

## ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРЕТЫ В ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

*Рассматривается широкий круг научно-технических задач, возникающий в связи с продвижением инноваций в промышленные электретные технологии. В этом контексте дан аналитический обзор современного состояния физики электретного эффекта в полярных и неполярных полимерах. Представлены и обсуждаются новые экспериментальные результаты, а также развиваются модельные представления о природе взаимодействия неравновесного заряда и поляризации в полимерных короноэлектретах. Основное внимание уделяется рассмотрению проблемы стабильности электретного состояния и разработке физических методов получения электретов с заданными свойствами.*

### Введение

Первые упоминания о практическом применении электретов относятся к двадцатым годам прошлого столетия. Однако технические устройства на электретах в то время не получили широкого распространения, так как используемые для изготовления электретов материалы не обладали достаточной стабильностью, а эффективные методы электретирования отсутствовали.

Решительный переворот в области получения и применения электретов произошел при появлении неполярных фторполимерных диэлектриков, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, что позволило в корне изменить технологию получения электретов и организовать промышленный выпуск электретных преобразователей [1–7].

В настоящее время электреты используются в медицине, в электретных фильтрах, в качестве датчиков радиоактивного излучения и т. д. [2–8]. Однако самое широкое применение электреты нашли в электроакустике.

Электроакустические преобразователи на электретах используются в телефонии,

в слуховых аппаратах, в бытовой полупрофессиональной аппаратуре магнитной записи и звукоусиления. Использование малогабаритных модификаций электретных микрофонов позволило обеспечить комплектование ими переносных магнитофонов, а также стереосистем.

Создание субминиатюрных электретных микрофонов дало возможность разработать и освоить в производстве облегченные микрофонные гарнитуры для использования их в сетях Минсвязи на междугородних переговорных станциях, станциях скорой помощи и т. д. Технические характеристики, достигнутые в микрофонах телефонных аппаратов, положены в основу требований к микрофонам 1 класса (ГОСТ 7152-85).

Кроме того, разработаны биполярные электретные микрофоны [9] с изменяемой диаграммой направленности и возможностью сканирования акустического поля лепестком диаграммы направленности.

В семидесятых годах прошлого столетия стали получать широкое распространение электреты на основе электрически активных полярных полимеров, обладающих высокими пьезоэлектрическими

и пьезоэлектрическими свойствами [4, 6, 10–13]. Из всех известных материалов этого типа наивысшую пьезо- и пьезоэлектрическую активность имеют полимеры на основе винилиденфторида. Пьезоэлектрическая пленка из поливинилденфторида (ПВДФ), как преобразователь механической энергии в электрическую, превосходит по чувствительности кварц и значительно керамику. Кроме того, пьезоэлектрической пленке можно придавать практически любую форму, без какой-либо потери ее активности, она обладает хорошей механической прочностью и ударостойкостью. Податливость пленки в 10 раз выше, чем керамики. На основе пленок ПВДФ уже сконструированы микрофоны, стереофонические телефоны, высокочастотные громкоговорители, звуковые генераторы, акустические модемы и звукоснимающие головки, датчики для регистрации теплового излучения [10, 13].

Все эти достижения стали возможны благодаря комплексу фундаментальных и прикладных исследований электретного эффекта в полимерах [1, 3–7, 12, 14–18] и продвижению инноваций в современные промышленные технологии. В настоящее время данные технологии характеризуются высоким уровнем использования наукоемких разработок и устройств [3, 5, 19–21] и позволяют получать стабильные во времени тонкопленочные короноэлектреты с заданной поверхностной плотностью заряда. Причем технологический процесс оснащен аппаратурой автоматического контроля параметров короноэлектретов.

Следует еще раз подчеркнуть, что хотя электретные технологии оказались наиболее востребованными в электроакустике, на самом деле области их приложения гораздо шире. Например, в последние несколько лет отмечается бурный рост исследований и накопление соответствующего инновационного потенциала в области нелинейной оптики полимеров [22–24].

В отличие от неорганических сегнетоэлектриков, в которых появление нелинейно-оптических свойств обуславливается преимущественной полярной

ориентацией, появляющейся спонтанно при охлаждении ниже температуры Кюри, аморфные полимеры должны быть заполяризованы, для того чтобы нарушить centrosymmetrichность изотропного стеклообразного материала [22]. После поляризации полимер имеет типичную поляризационную структуру, свойственную электретам, но при этом может проявлять двулучепреломление, дихроизм, линейный электрооптический отклик, а также генерацию второй гармоники [22].

Существенно, что нелинейно-оптические эффекты в полимерах носят релаксационный характер, и их стабилизация фактически управляется теми же механизмами, что и для обычных электретов из полярных полимеров. Это, несомненно, придает еще большую значимость и актуальность исследованиям природы взаимодействия неравновесного заряда и поляризации.

В данной работе авторы предприняли попытку обсудить и по возможности обобщить эту центральную проблему физики и техники полимерных электретов. При этом наряду с анализом фундаментальных свойств электретов приводятся новые экспериментальные и теоретические результаты, а также дается оценка возможности их использования как инноваций в современных электретных технологиях.

### **Современные электретные технологии**

Существует несколько методов создания электретного состояния в диэлектриках [1–7]. Наиболее ранним из них, получившим широкое распространение, является метод термополяризации. Весь процесс получения электретов по этому методу занимает длительный (вплоть до нескольких часов) промежуток времени. При этом считается, что при повышенных температурах межмолекулярные связи в диэлектрике ослабляются и полярные молекулы ориентируются под действием поляризующего электрического поля. Таким образом, заранее предполагается, что

---

этот метод целесообразно применять при получении электретов из полярных диэлектриков, когда определяющим видом поляризации является ориентационная поляризация.

Методы получения магнетоэлектретов, радиоэлектретов, хемоэлектретов, механоэлектретов, трибоэлектретов, электретов, получаемых электронным или ионными пучками [4, 18], широко не применяются из-за своей нетехнологичности.

Наиболее технологичным методом изготовления электретов из тонкопленочных неполярных полимерных диэлектриков оказался метод управляемой электризации в коронном разряде [3, 5, 20, 21]. Сравнительные исследования стабильности полимерных пленочных электретов, полученных различными методами, показали [1], что по такому параметру, как время релаксации поверхностного потенциала, коронозлектреты не уступают, а в большинстве случаев превосходят другие типы электретов. Справедливость этого утверждения особенно четко проявляется при изготовлении пленочных электретов из неполярных полимеров, таких как политетрафторэтилен (ПТФЭ), сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (П(ТФЭ-ГФП)), полипропилен, полиэтилен и др.

В качестве коронирующих электродов при получении коронозлектретов обычно используют тонкие проволоки, иглы или лезвия. Коронирующие электроды в виде тонких лезвий или проволок применяют тогда, когда производится электризация больших по площади диэлектриков, например, полимерных пленок непосредственно при сматывании с рулона. Однако практического применения эти методы поляризации не нашли, так как при последующих технологических операциях в процессе изготовления электретных преобразователей (натяжение пленки до определенной резонансной частоты, наклейка на микрофонные кольца и т. д.) величина электретного потенциала может неконтролируемо изменяться. Поэтому наиболее целесообразным оказался способ электризации в униполярном корон-

ном разряде тонкопленочных полимерных мембран, наклеенных на микрофонные кольца [5].

Так как на поверхности диэлектрических пленок, не подвергавшихся зарядке, всегда имеются хаотически распределенные заряды, возникающие в основном за счет контактной электризации, то перед зарядкой полимерных пленок производится нейтрализация случайных зарядов в переменном коронном разряде и после этого в униполярном коронном разряде производится электризация до заданного значения поверхностного потенциала [3]. Величина поверхностного потенциала задается с помощью управляющей сетки, расположенной между коронирующим электродом и поверхностью диэлектрика.

Так как продукты коронного разряда представляют собой агрессивную атмосферу, то после непрерывной длительной работы коронирующего устройства происходит окисление электродов, и режим коронирования может измениться от униполярного к биполярной короне, что приводит к недозарядке электретируемых пленок до заданного потенциала [3]. Для исключения подобных процессов можно использовать гальваническое покрытие из хрома, которое препятствует окислению электродов и повышает надежность работы коронирующего устройства.

Одним из важнейших технологических факторов, влияющих на стабильность коронозлектретов, является характер распределения поверхностной плотности заряда. Однако на то, как влияет вид распределения заряда на стабильность электретов, нет единой точки зрения [4, 25, 26].

В частности, в работе [4] указывается, что создание однородного распределения поверхностной плотности заряда способствует увеличению стабильности (главным образом в условиях повышенной влажности). Напротив, в работе [26] рекомендуется формировать дискретное распределение поверхностной плотности заряда. Причины расхождения результатов, полученных разными авторами, по видимому, обусловлены неэквивалентностью условий эксперимента.

Мы провели экспериментальное изучение влияния дискретности распределения поверхностной плотности заряда на стабильность электретов в условиях, максимально приближенных к реальным. С этой целью проводились сравнительные климатические испытания в условиях повышенной влажности на стабильность электретных мембран микрофонов МКЭ-2, заряженных однородно и заряженных дискретно. Однородную зарядку осуществляли на промышленной установке типа УПМ [5].

Для получения дискретного потенциального рельефа использовали маску в виде сетки, размещенную при зарядке вблизи заряжаемой поверхности. Параметры дискретного потенциального рельефа, площадь заряженного пятна и ширина границы между пятнами варьировались за счет применения различных масок. Контроль за видом получаемого потенциального рельефа осуществлялся путем проявления скрытого электростатического изображения при помощи электрофотографического проявителя. В случаях, когда ширина границы между заряженными участками превышала 2 мм, потенциальный рельеф регистрировался путем непосредственного измерения распределения потенциала вдоль поверхности электрета. Начальный эффективный поверхностный потенциал электретов при однородной и дискретной зарядке был одинаков и равнялся  $-200$  В.

В результате было получено семейство кривых, описывающих спад эффективно-го потенциала электретов при климатических испытаниях (рис. 1). Из анализа представленных данных следует, что стабильность короноэлектретов с дискретным распределением поверхностной плотности заряда зависит от параметров распределения зарядов. При увеличении ширины границы между заряженными участками от 1 до 3 мм стабильность эффективного поверхностного потенциала электретов уменьшается (рис. 1, кривая 4)

и становится заметно хуже, чем у электретов, заряженных однородно (кривая 2). При ширине границы между заряженными участками порядка 0,8–0,5 мм стабильность дискретно заряженных электретов практически совпадает со стабильностью однородно заряженных электретов (кривая 3). При уменьшении ширины границы между заряженными участками до 0,3 мм происходит увеличение стабильности эффективного поверхностного потенциала (кривая 1) дискретно заряженных электретов по сравнению с электретами, заряженными однородно.

Полученный результат имеет очевидное практическое значение для совершенствования технологий получения электретов. В физическом отношении эффект объясняется тем, что экспериментально обнаружено условие, при котором наблюдается оптимальное соотношение между двумя конкурирующими факторами. А именно, ростом стабильности за счет снижения поверхностной проводимости при дискретной зарядке и известном ухудшении [1] стабильности по мере роста поверхностной плотности заряда. Заметим, что для обеспечения одинакового эффективного потенциала поверхностную плотность заряда дискретно заряженных участков приходится увеличивать (по сравнению со случаем однородной зарядки).

#### **Дестабилизирующие факторы и их минимизация**

Подробный обзор механизмов накопления и релаксации заряда в неполярных металлополимерных электретах приведен в работах [1, 5], и мы не будем на них останавливаться. Рассмотрим дестабилизирующие факторы, которые недостаточно освещены в литературе, но оказывают большое влияние на характеристики технических устройств, использующих полимерные электреты, и важны в технологическом плане.

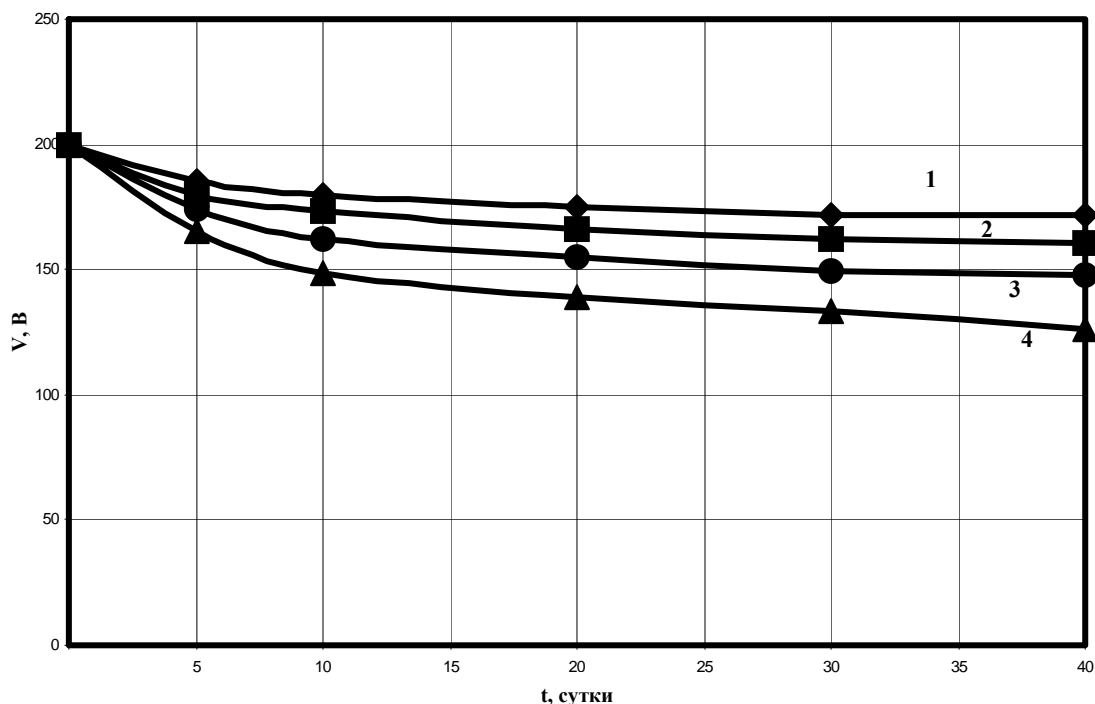


Рис. 1. Спад потенциала коронозлектретов с дискретным распределением зарядов

Электретные мембраны во всех типах преобразователей (кроме моноэлектретных) металлизированы с одной стороны, т. е. представляют собой металлополимерную структуру. Причем металлизация непосредственно или через проводящий клей соединяется с металлическими кольцами или рамками, на которые натягивается электретная мембрана в преобразователе. В условиях повышенной влажности происходит разрушение слоя металлизации на металлополимерной структуре, которое обычно начинается в месте контакта металлизации электрета с кольцом, что приводит к увеличению скорости релаксации электретного потенциала. Исследования показали, что разрушение металлизации и релаксация электретного потенциала зависят от электродных потенциалов  $U_3$  контактирующих металлов. Это явление связано с электрохимической коррозией, возникающей в условиях повышенной влажности.

Вследствие образования гальванической пары возникает процесс, который протекает самопроизвольно в направле-

нии растворения металла, обладающего более отрицательным электродным потенциалом. Металлизация начинает разрушаться и параметры преобразователя ухудшаются. Наиболее эффективным способом уменьшения влияния гальванического эффекта на стабильность металлополимерных коронозлектретов в условиях повышенной влажности является подбор для металлизации металлов с близкими электродными потенциалами.

На рис. 2 показан спад потенциала полимерных коронозлектретов ( $T = 40^\circ\text{C}$ , относительная влажность 98%) из Ф-4МБ2 толщиной 10 мкм, металлизированных алюминием ( $U_3 = -1,66\text{ В}$ ) и находящихся в контакте с медным кольцом ( $U_3 = +0,34\text{ В}$ , кривая 1) и алюминиевым кольцом (кривая 2). Видно, что релаксация потенциала у электретов с металлизацией, подвергающейся электрохимической коррозии (кривая 1), происходит быстрее, чем у электретов с химически устойчивой металлизацией. Аналогичная картина наблюдается и на металлополимерных электретных структурах из полипропилена и политетрафторэтилена.

Кроме электрохимической коррозии на стабильность электретного потенциала в условиях повышенной влажности сильно влияют такие факторы, как пористость полимерной пленки и рост дендритообразных образований, возникающих на поверхности электрета после длительного пребывания во влаге.

На рис. 3 приведены результаты климатических испытаний ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ , относительная влажность 98%) металлополимерных короноэлектретов из ПТФЭ с различной концентрацией пор на единице площади. Как видно из рисунка, потенциал мембран с меньшей плотностью пор на единице площади спадает значительно медленнее (кривая 1), чем потенциал мембран с большей плотностью пор (кривая 2). Причем наиболее быстрый спад в обоих случаях наблюдается в первые сутки. Это свидетельствует о том, что при повышенной влажности происходит в первую очередь нейтрализация заряда вблизи дефектов полимерной пленки. После разрядки этих участков быстрый спад прекращается и релаксация потенциала происходит практически с той же скоростью, как и у мембран, не имеющих дефектов.

Иногда в условиях повышенной влажности релаксация потенциала электретных металлополимерных структур характеризуется скачкообразным спадом

(рис. 3, кривая 3). Такие скачкообразные изменения электретного потенциала при длительном хранении при комнатной температуре в условиях повышенной влажности наблюдались и ранее [27]. При этом существует довольно большой разброс по времени, в течение которого при непрерывном пребывании электретов в условиях высокой влажности не происходит скачкообразный спад потенциала.

У некоторых электретов скачкообразный спад наблюдался после 90 суток непрерывного пребывания при 98% относительной влажности, у других — после 220 суток. Причины этого явления оставались неизвестными.

Проведенные нами исследования показали, что причиной резкого спада электретного потенциала при высокой влажности является возникновение дендритообразных образований, которые распространяются по поверхности электрета и замыкаются на металлизацию электретной структуры, приводя к ее разрядке. Центрами зарождения дендритов являются пылинки на поверхности электрета или микроорганизмы, имеющиеся в воздухе помещений. Время наступления скачкообразного спада зависит от чистоты окружающей атмосферы и чистоты поверхности металлополимерной структуры.

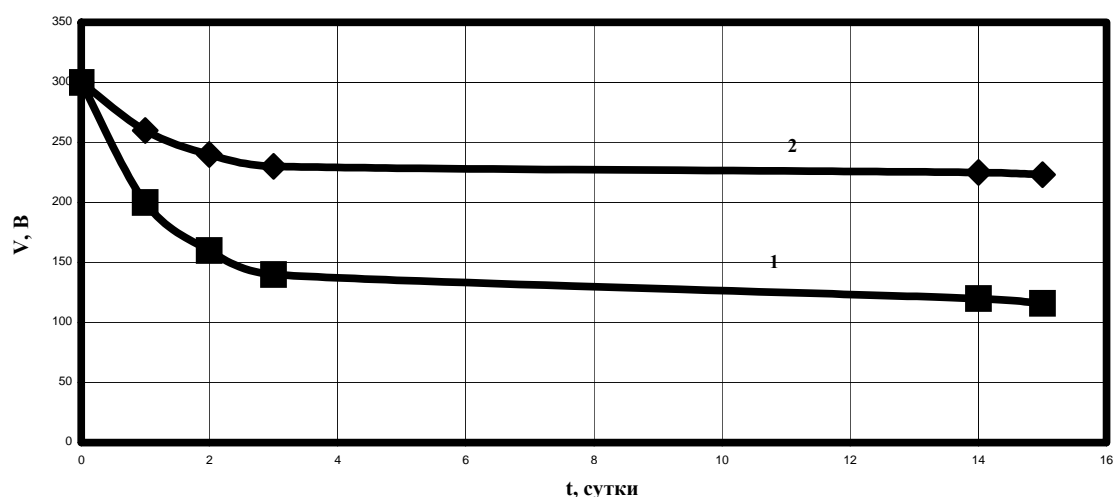


Рис. 2. Влияние электрохимической коррозии на стабильность потенциала металлополимерных структур

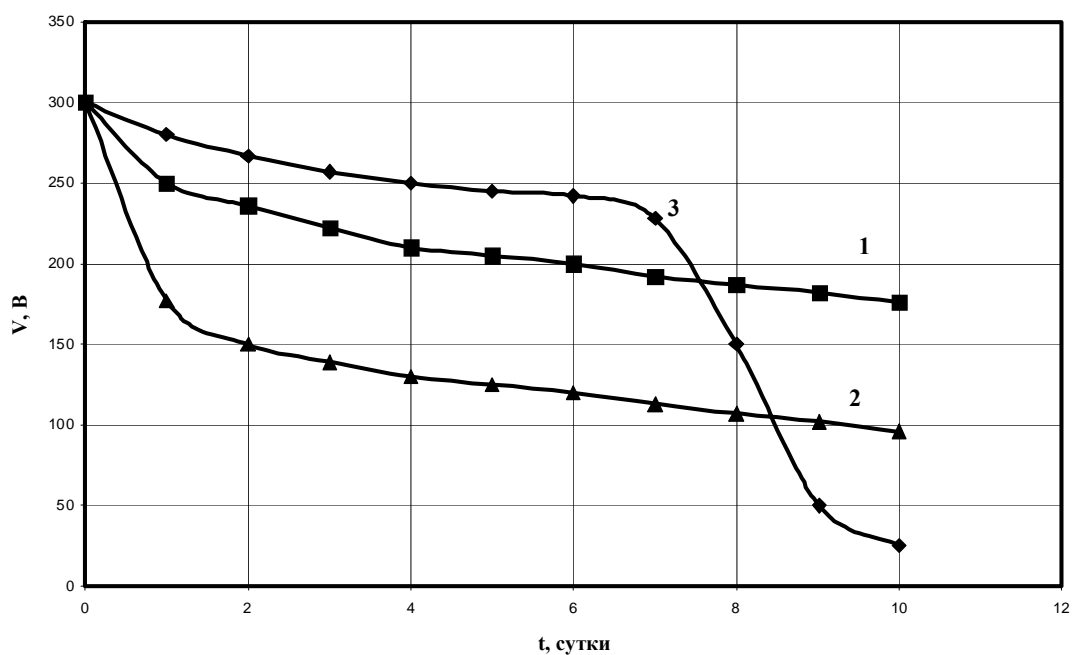


Рис. 3. Влияние пористости пленок (1, 2) и образования дендритов (3) на спад электретажного потенциала в условиях повышенной влажности

Надо отметить, что исследования [1, 6, 7, 18, 26] процессов воздействия влажной атмосферы на релаксацию электретажного потенциала металлополимерных структур обычно не учитывали эффекты микробиологического воздействия. Считалось, что фторполимеры являются биостойкими материалами, т. е. не поражаются микроорганизмами. В наших экспериментах мы специально изучали проблему биоповреждений металлополимерных электретажных структур на основе фторполимерных материалов. Исследования проводились в «пораженных» и «чистых» эксикаторах. «Пораженные» эксикаторы представляли собой газон с группой микроорганизмов, на который помещались образцы электретов при испытаниях на влагостойкость. Образцы электретов перед электризацией дезинфицировались этиловым спиртом. Заметный спад электретажного потенциала у образцов из «пораженных» эксикаторов наступает практически с первых дней испытаний. У образцов из «чистых» эксикаторов скачкообразная релаксация потенциала отсутствует в течение месяца и более. Электронно-микроскопический снимок поверх-

ности электрета, на котором произошел скачкообразный спад потенциала (рис. 4), показывает поверхностное обрастание образца микроорганизмами, внешне напоминающими перколяции. Поверхностное сопротивление электрета при этом резко падает и повторную его зарядку в коронном разряде произвести не удастся. После очистки поверхности пленки поверхностное сопротивление восстанавливается, и металлополимерная структура может быть повторно заряжена в коронном разряде.

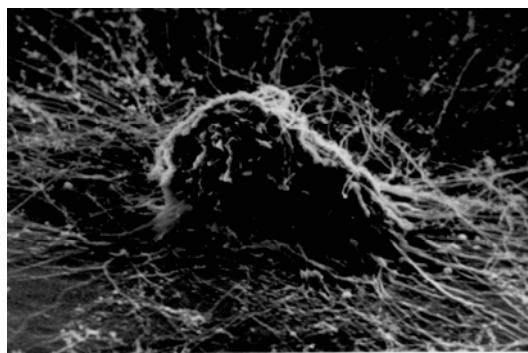


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок поверхности электрета, пораженной микроорганизмами

## Электретный эффект в полярных полимерных пленках

Наиболее подробно электретный эффект исследован в неполярных полимерах, дипольная поляризация в которых практически отсутствует [5]. Напротив, в полярных полимерах, мономерные звенья которых обладают нескомпенсированным дипольным моментом, дипольная поляризация играет важнейшую роль в релаксационном диэлектрическом спектре. В этих полимерах формирование и релаксация электретного состояния управляются взаимодействием гомо- и гетерозарядов [11, 15, 17].

Известно, что классические электреты, полученные на основе таких полимеров, не обладают достаточной стабильностью (по крайней мере по сравнению с электретами на основе неполярных фторполимеров), но при этом полярные полимеры нашли широкое применение благодаря своим пьезоэлектрическим и пирозэлектрическим свойствам [10, 13]. Одним из самых известных представителей этого семейства является ПВДФ и его сополимеры.

Обычно в пленках ПВДФ, не подвергавшихся поляризации, пьезо- и пирозэффекты практически отсутствуют, поскольку направления спонтанной поляризации различных полярных кристаллитов почти полностью разупорядочены [10, 13]. После поляризации молекулярные диполи ориентируются в направлении поляризирующего поля, и в кристаллитах формируется остаточная поляризация. Надо отметить, классические термоэлектреты, получаемые из полярных полимерных диэлектриков, способны длительное время сохранять поляризованное состояние лишь после охлаждения в поляризующем поле ниже температуры стеклования [6]. Но ПВДФ, а также его сополимеры имеют довольно низкие температуры стеклования. Например, для сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом (П(ВДФ-ГФП))  $T_C = -53^\circ\text{C}$  [19].

Поэтому при использовании таких электретов в нормальных условиях их изготовление и хранение происходит при

температурах выше температуры стеклования. Такое состояние характеризуется тем, что дипольно-сегментальная подвижность в полимере уже разморожена и в результате стабильность электретов, получаемых традиционными способами, невелика. В связи с этим возникает актуальная научно-техническая задача, суть которой состоит в исследовании возможности разработки технологий электретирования полярных полимеров, позволяющих добиваться приемлемой стабильности при  $T > T_C$ .

Самым большим пьезомодулем, присущим полимерам после поляризации в электрическом поле, обладает поливинилиденфторид и его сополимеры [11]. При этом существует корреляция между активными диэлектрическими свойствами ПВДФ и его электретным состоянием. В этой связи для понимания молекулярной природы поляризационных механизмов существенное значение имеют представления о химическом строении полимера и его структурных особенностях.

Поливинилиденфторид — частично кристаллический полимер. Известны по крайней мере четыре кристаллические формы, которые могут быть реализованы в ПВДФ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ) [6, 10, 11, 13, 16]. Макромолекула полимера состоит из атомов углерода основной цепи, а также фтора и водорода, входящих в состав боковых групп. Атом фтора имеет больший ван-дерваальсов радиус по сравнению с атомом водорода. Замена последнего на фтор приводит к постепенному закручиванию цепи. В результате плоская, полностью вытянутая зигзагообразная конформация полиэтилена превращается в спиральную неполярную  $\alpha$ -форму ПВДФ. При комнатной температуре она является наиболее стабильной. Однако в электрических полях с напряженностью более  $1,3 \cdot 10^8$  В/м  $\alpha$ -форма трансформируется в полярную  $\delta$ -форму [28]. Механизм такого перехода состоит в повороте одной из двух параллельных цепей (составляющих элементарную ячейку кристаллитов  $\alpha$ -формы) вокруг молекулярной оси. В результате антипа-



раллельность дипольных моментов, свойственная  $\alpha$ -форме, нарушается и  $\delta$ -кристаллит является уже полярным, однако цис-транс конформация цепей, присущая  $\alpha$ -форме, не изменяется.

Механической вытяжкой пленок  $\alpha$ -ПВДФ при температурах в районе  $100^\circ\text{C}$  получают  $\beta$ -ПВДФ, в котором преобладают кристаллиты  $\beta$ -формы [11]. Псевдогексагональная ячейка  $\beta$ -кристаллитов содержит две цепи с параллельно ориентированными диполями, причем макромолекулы находятся в плоской зигзагообразной транс-транс конформации. Поэтому  $\beta$ -форма является сильно полярной и имеет дипольный момент  $\mu$  (перпендикулярный молекулярной оси) величиной порядка  $7 \cdot 10^{-30}$  Кл·м на каждую мономерную единицу.

$\gamma$ -Модификация ПВДФ также является полярной, но в меньшей степени, чем  $\beta$ -форма. В  $\gamma$ -кристаллах макромолекулы представляют собой не плоский зигзаг, а имеют спиралевидную форму.

При получении термоэлектретов из полярных частично кристаллических полимеров, в особенности обладающих пирро- и пьезоактивностью, процесс форми-

рования поляризационной структуры существенно усложняется и зависит от гораздо большего числа факторов, чем это имеет место в случае неполярных полимеров. В общем случае, как уже отмечалось, наблюдается взаимодействие между гомо- и гетерозарядами. Поэтому важно рассмотреть влияние процесса инжекции неравновесного заряда на формирование поляризационной структуры в пленках ПВДФ и его сополимеров.

На рис. 5 приведены данные [10] о пространственном распределении поляризации в пленках П(ВДФ-ТрФЭ), заполяризованных в импульсном режиме с металлическими электродами (кривая 1) и блокирующими электродами (кривая 2). Результаты были получены методом PPS (piezoelectric pressure step) через несколько минут после выдержки заполяризованных образцов в закороченном состоянии. Блокирующие электроды представляли собой вставки из пленок ПТФЭ толщиной 1,5 мкм. Импульсные напряжения были подобраны так, чтобы величины поляризующих полей в обоих случаях совпадали.

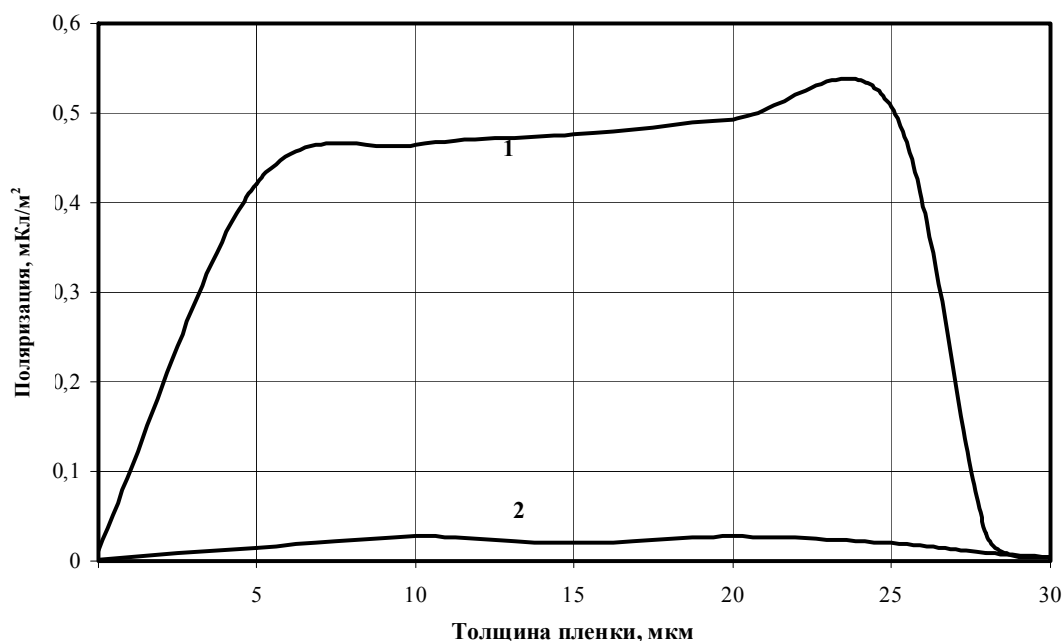


Рис. 5. Пространственное распределение поляризации в пленках П(ВДФ-ТрФЭ), заполяризованных с металлическими (1) и блокирующими (2) электродами

Из представленных результатов можно сделать вывод, что инъекция избыточных зарядов является необходимым условием для формирования и стабилизации остаточной поляризации в таких электретах. Действительно, при отсутствии инъекции поляризация образца примерно на два порядка меньше, чем при поляризации с инжектирующими электродами. В последнем случае, как видно из рис. 5,  $P \approx 0,5 \text{ мКл/м}^2$ . Кроме того, отмечается, что вследствие инъекции у электродов существуют зоны, где поляризация мала либо совсем отсутствует. Все это хорошо соотносится с модельными представлениями [29–31] о стабилизации поляризации за счет гомозарядов, захваченных на границах раздела кристаллит-аморфная фаза.

В связи с указанной ролью инъекции предлагается при электретировании пленок ПВДФ и его сополимеров использовать не классический термоэлектретный метод, а зарядку в коронном разряде [30]. Очевидно, что для получения приемлемых результатов необходимо правильно выбрать температурно-временные режимы зарядки.

Влияние времени зарядки пленок П(ВДФ-ГФП) с молярным содержанием ГФП 4 ÷ 6% в коронном разряде при  $T_{\text{зар}} = 16^\circ\text{C}$  на изотермический спад поверхностного потенциала исследовалось в работе [30]. При этом был обнаружен эффект значительного повышения стабильности электретного состояния по мере увеличения времени зарядки.

Заметим, что в рамках феноменологической теории электретов [6] обнаруженный эффект объяснить не удается. Поэтому для выяснения механизма стабилизации, а также для определения оптимального режима поляризации пленок П(ВДФ-ГФП) были проведены дополнительные исследования. Использовался метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) электретов, а также метод ИК-спектроскопии [32].

Как видно из рис. 6, термостабильность электретного состояния пленок П(ВДФ-ГФП) действительно существен-

но зависит от температурно-временных режимов поляризации в коронном разряде. Так, при малых временах и относительно невысоких температурах зарядки (кривая 1) получаются электреты с крайне низкой стабильностью. Увеличивая время зарядки, можно получать электреты с гораздо более высокой стабильностью (кривая 2). За счет увеличения температуры поляризации удастся сократить время, необходимое для получения стабильных электретов (кривая 3). Однако при увеличении температуры зарядки выше  $55\text{--}60^\circ\text{C}$  наблюдается снижение термостабильности получаемых электретов (кривая 4).

Таким образом было установлено, что оптимальный режим поляризации пленок П(ВДФ-ГФП) реализуется при температуре  $55^\circ\text{C}$  и времени зарядки 1 час.

На рис. 7 представлены результаты исследования влияния величины поляризующего поля на ТСРПП коронноэлектретов из пленок П(ВДФ-ГФП), полученных в оптимальном температурно-временном режиме. Видно, что при увеличении  $V_0$  от 300 до 1000 В скорость спада потенциала на начальном участке ТСРПП возрастает, а на финальных стадиях разрядки слабо зависит от  $V_0$ .

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными работ [10, 13, 23, 24, 31] и могут быть объяснены в рамках механизма стабилизации [30], в основе которого лежат представления о кристаллизации, стимулированной полем гомозарядов. В процессе поляризации заряды, инжектированные в образец, захватываются глубокими ловушками на границах раздела кристаллит-аморфная фаза. В поле этого гомозаряда сегменты проходных макромолекул ориентируются и пристраиваются к кристаллитам. В результате этого гомозаряд и поляризация стабилизируются, а также уменьшается подвижность сегментов проходной макромолекулы, находящейся в напряженном состоянии, что тоже приводит к увеличению стабильности электрета. В данном случае релаксация электретного состояния, по крайней мере на начальных этапах, обусловлена медленно устанавливающейся поляриза-

цией. Причем особенность такого механизма состоит в том, что диполи, ориентирующиеся в поле гомозаряда, имеют широкий спектр времен релаксации. Поэтому с увеличением времени зарядки из последующего процесса деполяризации исключаются диполи со все большими временами релаксации.

Характер изменения интенсивности полос поглощения 470, 510, 530, 610 и 760  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах в зависимости от температурно-временных режимов поляризации также свидетельствует об увеличении доли полярных кристаллитов за счет аморфной фазы полимера. Эффект кристаллизации под действием поляризующего поля подтверждается непосредственно методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 8 (кривая 2) ясно виден эндотермический пик, соответствующий плавлению кристаллитов. Температурное положение этого пика соответствует температуре поляризации, а у неполяризованных образцов (кривая 1) данный пик отсутствует. Важно подчеркнуть, что описанные выше эффекты обнаружены нами в области сравнительно «слабых» полей ( $\sim 1,5 \cdot 10^7$  В/м) в отличие от результатов,

полученных другими авторами [28, 29] при поляризующих полях ( $\sim 10^8$  В/м), превышающих коэрцитивное поле [12, 16].

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных и их качественное объяснение показывают, что природа электретного эффекта в полимерах семейства ПВДФ, и в особенности в пленках П(ВДФ-ГФП), обусловлена гораздо более сложными механизмами по сравнению с электрофизическими процессами, учитываемыми феноменологической теорией [6]. Поэтому одной из основных задач современной физики электретов является построение основ молекулярной (микроскопической) теории электретного эффекта в полярных полимерах с активными диэлектрическими свойствами. Основные результаты, полученные к настоящему времени в ходе исследований в указанном направлении, были связаны с проработкой двух физических моделей. А именно моделей, учитывающих немоноэнергетичность ловушек, удерживающих гомозаряд на поверхности кристаллитов (charge trapping model — СТМ) [10], а также моделей, построенных в рамках концепции «свободного объема» [13, 22–24].

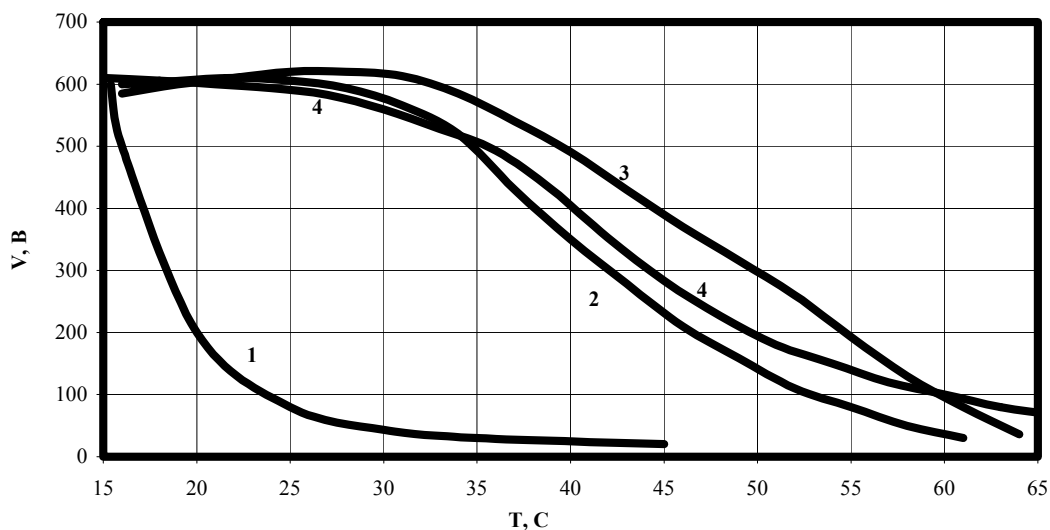


Рис. 6. Термостимулированная ( $\beta = 6$  К/мин) релаксация поверхностного потенциала термоэлектретов из ориентированных пленок П(ВДФ-ГФП), полученных в коронном разряде: 1 —  $t_{\text{зар}} = 10$  мин, при  $T = 16^\circ\text{C}$ ; 2 —  $t_{\text{зар}} = 165$  мин, при  $T = 16^\circ\text{C}$ ; 3 —  $t_{\text{зар}} = 36$  мин, при  $T = 55^\circ\text{C}$ , время остывания в поле 30 мин; 4 —  $t_{\text{зар}} = 90$  мин, при  $T = 70^\circ\text{C}$ , время остывания в поле 16 мин

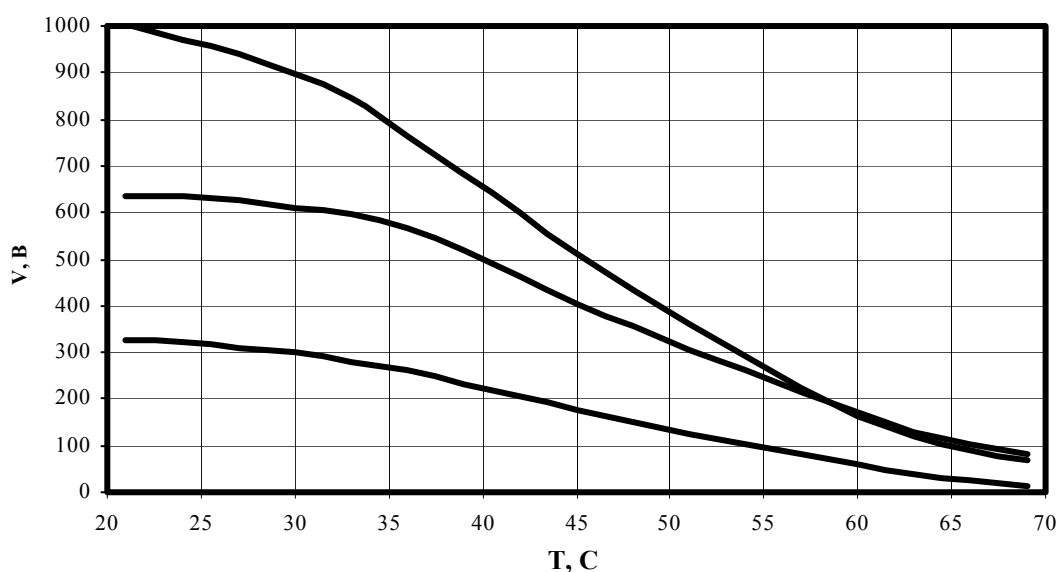


Рис. 7. ТСРПП короноэлектретов из пленок П(ВДФ-ГФП) в зависимости от величины поляризующего поля

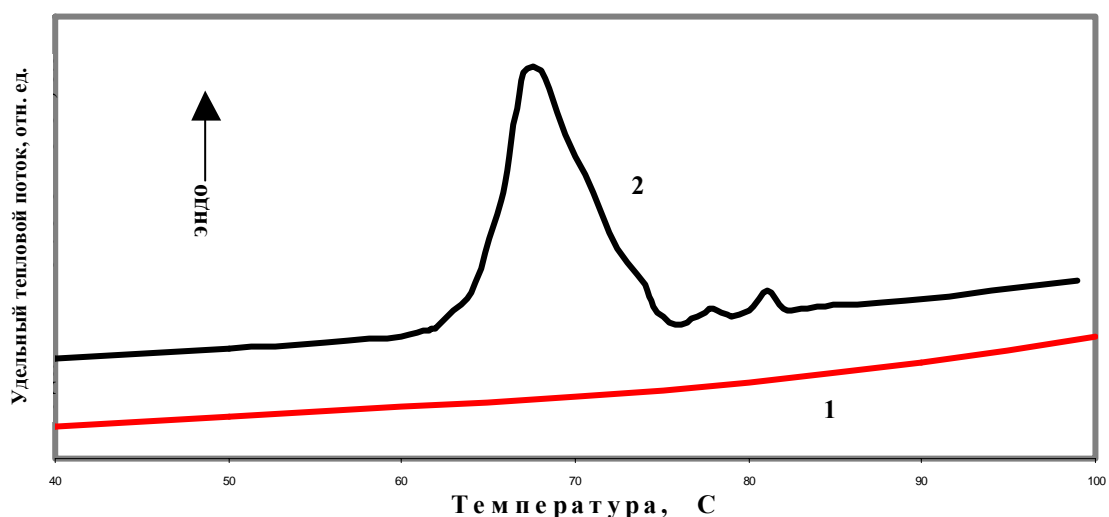


Рис. 8. Дифференциальная сканирующая калориметрия пленок П(ВДФ-ГФП): 1 — неполяризованный образец, 2 — образец, заполяризованный в оптимальном режиме ( $T = 55^\circ\text{C}$ )

Остаточная поляризация в ПВДФ является весьма стабильной при комнатной температуре. Однако она может быть уменьшена до нуля при нагревании полимера. В контексте предложенной модели (СТМ) термостимулированный спад поляризации обусловлен термической активацией неравновесного гомозаряда с ловушек на поверхности кристаллитов с

последующим их переносом через полимер и нейтрализацией.

В результате остаточная поляризация, обладающая согласно модели характерным временем релаксации, много меньшим времени жизни гомозаряда в захваченном состоянии, быстро разрушается, поскольку уже не стабилизируется полем гомозарядов.

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели энергия активации гомо-зарядов  $E$  эквивалентна эффективной энергии активации деполяризации электрета ( $E_3$ ). На качественном уровне стабилизация поляризации в поле гомо-зарядов, захваченных ловушками на поверхности кристаллитов  $\beta$ -формы, действительно подтверждается целой серией экспериментов [10, 13, 22, 29]. Поэтому при разработке моделей стабилизации неравновесного заряда и поляризации в частично-кристаллических полярных полимерах необходимо принимать во внимание механизмы, учитывающие взаимодействие между системами диполей и зарядов. Однако в количественном отношении обсуждаемая модель разработана явно неудовлетворительно и не позволяет корректно определять микроскопические параметры релаксаторов. Так, при попытке учесть квазинепрерывность энергетического спектра ловушек для пленок ПВДФ и П(ВДФ-ТрФЭ) были получены [10] значения  $E_3$  в интервале от 1,75 до 2,6 эВ с частотным фактором  $\omega_0$  порядка  $10^{26} \text{ с}^{-1}$ . Поскольку столь высокие значения  $\omega_0$  физического смысла не имеют, то и значения  $E_3$ , рассчитанные по данной модели, явно завышены. Кроме того, СТМ рассматривает аморфную фазу полимера как некоторую «пассивную матрицу», в которой размещены полярные кристаллиты и которая фактически не оказывает влияния на процессы формирования и релаксации поляризационной структуры. Данный подход, по всей видимости, является слишком упрощенным.

Чтобы продемонстрировать последнее утверждение, интересно будет рассмотреть модели, в известном смысле альтернативные СТМ, поскольку в данном случае решающая роль в электретном эффекте отводится аморфной фазе полимеров. Заметим, что такой подход вполне обоснован для полностью аморфных полимеров, но, конечно, также является

идеализацией в случае частично кристаллических полимеров.

Согласно обсуждаемым моделям остаточная поляризация обусловлена диполями аморфной фазы, подвижность которых «заморожена» при охлаждении в поляризующем поле. Поскольку стеклообразное состояние полимеров является термодинамически метастабильным [33] при температурах ниже  $T_c$ , диполи, хотя и медленно, но все же теряют свою ориентацию. При этом процессы разориентации диполей характеризуются широким набором времен релаксации  $\tau$ .

В итоге релаксация поляризации является сильно неэкспоненциальной и феноменологически описывается функцией Кольрауша—Вильямса—Ватта [10, 22, 24]:

$$\Phi = \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau(T)} \right)^r \right], \quad (1)$$

где  $r$  — параметр, принимающий значения от 0 до 1 и характеризующий степень отклонения от экспоненциальной функции релаксации.

Таким образом, при количественном анализе фактически вводится подгоночный параметр, физический смысл которого в рамках указанных моделей не обсуждается. Отмечается только [23], что кроме функции Кольрауша—Вильямса—Ватта иногда лучше выбрать функцию Гаврильяка—Негами, в которой, как известно, уже два подгоночных параметра.

Время релаксации, фигурирующее в формуле (1) при температурах ниже  $T_c$ , описывается уравнением Аррениуса, а при  $T > T_c$  — уравнением Вильямса—Ландела—Ферри [6, 33].

Таким образом, физика релаксации поляризации, по сути, сводится к известной концепции «свободного объема». При стремлении неравновесной системы к равновесному значению своего объема «свободный объем» в окрестности моле-

кулярных диполей уменьшается с течением времени. В результате  $\tau$  изотермически увеличивается во времени.

Рассмотренные выше соображения являются теоретической основой для объяснения механизмов стабилизации поляризации, связанной с диполями аморфной фазы. Действительно, существуют эксперименты, подтверждающие, что стабильность дипольной ориентации увеличивается с ростом времени выдержки полимеров в поляризующем поле [10, 30]. Причем в согласии с развиваемым подходом долговременная стабильность поляризации оказывается, при прочих равных условиях, выше в тех полимерах, у которых более высокая температура стеклования. Отметим, что в рамках концепции «свободного объема» аналогичным образом объясняется и механизм стабилизации неравновесных зарядов, в случае если они имеют ионную природу [10].

Таким образом, при помощи концепции «свободного объема» удается объяс-

нить широкий круг явлений, связанных со стабилизацией поляризационной структуры в аморфной фазе полимеров. Однако, как справедливо отмечается в работах [22–24, 33], сама по себе теория «свободного объема», особенно в части микроскопического понимания дипольно-релаксационных процессов, физически проработана не в полной мере.

На основе проведенного анализа, а также с учетом новых данных, полученных на электретах из П(ВДФ-ГФП), можно сделать общий вывод о том, что природа электретного эффекта в полярных частично кристаллических полимерах связана не только со специфическими свойствами собственно аморфной и кристаллической фаз, но также с их взаимодействием, стимулируемым инжекционными и поляризационными явлениями. Последнее обстоятельство, несомненно, должно учитываться при разработке современных электретных технологий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-02-17049).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

3. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. — М., 1983. С. 25–104.
2. Kressman R., Sessler G. M., Gunter P. Space-Charge Electrets // Electrets. — California, 1999. Vol. 2. P. 1–40.
3. Boitsov V. G., Rychkov A. A. The polymer electrets, the technology of their producing, the ways of stability increasing // Electrets. — St. Petersburg, 1998. P. 75–80.
4. Сесслер Г., Вест Дж. Применения // Электреты. — М., 1983. С. 431–473.
5. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл. — СПб., 2000.
6. Луцкейкин Г. А. Полимерные электреты. — М., 1984.
7. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. — Минск, 1987.
8. Morgunov M. S., Homutov V. P., Sokolova I. M. Application of Electrets in Traumatology and Orthopedy // Proc. 8th Intern. Symp. Electrets (ISE-8). — Paris, 1994. P. 863–868.
9. Бойцов В. Г., Рычков А. А., Кузнецов Н. А. и др. Конденсаторный электретный микрофон // А.С. № 1345381 от 15.06.87.
10. Eberle G., Schmidt H., Dehlen B., Eisenmenger W. Piezoelectric Polymer Electrets // Electrets. — California, 1999. Vol. 2. P. 81–128.
11. Луцкейкин Г. А. Полимерные пьезоэлектрики. — М., 1990.
12. Das-Gupta D. K. Piezo- and pyroelectricity in polymer electrets and their applications // Proc. 9<sup>th</sup>. Intern. Symp. Electrets (ISE-9). — Shanghai, 1996. P. 807–812.
13. Bauer S., Lang S. B. Pyroelectric Polymer Electrets // Electrets. — California, 1999. Vol. 2. P. 129–192.
14. Alves N., Ruiz P. R. O., Oliveira O. N., Giacometti J. A. Thermal treatment effect on phase transitions in P(VDF-TrFE) // Proc. 10<sup>th</sup>. Intern. Symp. Electrets (ISE-10). — Delphi, 1999. P. 347–350.
15. Eisenmenger W. Charge Dipole Interaction in Polymer Electrets // Proc. 9<sup>th</sup>. Intern. Symp. Electrets (ISE-9). — Shanghai, 1996. P. 813–818.

- 
16. Ikeda S., Suzuki H. Forced phase transition of ferroelectric polymers // Proc. 7<sup>th</sup>. Intern. Symp. Electrets (ISE-7). — Berlin, 1991. P. 428–431.
  17. Seggern H., Hoschkar M., Figueiredo M. T., Giacometti J. A., Ferreira L. G. L. Space charge and polarization interaction in ferroelectric polymers // Proc. 10<sup>th</sup>. Intern. Symp. Electrets (ISE-10). — Delphi, 1999. P. 639–642.
  18. Sessler G. M. Distribution and Transport of Charge in Polymers // Electrets. — California, 1999. Vol. 2. P. 41–80.
  19. Бойцов В. Г., Рычков Д. А. Новые полимерные материалы для электретных и пьезоэлектрических преобразователей // Материаловедение. 2001. № 12. С. 46–48.
  20. Бойцов В. Г., Рогинский Р. Э., Рычков А. А и др. Устройство для получения электрета // А.С. № 1047324 от 08.06.83.
  21. Бойцов В. Г., Кузнецов Н. А., Рычков А. А и др. Устройство для изготовления электретов // А.С. № 1380505 от 08.11.87.
  22. Bauer-Gogonea S., Gerhard-Multhaupt R. Nonlinear Optical Polymer Electrets // Electrets. — California, 1999. P. 260–328.
  23. Winkelhahn H. J., Schrader S., Neher D., Wegner G. Relaxation of polar order in poled polymer systems: a comparison between an isothermal and thermally stimulated experiments // Macromolecules. 1995. Vol. 28. P. 2882–2885.
  24. Dhinojwala A., Wong G. K., Torkelson J. M. Rotational reorientation dynamics of nonlinear optical chromophores in rubbery and glassy polymers:  $\alpha$ -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation // Macromolecules. 1993. Vol. 26. P. 5943–5953.
  25. Ефашкин Г. В. Природа и количественные критерии неоднородного распределения заряда по поверхности электрета // Электрические поля и электретные свойства диэлектриков. — М., 1989. С. 112–115.
  26. Айзенблеттер Г. Получение и исследование электретов в матричном исполнении: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Л., 1984.
  27. Бойцов В. Г., Григорьев О. В., Рычков А. А. Аномальная релаксация поверхностного потенциала в полимерных электретных мембранах // Электрическая релаксация в высокоомных материалах (Релаксация—94): Тез. докл. междунаучно-техн. конф. — СПб., 1994. С. 97–98.
  28. Latour M. Dielectric measurements and X-ray investigations on phase transition of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymers // Proc. 7<sup>th</sup>. Intern. Symp. Electrets (ISE-7). — Berlin, 1991. P. 489–494.
  29. Меликов К. А. Влияние локального электрического поля на носители заряда, захваченные на поверхности полярных кристаллитов поливинилиденфторида // Физика диэлектриков (Диэлектрики—2000): Тез. докл. — СПб., 2000. Т. 2. С. 85–86.
  30. Бойцов В. Г., Рычков Д. А. Электретный эффект в сополимере винилиденфторида с гексафторпропиленом // Полимеры—2001: Матер. Междунар. научно-техн. конф. — М., 2001. С. 86–88.
  31. Рычков Д. А., Бойцов В. Г. Кинетика восстановления потенциала электретных структур П(ВДФ-ГФП) после закорачивания // Полимеры—2001: Матер. Междунар. научно-техн. конф. — М., 2001. С. 83–85.
  32. Рычков Д. А. Измерительный комплекс для исследования электретного эффекта в полярных полимерах // Диэлектрики—2000: Матер. Междунар. научно-техн. конф. — СПб., 2000. С. 87–89.
  33. Бартнев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. — Л., 1990.

V. Boitsov, D. Rychkov

## POLYMERIC ELECTRETS IN INNOVATIVE TECHNOLOGIES

*A broad spectrum of scientific and technical problems dealing with the promotion of innovations into modern electret technologies is discussed. From this point of view an analytical review of modern physics of electret phenomenon in polar and non-polar polymers is given. New concepts and models of excess charge and polarization interaction in polymeric corona-charged electrets as well as new experimental results are being developed and discussed. The discussion is focused on the problem of the electret stability and the development of new methods for production of electrets with preset properties.*