

MODELLING RELAXATION PROPERTIES OF COMPOSITE CORONO-ELECTROLETS

An analytical model for the description of composite corono-electrets taking into account viscoelastic and thermal processes existing in the material is suggested. The model exploits three subsystems of basic equations for the description of electric, rheological and thermal effects in the electret and uses nonstationary constitutional equations with response retardation. Two examples of the exact solutions of the suggested model are given: the model of free relaxation of polarization and the model of polarization using the memory function. For the latter case in the framework of phenomenological approach, using the Kohlrausch—Williams—Watts relaxation function, the relaxation of electret state in polypropylene and composite materials on the basis of high-pressure polyethylene with silicon dioxide is studied.

Keywords: composite corono-electrets, surface charge, memory function, the Kohlrausch—Williams—Watts stretched exponential function, relaxation model, viscoelastic and thermal effects.

Композиционные короноэлектреты занимают особое место среди полимерных материалов, используемых в современной технике [11; 13; 16]. Примеры полиэтилена с техническим углеродом, диоксидом кремния различных марок [1–3] и других подобных материалов демонстрируют, что электретные свойства композиционных короноэлектретов могут существенно зависеть от концентрации и характеристик дисперсных наполнителей. Именно интересное сочетание механических, электрических и оптических свойств, которыми обладают композиционные короноэлектреты, обусловило пристальное внимание исследователей к этим материалам. Многочисленные экспериментальные данные потребовали разработки углубленного теоретического описания физических процессов, происходящих при изготовлении электретов данного типа, при свободной релаксации в процессе хранения и, что самое важное, в процессе поляризации/деполяризации в материале, находящемся в рабочем режиме. Поскольку названные свойства электрета физически тесно взаимосвязаны, это должно быть отражено в математической модели релаксационных процессов. *Целью* настоящего сообщения является представление эволюционной модели, описывающей как свободную релаксацию материала, так и релаксацию при наличии внешних воздействий, которая учитывает поляризационные, термо- и вязкоупругие эффекты в композиционных короноэлектретах.

Математический аспект постановки задачи

Эволюционные уравнения. С теоретических позиций релаксационная задача представляет собой иерархическую проблему, которая объединяет три аспекта: электростатику поляризованных многокомпонентных сред, теорию вязкоупругости деформируемых образцов и термодинамику реологических объектов. Основой для такого теоретического описания может служить так называемая расширенная (причинная) термодинамика необратимых процессов [17].

Для описания электрических, реологических и тепловых явлений в электрете используются три подсистемы базовых уравнений: уравнения Максвелла в квазистационарной среде [7]

$$div(E+P) = 4\pi\rho; \ rotE = 0, \tag{1}$$

а также уравнения вязкоупругости [14] и уравнение теплопроводности:

$$\mu \frac{\partial^2 u^{\alpha}}{\partial t^2} = f^{\alpha} + \frac{\partial \sigma^{\alpha\beta}}{\partial x^{\beta}}, \qquad C \frac{\partial T}{\partial t} = -divQ.$$
⁽²⁾

Функции источников — плотность заряда ρ и объемная сила f^{α} — считаются заданными, как и макроскопические параметры: μ — плотность материала и C — теплоемкость единицы объема. Уравнения этой подсистемы имеют общий характер, а каждая специальная физическая модель определяется соответствующим набором конституционных соотношений, связывающих между собой вектор поляризации \vec{P} , вектор электрического поля \vec{E} , тензор напряжений $\sigma^{\alpha\beta}$, температуру T и тепловой поток \vec{Q} , тензор деформаций $e^{\alpha\beta}$, выражающийся через вектор смещения u_{α} следующим образом:

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x^{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x^{\alpha}} \right).$$
(3)

Конституционные уравнения. Отличительная особенность представляемого подхода состоит в том, что используются нестационарные конституционные уравнения, учитывающие запаздывание отклика посредством интегродифференциальных операторов специального вида. Так, отклонение мгновенного значения поляризации образца P^{α} от ее стационарного значения $P_{(0)}^{\alpha}$

$$P_0^{\alpha}(t) = \chi_{\beta}^{\alpha} \cdot E^{\beta} + p^{\alpha} \cdot (T - T_0) + d_{\beta\gamma}^{\alpha} \sigma^{\beta\gamma} + Q_{\beta\gamma\rho}^{\alpha} E^{\beta} \sigma^{\gamma\rho} + \dots$$
(4)

представляется в виде

$$P^{\alpha}(t) - P_{0}^{\alpha}(t) = -\tau_{(p)} \frac{\partial P^{\alpha}}{\partial t} + A_{\beta}^{\alpha} \frac{\partial E^{\beta}}{\partial t} + A_{\beta}^{*\alpha} \frac{\partial^{2} E^{\beta}}{\partial t^{2}} + \dots$$

+
$$\int_{0}^{t} B_{\beta}^{\alpha}(t-\tau) d\tau \cdot E^{\beta}(\tau) + \int_{0}^{t} F_{\beta\gamma}^{\alpha}(t-\tau) d\tau \cdot \sigma^{\beta\gamma}(\tau).$$
 (5)

Аналогично отклонение мгновенного значения тензора напряжений $\sigma^{\alpha\beta}(t)$ от его стационарного значения $\sigma^{\alpha\beta}_0(t)$

$$\sigma_0^{\alpha\beta} = C_{\gamma\nu}^{\alpha\beta} e^{\gamma\nu} + d_{\gamma}^{\alpha\beta} \cdot E^{\gamma} + Q_{\gamma\nu}^{\alpha\beta} E^{\gamma} E^{\nu} + \dots$$
(6)

описывается конституционным уравнением следующего вида:

$$\sigma^{\alpha\beta}(t) - \sigma_{0}^{\alpha\beta}(t) = -\tau_{(\sigma)} \frac{\partial \sigma^{\alpha\beta}}{\partial t} + G_{\gamma\nu}^{\alpha\beta} \frac{\partial e^{\gamma\nu}}{\partial t} + G_{\gamma\nu}^{*\alpha\beta} \frac{\partial^{2} e^{\gamma\nu}}{\partial t^{2}} + \dots$$

$$+ \int_{0}^{t} H_{\gamma\nu}^{\alpha\beta}(t-\tau) d\tau \cdot e^{\gamma\nu}(\tau) + \int_{0}^{t} J_{\nu}^{\gamma}(t-\tau) d\tau \cdot E^{\gamma}(\tau).$$
(7)

Наконец, для теплового потока Q^{α} получаются соотношения

$$Q^{\alpha}(t) - Q_{0}^{\alpha}(t) = -\tau_{(Q)} \frac{\partial Q^{\alpha}}{\partial t} + \dots, \qquad Q_{0}^{\alpha} = -k^{\alpha\beta} \cdot \frac{\partial T}{\partial x^{\beta}} + \mu_{\beta}^{\alpha} \cdot E^{\beta} + l_{\beta\gamma}^{\alpha} \sigma^{\beta\gamma} + \dots.$$
(8)

Соотношения такого типа основаны на идеях Максвелла, Кельвина, Фойгта, Каттанео, Клюитенберга (исторический обзор и ссылки см. в работах [14; 17]). В формулах (4)–(8) многоточие означает, что могут быть добавлены слагаемые с высшими производными, нелинейные и смешанные члены. Подчеркнем, что конституционные уравнения содержат все необходимые перекрестные члены: так, например, в уравнения (4) и (5), определяющие поляризацию, входят не только электрическое поле, но и тензор напряжений и температура.

В конституционные уравнения (4)–(8) входят управляющие параметры двух типов. Во-первых, это параметры, определяющие стационарные состояния, такие как электрическая восприимчивость χ^{α}_{β} , пироэлектрические коэффициенты p^{α} , коэффициенты прямого и обратного пьезоэлектрического эффекта $d^{\alpha\beta}_{\gamma}$ и $d^{\alpha\beta}_{\gamma}$, коэффициенты прямого и обратного электрострикционного эффекта $Q^{\alpha\beta}_{\gamma\nu}$ и $Q^{\alpha\beta}_{\gamma\nu}$, упругие коэффициенты $C^{\alpha\beta}_{\gamma\nu}$, коэффициенты теплопроводности $k^{\alpha\beta}$, термоэлектрические коэффициенты μ^{α}_{β} , термоупругие коэффициенты $l^{\alpha}_{\beta\gamma}$ и т. д. Другая группа управляющих параметров включает феноменологические тензорные коэффициенты, стоящие в формулах (4)–(8) перед производными по времени или в интегралах типа свертки. *Граничный режим.* Учет внешних воздействий, оказываемых на электрет на границе образца, осуществляется с помощью стандартных граничных условий. Для уравнений электродинамики они выглядят следующим образом:

$$n \left[D_1 - D_2 \right]_{\Sigma} = 4\pi\sigma, \ D = E + P, \ \Phi_{1|\Sigma} = \Phi_{2|\Sigma}, \ E = -\nabla\Phi$$
(9)

и сводятся к условию на скачок нормальных компонент вектора индукции D и к условию непрерывности потенциала электрического поля Φ на границе с заданной управляющей функцией σ , описывающей поверхностную плотность заряда. В граничных условиях для вязкоупругой задачи

$$\left[n_{\beta} \cdot \sigma^{\alpha\beta}\right]_{\Sigma} = F^{\alpha}(t) \tag{10}$$

вектор $F^{\alpha}(t)$ играет роль внешней силы, приложенной к границе. Граничные условия для задачи теплообмена формулируются в виде

$$\left(n \cdot \nabla T\right)_{\Sigma} = h \cdot \left[T - \Theta(t)\right],\tag{11}$$

где $\Theta(t)$ — температура окружающей среды как «управляющая функция» теплового пограничного режима. При решении задачи о свободной релаксации, когда электрет не подвержен никаким целенаправленным внешним воздействиям, выбираются однородные (нулевые) граничные условия; если образец находится в «режиме эксплуатации», когда такие внешние воздействия присутствуют, неоднородные граничные условия конкретизируются в зависимости от условий этого режима.

Точные решения

Модель свободной релаксации поляризации. В однородном изотропном диэлектрике с постоянной температурой, с нулевыми напряжениями и экспоненциально затухающей памятью конституционные уравнения (4)–(8) сводятся к единственному уравнению для поляризации \vec{P} с временем релаксации τ :

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} + P = \chi \boldsymbol{E} \quad . \tag{12}$$

Решение уравнения Максвелла (1) с условием (12) дает следующее выражение для поляризации электрета:

$$P = P(x,t_0) \cdot e^{-(t-t_0)/\tau} + \sum_n \nabla X_n(x) \left\{ -\frac{4\pi}{\lambda_n} \cdot \frac{\chi}{\tau} \int_{t_0}^t dt' \cdot \rho_n \cdot e^{-(t-t')\varepsilon/\tau} + \frac{4\pi}{\lambda_n} \rho_n(t_0) \cdot \left[e^{-(t-t_0)/\tau} - e^{-(t-t_0)\varepsilon/\tau} \right] \right\},$$
(13)

где $\varepsilon = 1 + \chi$; X_n и λ_n — собственные функции и собственные значения граничной задачи соответственно; ρ_n — фурье-компонента плотности заряда; t_0 момент отключения поляризующего электрического поля, $\vec{P}(\vec{x}, t_0)$ — стартовое значение поляризации. Эта формула позволяет проанализировать роль инжектированных и поляризационных зарядов (по принятой терминологии [11; 13] — гомо- и гетерозарядов соответственно) в релаксации поляризации короноэлектрета. Первое слагаемое в правой части (13) представляет собой релаксацию поляризации, вызванную начальным распределением гомозаряда, в то время как второе слагаемое описывает ее более тонкие детали, связанные с эволюцией плотности инжектированных зарядов, проявляющейся «на фоне» гетерозаряда. Третье слагаемое дает дополнительный вклад в релаксацию начальной поляризации с временем релаксации, равным $\frac{\tau}{\epsilon}$. Функция $\rho(t')$ определяется из симуляции экспериментальных данных по релаксации заряда и используется в формуле (15) для восстановления релаксации поляризации электрета.

Модель релаксации, использующая функцию памяти. Если в выражении для поляризации (5) оставить только интеграл свертки

$$P^{\alpha}(t) = P_0^{\alpha}(t) + \int_0^t \chi(t - t') dt' \cdot E^{\varepsilon}(t')$$
(14)

с разностным ядром [20],

$$\chi(t-t') = \frac{\beta \cdot l}{4\pi \cdot \tau^{\beta}} \cdot (t-t')^{\beta-l} \cdot \exp\left[-\left[t-t'\right]/\tau\right]^{\beta}, \qquad (15)$$

то наша модель воспроизводит решения с так называемыми «растянутыми» экспонентами, или функциями Кольрауша—Вильямса—Ваттса (KWW) [19; 25] $(l = \varepsilon(0) - 1$ — сила диэлектрических потерь). Согласно работе [20], классическое феноменологическое выражение для описания диэлектрической релаксации, предложенное в работах [19; 25],

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(t / \tau\right)^{\beta}\right], \ 0 < \beta < 1$$
(16)

имеет строгое теоретическое обоснование в терминах статистической механики, а релаксационная функция KWW-типа может быть получена аналитически в рамках самосогласованной модели релаксации, в которой поляризационная зарядовая плотность и плотность внесенных в систему зарядов связаны разностным соотношением. По мнению авторов [20], описание релаксационных явлений с помощью «растянутой» экспоненциальной функции является характеристическим свойством неупорядоченных систем, подобных полимерам и стеклообразным материалам, в которых динамические процессы происходят одновременно во многих временных шкалах. Функция вида (16) была предложена для описания релаксационных явлений в полимерах (см. обзор [23] и ссылки в нем) и оказалась более пригодной, чем простая дебаевская экспоненциальная функция, поскольку при моделировании структурной релаксации имеет место кооперативная перестройка сегментов полимерной цепи, т. е. вместо одного или нескольких значений времен релаксации есть их непрерывное распределение. Параметр β характеризует ширину этого распределения. Иными словами, релаксационная функция KWW-типа может быть представлена суперпозицией дебаевских одноэлектронных функций с учетом веса слагаемых [21]. Чем меньше значение β , тем шире пик; для дебаевской релаксации $\beta \approx 1$. β является гладкой функцией от температуры: $\beta \approx 1$ для температур гораздо выше T_g; уменьшение β (т. е. расширение релаксационного спектра) соответствует уменьшению Т.

Для неупорядоченных систем отмечена также другая интересная особенность: зависимость удельной проводимости по переменному току (так называемой *ac*-проводимостью) от частоты. Как было установлено эмпирически, эта зависимость описывается степенным законом $\sigma'(\omega) \propto \omega^{\eta}$. Взаимосвязь между этими характеристическими свойствами неупорядоченных систем была отмечена в работе [20], где показано, что в рамках используемой модели экспоненциальный множитель KWW функции β связан со степенным коэффициентом *ac*-проводимости соотношением $\beta = 1 - \eta$.

Мы использовали феноменологическое описание релаксации электретного состояния полимерных материалов на основе функции KWW-типа, проведя моделирование экспериментально измеренного поверхностного заряда композиционных короноэлектретов на основе полипропилена и полиэтилена с диоксидом кремния (белой сажей).

Короноэлектрет на основе полипропилена (ПП). Величина поверхностного заряда электрета является одной из его основных характеристик, поэтому исследование стабильности этого заряда представляет собой принципиальную задачу. При феноменологическом рассмотрении временную зависимость поверхностного заряда $\sigma_{eff}(t)$ электрета принято записывать в общем виде [9; 11; 13; 24]:

$$\sigma_{eff}(t) = \sigma_r(t) - P(t), \qquad (17)$$

где $\sigma_r(t)$ — так называемый реальный заряд, инжектированный в систему в процессе электретирования (*гомо*заряд), P(t) — поляризационный заряд, образовавшийся за счет ориентации диполей и смещения зарядов внутри диэлектрика (*гетеро*заряд). Для полимеров стабильность электретного состояния определяется набором разных механизмов для релаксации поляризации и гомозаряда и спектром времен релаксации каждого из них, поэтому релаксация $\sigma_{eff}(t)$ может быть представлена в общем виде как сумма экспоненциальных зависимостей:

$$\sigma_{eff}(t) = \sum_{i} \sigma_{0i} \cdot exp \left[-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)^{\beta_i} \right], \qquad (18)$$

где индекс *i* — «нумерует» механизмы релаксации; *τ_i* и β_{*i*}. — соответствующие время релаксации и экспоненциальный множитель.

При моделировании релаксации электретного состояния ПП мы ограничились учетом «внутренних релаксационных процессов» [11], поскольку экспериментальные измерения проводились для образцов, выдерживаемых в эксикаторе, чтобы свести к минимуму влияние меняющихся условий окружающей среды (влажности, изменения температуры), которые могут оказывать существенное влияние на стабильность электретного заряда (см., например, работы [26; 27]). Электретирование образцов проводилось в поле коронного разряда при $T_{\text{комн}}$, напряжение поляризации составляло 35 кВ, расстояние между пленкой и электродом составляло 20 мм. Пленки толщиной ~100 мкм были приготовлены прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 190 °С и времени выдержки под давлением 5 мин. Перед поляризацией пленки выдерживались в термошкафу 10 мин при температуре 110 °С.

Таким образом, можно полагать, что при электретировании в коронном разряде полимерная пленка приобрела достаточный инжектированный заряд, который концентрируется преимущественно в приповерхностном слое, заполняя некие ловушки, природа которых требует специального исследования. Принято считать, что релаксация отрицательного гомозаряда в структурах на основе полипропилена происходит вследствие освобождения носителей с поверхностных ловушек и последующего дрейфа через объем образца; в процессе дрейфа возможен перезахват носителей на глубокие объемные ловушки.

Исследованные образцы характеризуются большой степенью кристалличности (до 70%), поэтому границы раздела фаз могут служить ловушками гомозаряда [5; 13; 24]. Таким образом, можно предположить, что за релаксацию электретного заряда в ПП ответственны три различных механизма: релаксация инжектированных гомозарядов, релаксация поляризационных зарядов и релаксация заряда, сконцентрированного на границе раздела фаз, — так называемая максвелл-вагнеровская (МВ) релаксация [5; 13; 24]. В пользу этого предположения свидетельствует вывод, сделанный в работе [26] при исследовании электретного состояния в волокнах из ПП методом токов ТСД, о том, что электретный эффект в ПП является совокупностью трех физических эффектов — поляризации Максвелла—Вагнера, дипольной ориентации и релаксации объемных зарядов. Поскольку размеры и форма включений могут варьироваться, то релаксация Максвелла—Вагнера характеризуется распределением времен релаксации [5], поэтому для описания этого механизма также целесообразно использовать релаксационную функцию в виде растянутой экспоненты. Для симуляции экспериментальной зависимости спада электретного заряда ПП пленки со временем мы использовали модель, учитывающую эти три механизма, и $\sigma_{t}^{theor}(t)$ в соответствии с (18) и с учетом (17) имеет следующий вид:

$$\sigma_{eff}^{theor}\left(t\right) = \sigma_{0r} \cdot e^{-\left[\frac{t}{\tau_{r}}\right]^{\beta r}} - \sigma_{0P} \cdot e^{-\left[\frac{t}{\tau_{P}}\right]^{\beta p}} + \sigma_{0MW} \cdot e^{-\left[\frac{t}{\tau_{MW}}\right]^{\beta MW}}.$$
(19)

Результаты проведенной симуляции представлены на рис. 1. Параметры соответствующих вкладов в выражении (19) имеют следующие значения: $\sigma_{0r} = 0.43$, $\tau_r = 32.0$, $\beta_r = 0.18$; $\sigma_{0P} = 0.2$, $\tau_P = 12.0$, $\beta_P = 0.35$; $\sigma_{0MW} = 0.12$, $\tau_{MW} = 4.2$, $\beta_{MW} = 0.44$. Результаты симуляции качественно согласуются с выводами работы [8], в которой установлено следующее соотношение времен релаксации трех названных механизмов: $\tau_{MW} < \tau_P < \tau_r$. Как видно из рис. 1, наличие гомозаряда является определяющим для стабилизации остаточной поляризации ПП электрета. Релаксация МВ-заряда происходит достаточно быстро, что согласуется со сделанным в работе [8] заключением о незначительном влиянии этого эффекта на электретное состояние ПП. Представленная на рис. 1 симуляция согласуется с выводом в работе [8] о доминирующей роли инжектирован-



ного заряда и дипольной поляризации в формировании и трансформации электретного заряда ПП.

Короноэлектрет на основе композиций полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с диоксидом кремния (белой сажей). Экспериментальные данные показывают [2; 3], что дисперсный наполнитель существенно влияет на электретные свойства композиций на основе ПЭВД с диоксидом кремния (рис. 2). Как видно из приведенных (рис. 2) зависимостей эффективной поверхностной плотности заряда от времени, в композитах, обработанных коронным разрядом, электретный эффект зависит от процентного содержания наполнителя: до некоторого порогового значения эффект растет, после него — начинает убывать. Подобное изменение электретного состояния было обнаружено и для других композитов на основе различных полимеров с разными наполнителями [4; 10; 11; 18]. При-



нято объяснять этот характер изменений электретного заряда наличием и заполнением ловушек разной глубины, образующихся на поверхности и в объеме материала [2; 3; 6], причем полагают, что количество и природа этих ловушек зависят от количества и природы наполнителя. Однако этот аспект проблемы до настоящего времени недостаточно изучен, он требует отдельного исследования, основанного на разработке микроскопических подходов, моделирующих молекулярные механизмы стабилизации неравновесного заряда электрета и процессов переноса заряда через образец.

В рамках настоящего феноменологического подхода мы можем лишь отметить важную роль, которая отводится ловушкам разной природы в накоплении электретного заряда. Как и в случае ПП, при симуляции учитывались только «внутренние» релаксационные процессы, влияние окружающей среды не принималось во внимание. Поскольку подобно пленкам на основе ПП композиции на основе ПЭВД с диоксидом кремния характеризуются высокой степенью кристалличности (до 50%), мы включали в рассмотрение эффект Максвелла— Вагнера. Моделирование релаксации поверхностного заряда пленок чистого ПЭВД нами было проведено с учетом тех же трех механизмов, которые были учтены в случае ПП, т. е. моделирование выполнено в соответствии с формулой (19). Результаты симуляции приведены на рис. 3. В этом случае также очевидна определяющая роль инжектированного заряда в формировании заряда электрета; на начальном этапе $\sigma_{\rm eff}$ определяется всеми вкладами, однако с ростом *t* определяющим становится гомозаряд.



Рис. 3. Изменение поверхностного заряда короноэлектрета на основе ПЭВД со временем. Экспериментальные данные и результаты симуляции

При моделировании релаксации поверхностного заряда композиций ПЭВД с диоксидом кремния (концентрацию примеси обозначим через n) мы добавили к феноменологическому релаксационному выражению (19) постоянный член σ_{∞} , предназначенный для описания эффекта от инжектированного заряда, попавшего в глубокие ловушки и задержавшегося в них на время, большее, чем время измерений (30 дней). Ранее в работе [12] было показано, что в ПЭВД значительно больше мелких поверхностных ловушек, чем глубоких; этим объясняется крутой начальный спад экспериментальной кривой. Мы предположили, что в случае композиционного полимера появляются дополни-

тельные глубокие ловушки, наличием которых и объясняется стабильность электретного состояния полимера. В поддержку этого предположения заметим, что предпосылки к возникновению дополнительных ловушек появляются уже на стадии наполнения полимера вследствие протекающих механохимических процессов [3]. Мы предположили, что природа этих ловушек отлична от Максвелл-Вагнеровской, т. е. учитывали отдельно эти два эффекта. Таким образом, феноменологическое выражение для поверхностной плотности заряда для композиций на основе ПЭВД с диоксидом кремния, использованное для симуляции, имеет вид

$$\sigma_{eff}^{theor}\left(t\right) = \sigma_{0r} \cdot e^{-\left[t/\tau_{r}\right]^{\beta r}} - \sigma_{0P} \cdot e^{-\left[t/\tau_{P}\right]^{\beta p}} + \sigma_{0MW} \cdot e^{-\left[t/\tau_{MW}\right]^{\beta_{MW}}} + \sigma_{\infty}.$$
 (20)

Значения параметров в феноменологическом выражении (20) приведены в табл. отдельно для каждого из четырех вкладов в $\sigma_{eff}^{theor}(t)$ в зависимости от *n*. Согласно полученным значениям, для всех четырех вкладов начальное значение поверхностной плотности заряда σ_0 растет с увеличением *n* до n = 8%, после этого (n = 10%) начинает понижаться. При всех *n* сохраняется следующее соотношение времен релаксации для трех учитываемых механизмов: $\tau_{MW} < \tau_P$ $< \tau_r$ (см. табл.). На рис. 4, *a-в* приведены кривые $\sigma_{eff}^{theor}(t)$ для разных значений *n*, построенные по подгоночному выражению (20) со значениями параметров в соответствии с табл. Заметим, что на рис. 4, *в* кривые соответствуют суммарным значениям вкладов от σ_r и σ_{∞} , поскольку именно эти два вклада являются

Параметры кривых симуляции релаксации поверхностного заряда для ПЭВД в зависимости от содержания диоксида кремния

Концентра-	Вклад Максвелла—			Поляризационный			Вклад от инжектирован-			
ция примеси	Вагнера			вклад			ных зарядов			
n, %	σ_{MW}	$ au_{MW}$	β_{MW}	σ_P	τ_{P}	β_P	σ_{r}	τ_{r}	β_r	σ_{∞}
0	0,110	5	0,7	0,205	14,5	0,3	0,39	36	0,2	0,0
2	0,150	5,	0,7	0,249	16,5	0,54	0,39	51	0,3	0,064
4	0,174	8,9	0,71	0,291	18,5	0,61	0,41	65	0,31	0,130
6	0,200	12,5	0,73	0,355	19,5	0,61	0,42	72	0,33	0,213
8	0,225	13,5	0,75	0,385	21,5	0,65	0,42	79	0,37	0,303
10	0,155	11.5	0,75	0.375	19,5	0,65	0.41	77,5	0,46	0,243

определяющими для описания релаксации гомозаряда в материале, хотя при увеличении процентного содержания диоксида кремния (n>2%) возрастает и становится заметным и вклад от заряда на границе раздела фаз (см. рис. 4, a). Заметим, что характер изменения величины σ_{∞} позволяет считать, что именно этот вклад наиболее заметно влияет на характер релаксации σ_{eff} (см. рис. 4 и 5). Таким образом, приведенные результаты симуляции иллюстрируют общепризнанное заключение, что за формирование стабильного электретного состояния материала ответственны в основном инжектированный и поляризационный заряды, и при этом позволяют предположить, что главная роль примеси заключается в образовании в материале глубоких структурных ловушек.



-0.1

-0.3

-0.6 -0.7 -0.8

0

5

10

15

t, сутки

в)

20

σeff^t, mkKJJ/m² -0.4 -0.2









а — вклад Максвелла — Вагнера,
 б — поляризационный вклад,
 в — вклад от инжектированных

зарядов



30

35

- r_0% - r_2% - r_4% - r_6% - r_8% - r_10%

25



Предложенная в настоящей работе аналитическая модель позволяет описать релаксационные процессы в композиционных короноэлектретах, рассматривая с единых позиций поляризационные, термо- и вязкоупругие эффекты в этих полимерных материалах. В качестве примеров точных решений полученных эволюционных уравнений представлены модель свободной релаксации поляризации и модель поляризации, использующая функцию памяти. Последний случай проиллюстрирован симуляцией экспериментальной зависимости релаксации поверхностной плотности заряда ПП и композиций на основе ПЭВД с диоксидом кремния в рамках феноменологического подхода, использующего релаксационную функцию KWW-типа. На основании проведенного моделирования можно сделать вывод о том, что при формировании электретного состояния композиционных материалов роль примесей заключается в первую очередь в образовании в материале дополнительных глубоких ловушек инжектированного заряда, хотя с ростом содержания примеси увеличивается и эффект от заряда, сконцентрированного на границе раздела фаз. Очевидно, что вопрос о природе ловушек инжектированного заряда в композиционном материале требует дальнейшего детального исследования с использованием теоретических подходов, учитывающих молекулярные механизмы их образования, а также механизмы дрейфа носителей заряда в материале.

Заметим в заключение, что предложенная модель позволяет аналитически рассчитывать пиро-, пьезоэлектрические и электрострикционные характеристики короноэлектрета. Исследования, основанные на анализе этих характеристик, могут оказаться перспективными при создании новых электроактивных композиционных материалов [15; 22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиханов М. Ф., Еремеев Д. А., Дебердеев Р. Я. // Пласт. массы. 2002. № 10. С. 26–28.

2. Галиханов М. Ф., Еремеев Д. А., Дебердеев Р. Я. // Материаловедение. 2003. № 9. С. 24–29.

3. Галиханов М. Ф. // Материаловедение. 2004. № 12. С. 47–50.

4. *Галиханов М. Ф., Гольдаде В. А., Дебердеев Р. Я.* Электретные свойства сополимера винилхлорида с винилацетатом и его композиций с тальком // ВМС. Сер. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 264–269.

5. Гороховатский Ю. А., Бордовский. Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука. 1991. 246 с.

6. Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЭВД с различным содержанием белой сажи: Материалы Международной конференции «Физика диэлектриков (Диэлектрики—2008)». СПб., 2008. Т. 2. С. 344.

7. Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: Мир. 1965. 702 с.

8. *Кравцов А. Г., Brunig Н.* Электретный эффект в волокнах полипропилена, обработанных коронным разрядом // ВМС. Сер. Б. 2000. Т. 42. С. 1074–1077.

9. Лущейкин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия. 1984. 184 с.

10. Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. Электретные материалы в машиностроении. Гомель: Инфотрибо. 1998. 288 с.

11. *Рычков А. А., Бойцов В. Г.* Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб.: Изд-во РГПУ. 2000. 250 с.

12. Сичкарь В. П., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. // ВМС. Сер. Б. 1971. Т. 13. № 9. С. 679–681.

13. Электреты / Под ред. Г. М. Сесслера. М.: Мир. 1983. 487 с.

14. Christensen R. M. Theory of viscoelasticity. An Introduction. NY, 1982.

15. Gerhard-Multhaupt R. // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., 2002. V. 9. P. 850.

16. Goel M. // Current Science. 2003. T. 85. C. 443.

17. Jou D., Casas-Vasques J., Lebon G. Extended Irreversible Thermodynamics. Berlin: Springer Verlag. 1996.

18. Kalogeras I. M. // Polymer. 2003. V. 44. P. 4817-4827.

19. Kohlrausch R. Pogg. Ann. Phys. Chem. 1854. V. 91. P. 179.

20. *Milovanov A. V., Rasmussen J. J., Rypdal K.* Stretched-exponential decay functions from a self-consistent model of dielectric relaxation// Phys. Lett. A. 2008. V. 372. P. 2148–2154.

21. *Montroll E. W., Bendler J. T.* On Levy (or stable) distributions and the Williams—Watts model of dielectric relaxation // J. Stat. Phys. 1984. V. 34. P. 129–162.

22. Newnham R. E., Sundar V., Yimnirun R., Su J., Zhang Q. M. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 10141.

23. *Phillips J. C.* Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses// Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. P. 1133–1207.

24. *Turnhout J. van* Thermally stimulated discharge of polymer electrets. Elsevier. 1975. 335 p.

25. *Williams G., Watts D. C.* Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80–85.

26. *Yovcheva T., Mekishev G., Nedev St.* Corona electrets obtained in different gas media // J. Optoel. and Adv. Materials. 2005. V. 7. № 1. P. 237–240.

27. Yovcheva T. A., Mekishev G. A., Marinov A. T. A percolation theory analysis of surface potential decay related to corona charged polypropylene (PP) electrets // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 455–464.

REFERENCES

1. Galihanov M. F., Eremeev D. A., Deberdeev R. Ja. // Plast. massy. 2002. № 10. S. 26–28.

2. Galihanov M. F., Eremeev D. A., Deberdeev R. Ja. // Materialovedenie. 2003. № 9. S. 24–29.

3. *Galihanov M. F.* // Materialovedenie. 2004. № 12. S. 47–50.

4. Galihanov M. F., Gol'dade V. A., Deberdeev R. Ja. Elektretnye svojstva sopolimera vinil-

hlorida s vinilacetatom i ego kompozicij s tal'kom // VMS. Ser. A. 2005. T. 47. № 2. S. 264–269.

Моделирование релаксационных свойств композиционных короноэлектретов

5. Gorohovatskij Ju. A., Bordovskij. G. A. Termoaktivacionnaja tokovaja spektroskopija vysokoomnyh poluprovodnikov i dijelektrikov. M.: Nauka. 1991. 246 s.

6. *Gorohovatskij Ju. A., Gorohovatskij I. Ju., Tazenkov B. A.* Issledovanie stabil'nosti elektretnogo sostojanija v kompozitnyh plenkah na osnove PEVD s razlichnym soderzhaniem beloj sazhi: Materialy Mezhdunarodnoj konferencii «Fizika Dielektrikov (Dielektriki—2008)». SPb., 2008. T. 2. S. 344.

7. Dzhekson Dzh. Klassicheskaja elektrodinamika. M.: Mir. 1965. 702 s.

8. *Kravcov A. G., Brunig H.* Elektretnyj effekt v voloknah polipropilena, obrabotannyh koronnym razrjadom // VMS. Ser. B. 2000. T. 42. C. 1074–1077.

9. Luschejkin G. A. Polimernye elektrety. M.: Himija. 1984. 184 s.

10. Pinchuk L. S., Gol'dade V. A. Elektretnye materialy v mashinostroenii. Gomel': In-fotribo. 1998. 288 s.

11. Rychkov A. A., Bojcov V. G. Elektretnyj effekt v strukturah polimer—metall: Monografija. SPb.: Izd-vo RGPU. 2000. 250 s.

12. Sichkar' V. P., Vajsberg S. E., Karpov V. L. // VMS. Ser. B. 1971. T. 13. № 9. S. 679–681.

13. Elektrety / Pod red. G. M. Sesslera. M.: Mir. 1983. 487 s.

14. Christensen R. M. Theory of viscoelasticity. An Introduction. NY, 1982.

15. Gerhard-Multhaupt R. // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul., 2002. V. 9. P. 850.

16. Goel M. // Current Science. 2003. T. 85. S. 443.

17. Jou D., Casas-Vasques J., Lebon G. Extended Irreversible Thermodynamics. Berlin: Springer Verlag. 1996.

18. Kalogeras I. M. // Polymer. 2003. V. 44. P. 4817–4827.

19. Kohlrausch R. Pogg. Ann. Phys. Chem. 1854. V. 91. P. 179.

20. *Milovanov A. V., Rasmussen J. J., Rypdal K.* Stretched-exponential decay functions from a self-consistent model of dielectric relaxation // Phys. Lett. A. 2008. V. 372. P. 2148–2154.

21. *Montroll E. W., Bendler J. T.* On Levy (or stable) distributions and the Williams—Watts model of dielectric relaxation // J. Stat. Phys. 1984. V. 34. P. 129–162.

22. Newnham R. E., Sundar V., Yimnirun R., Su J., Zhang Q. M. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 10141.

23. *Phillips J. C.* Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses// Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. P. 1133–1207.

24. *Turnhout J. van* Thermally stimulated discharge of polymer electrets. Elsevier. 1975. 335 p.

25. *Williams G., Watts D. C.* Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80–85.

26. Yovcheva T., Mekishev G., Nedev St. Corona electrets obtained in different gas media // J. Optoel. and Adv. Materials. 2005. V. 7. № 1. P. 237–240.

27. Yovcheva T. A., Mekishev G. A., Marinov A. T. A percolation theory analysis of surface potential decay related to corona charged polypropylene (PP) electrets // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 455–464.