

06; 12

© 1992 г.

РЕЛАКСАЦИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ЗАРЯДА КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

В. Г. Бойцов, О. В. Григорьев, И. Н. Рожков

Исследованы особенности термостимулированной релаксации заряда коронозлектретов на основе одно- и двухосноориентированных пленок изотактического полипропилена (ПП) при различных начальных значениях поверхностного потенциала и при последовательных циклах нагревания—охлаждения в изометрических условиях. На основе анализа данных термостимулированной релаксации поверхностного потенциала, кривых изометрического нагрева, спектров ЯМР широких линий и литературных данных обсуждаются механизмы накопления и релаксации электретного заряда в ПП, связь релаксации механических термоусадочных напряжений в проходных макромолекулах аморфных областей при термообработке с изменениями термостабильности заряда коронозлектретов.

Введение

Пленки изотактического ПП привлекают в последнее время многих исследователей электретных свойств полимеров как в нашей стране, так и за рубежом [1—7]. Это вызвано необходимостью дальнейшего изучения природы электретного состояния полимерных диэлектриков, а также перспективой применения ПП в качестве электретного материала в производстве электроакустических преобразователей (ЭАП).

В отличие от неполярных фторполимеров (П(ТФЭ—ГФП) и ПТФЭ) электретные свойства полиолефиновых пленок изучены в меньшей степени. Особенно слабо исследовано влияние ориентации полимера на релаксацию и изменение стабильности заряда электретов после термической обработки. В то же время именно ориентированные полимерные пленки получили практическое применение в производстве ЭАП.

Некоторые результаты исследований влияния термообработки на термостабильность заряда электретов на основе ориентированных пленок ПП, ПТФЭ, П(ТФЭ—ГФП) с учетом термомеханических свойств ориентированных полимеров были опубликованы в работе [8].

Данная работа посвящена работе и детальному экспериментальным результатам, полученных при исследовании одно- и двухосноориентированных пленок изотактического ПП различными методами, и их физической интерпретации. Сделан ряд предположений о механизме накопления и релаксации заряда в данном полимерном диэлектрике.

Методика эксперимента и основные экспериментальные результаты

Исследовались двухосноориентированные пленки изотактического ПП (ТУ 6-19-051-615-87) толщиной 10—12 мкм и одноосноориентированные

пенки ПП с кратностью вытяжки $\lambda = 5-6$, выполненной методом локального нагрева при температуре $T \approx 410$ К. Все пленки были металлизированы алюминием с одной стороны.

Образцы из двухосноориентированных пленок (ДОП) закреплялись в круглые пьезы диаметром 18 мм, электризовались в униполярном коронном разряде до заданного значения начального поверхностного потенциала V_0 и исследовались методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) при скорости нагревания 3.3–4.4 К/мин. При этом сравнивалось поведение поверхностного потенциала в первом, втором и последующих циклах ТСРП, перед которыми образец заряжался до исходного значения V_0 .

Кроме того, исследовались МДМ структуры из этих же пленок, полученные путем напыления тонкого слоя алюминия на центральную зону свободной поверхности полимера диаметром 10 мм. Такие МДМ структуры электризовались и изучались методом ТСРП как обычные короноэлектреты.

Из одноосноориентированных пленок (ООП) вырезались полоски вдоль направления вытяжки, которые закреплялись в зажимы установки, позволяющей одновременно регистрировать кривые ТСРП и кривые изометрического нагрева (КИН), т.е. зависимость от T усадочных механических напряжений σ , возникающих при нагревании ориентированных пленок в изометрических условиях [9–12]. Те и другие кривые записывались при последовательных циклах изометрического нагрева–охлаждения.

Проведено исследование влияния на ТСРП короноэлектретов из ДОП ПП с разным знаком заряда обработки мембран перед электризацией в тетрахлориде углерода (CCl_4). Рулоны из этой же пленки объемом около 1 см³ изучались и методом ЯМР широких линий. Спектры ЯМР регистрировались при ступенчатом повышении температуры от комнатной до 430 К.

Рассмотрим основные экспериментальные результаты.

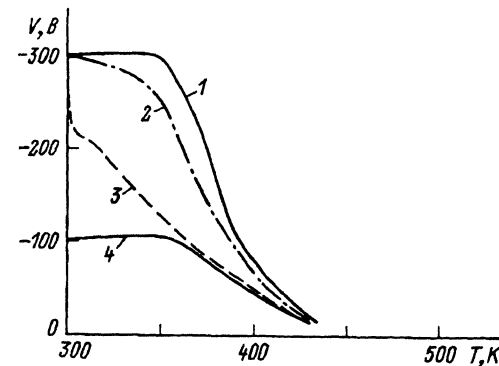


Рис. 1. Кривые ТСРП короноэлектрета с отрицательным зарядом.

1 – свежий образец, 1-й цикл; 2 – 2-й цикл ТСРП после прогрева в первом цикле до $T = 410$ К; 3 – 2-й цикл ТСРП после прогрева в первом цикле до 430 К; 4 – 2-й цикл после прогрева до 430 К, но при значении $V_0 = -100$ В. Скорость нагрева 4.4 К/мин.

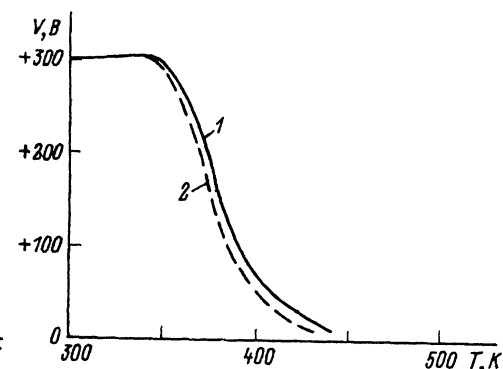


Рис. 2. Кривые ТСРП короноэлектрета с положительным зарядом.

1 – свежий образец, 1-й цикл; 2 – 2-й цикл ТСРП после нагревания в первом цикле до $T = 430$ К. Скорость нагрева 4.4 К/мин.

Для электретов из ДОП ПП с положительным (ПЗ) и отрицательным зарядами (ОЗ) при $V_0 = \pm 300$ В наблюдается полное совпадение температурных областей начала ТСРП в первом цикле нагрева (кривые 1 на рис. 1, 2). В этой же области температур (330–340 К) по спектрам ЯМР обнаруживается релаксационный переход, сопровождающийся ростом интенсивности теплового движения кинетических единиц макромолекул в полимере. Заметим, что этот же переход выявлен в работах [13, 14], но методом спинового зонда и связывается

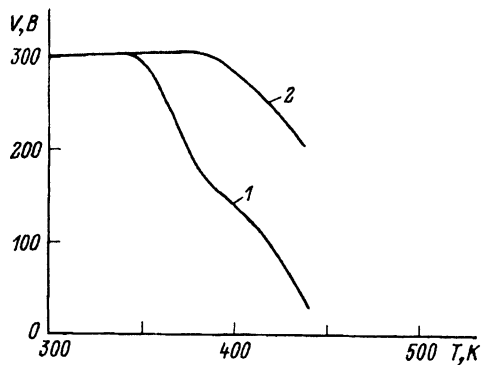


Рис. 3. Кривые ТСРП МДМ структуры на основе двучисноориентированной пленки. 1 – 1-й цикл ТСРП; 2 – 2-й и последующие циклы ТСРП. Скорость нагрева 4.4 К/мин.

Для МДМ структуры в первом цикле нагрева область начала ТСРП совпадает с короноэлектретами (рис. 3, кривая 1). Однако после прогрева до температур, больших 380–390 К характеры ТСРП короноэлектретов и МДМ структуры резко различаются. Для короноэлектретов наблюдается резкое снижение термостабильности ОЗ, причем после прогрева до 430 К релаксация ОЗ начинается при комнатной температуре, а образец не удается зарядить даже до $V_0 = -300$ В (рис. 1, кривые 2, 3), в то время как термостабильность ПЗ меняется слабо (рис. 2, кривая 2). Для МДМ структуры, напротив, наблюдается значительное и необратимое повышение термостабильности заряда (рис. 3, кривая 2).

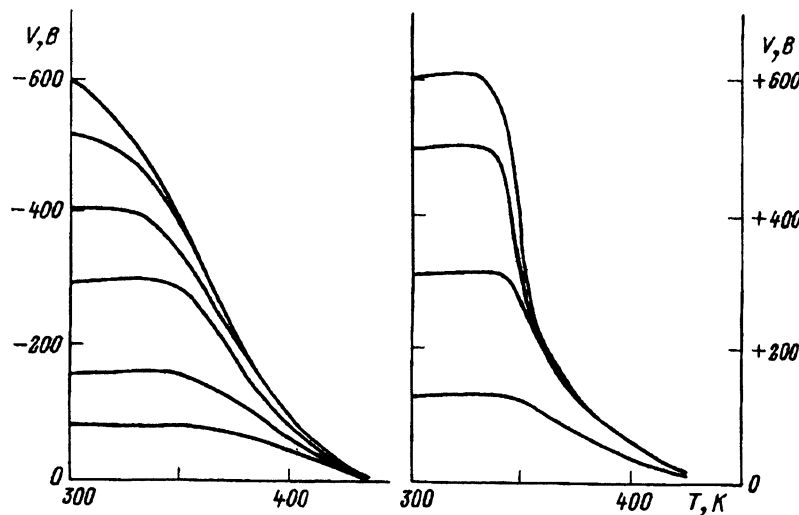


Рис. 4. Изменение кривых ТСРП короноэлектретов с положительным и отрицательным зарядами с увеличением начального значения поверхностного потенциала V_0 . Скорость нагрева 4.4 К/мин. Все кривые соответствуют первому циклу ТСРП.

Сравнение кривых ТСРП первого цикла для короноэлектретов с ПЗ и ОЗ (рис. 4) при разных начальных значениях V_0 показывает, что с ростом V_0 резко снижается термостабильность ОЗ и незначительно термостабильность ПЗ. Таким образом, характер ТСРП короноэлектретов из ПП с ПЗ и ОЗ существенно отличается при $V_0 \gtrsim 350-400$ В (для пленок толщиной 10 мкм), совпадая при более низких значениях V_0 .

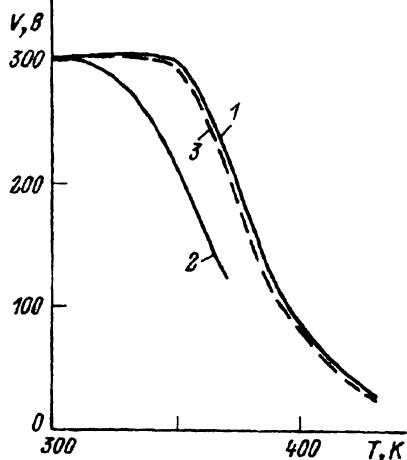


Рис. 5. Влияние обработки мембраны из двухосноориентированной пленки в тетрахлориде углерода.

1 – кривая ТСРП для необработанного образца; 2 – кривая ТСРП 1-го цикла для образца, обработанного перед зарядкой в CCl_4 ; 3 – кривая ТСРП 2-го цикла для обработанного образца, прогретого в первом цикле ТСРП до $T = 375$ К. Скорость нагрева 4.4 К/мин.

После обработки образца в CCl_4 , сушки в течение 15 мин при комнатной температуре и электризации характер ТСРП как ПЗ, так и ОЗ меняется – термостабильность заряда снижается (рис. 5, кривые 1, 2). После прогрева в первом цикле до 370–380 К, когда происходит, по-видимому, десорбция CCl_4 из полимера, восстанавливаются исходные электретные свойства материала (кривая 3).

На рис. 6 показаны КИН (кривая 4) и кривые ТСРП первого и второго циклов для коронозлектретов из ООП ПП ($\lambda = 5$), снятые одновременно. Отметим, что ТСРП начинается до максимума на КИН, приходящегося в разных образцах на температурную область от 400 до 410 К. После прогрева до температур, больших T_m^σ , наблюдается сдвиг ТСРП электретов с ПЗ и ОЗ в область более высоких T . При этом несколько понижается предельное значение V_0 , до которого можно зарядить пленку отрицательным зарядом. Видно, что на начальном участке кривой ТСРП для образца с ОЗ во втором цикле имеется спад поверхностного потенциала (кривая 2), тогда как для образцов с ПЗ спад отсутствует (кривая 3). В области же высоких температур кривые ТСРП второго цикла лежат правее кривых ТСРП первого цикла, что указывает на общий рост термостабильности заряда электретов после такой термообработки.

Обсуждение результатов

Сравнение ТСРП коронозлектретов и МДМ структур, согласно работе [15] позволяет сделать вывод, что релаксация потенциала коронозлектретов с любым знаком заряда обусловлена освобождением из ловушек и дрейфом в собственном электрическом поле носителей электретного заряда и не связана с экранировкой электретного заряда за счет собственной проводимости полимера или инъекции носителей противоположного знака из металлических электродов.

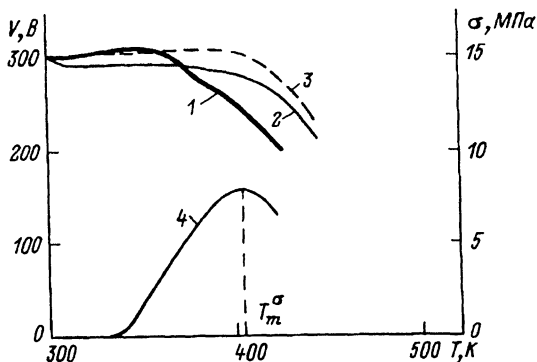


Рис. 6. Кривые ТСРП (1–3) и КИН (4) для коронозлектретов из одноосноориентированной пленки.

Скорость нагрева 4.4 К/мин. 1 – 1-й цикл ТСРП для образцов с положительным и отрицательным зарядами; 2 – 2-й цикл ТСРП отрицательно заряженного образца после прогрева в первом цикле до $T = 425$ К; 3 – то же для образца с положительным зарядом.

В противном случае нельзя понять тех существенных различий в поведении заряда электретов и МДМ структур во втором и последующих циклах ТСРП. Совпадение же областей начала ТСРП короноэлектретов и МДМ структур в первом цикле легко объясняется наличием в пленке исходного технологического заряда.

Важным экспериментальным фактом является совпадение областей начала ТСРП электретов с ПЗ и ОЗ при значениях V_0 от 0 до $\approx 350-400$ В. Это указывает, во всей вероятности, на одинаковую природу ловушек для носителей заряда каждого знака — структурную. В пользу структурной природы ловушек свидетельствуют также сильное влияние термообработки на ТСРП электретов с любым знаком заряда (особенно из ООП), поскольку термообработка приводит к изменениям в надмолекулярной структуре (НМС) полимера [16], а также связь начала релаксации заряда с переходами в ПП, сопровождающимися ростом интенсивности теплового движения кинетических единиц макромолекул.

На наш взгляд, все экспериментальные факты могут быть интерпретированы, если принять гипотезу о термофлуктуационных ловушках-полостях в полимерах, развиваемую авторами работ [17, 18] и допустить ионную природу электретных носителей заряда. Последнее не противоречит современным представлениям о механизме электропроводности полимерных диэлектриков [19].

В аморфных прослойках ориентированных частично кристаллических полимеров плотность упаковки макромолекул существенно ниже, чем в кристаллитах [16]. Поэтому имеется много межмолекулярных полостей, размер которых (1–3 нм) близок к размерам статистического сегмента макромолекулы полимера [16, 17]. Выше температуры стеклования T_c , когда развита сегментальная подвижность макромолекул в аморфной фазе, возникновение, исчезновение и изменение размеров межмолекулярных полостей имеют термофлуктуационный характер. Носитель заряда (ион) локализуется в полости в первую очередь за счет стерических ограничений для его прыжкового переноса. С ростом интенсивности теплового движения кинетических единиц макромолекул время жизни иона в полости резко снижается, так как растет вероятность термофлуктуационного разрушения самой полости и «перескока» иона в новое локализованное состояние. В этом случае, очевидно, должна иметь место корреляция между ростом интенсивности молекулярного движения в аморфных областях и релаксацией электретного заряда любого знака, что и наблюдается на опыте в случае ПП.

Поскольку в работах [13, 14] обосновывается, что рост интенсивности теплового движения сегментов макромолекул в области температур 333–343 К в ПП обусловлен размораживанием подвижности петель, складок на границе аморфной и кристаллической фаз, то можно допустить, что именно там захватывается значительная доля носителей электретного заряда.

В работе [20] на основании одновременного исследования спектров термостимулированной деполяризации (ТСД), диэлектрических и механических потерь в пленках ПЭТФ установлено, что релаксация гомозаряда в электретах из ПЭТФ происходит в области температур так называемой α_c -релаксации, когда размораживается подвижность сегментов макромолекул на границе раздела фаз. Для электретов на основе поликарбоната (ПК) делается вывод, что релаксация гомозаряда обусловлена размораживанием подвижности макромолекул на границах более плотной (упорядоченной) и менее плотной (упорядоченной) областей аморфной фазы. Данные выводы, сделанные для полярных полимерных диэлектриков, согласуются с нашими выводами о механизме релаксации заряда в неполярном полимере — ПП. Таким образом, связь релаксации электретного заряда (гомозаряда для полярных полимеров) с размораживанием подвижности кинетических единиц макромолекул является довольно распространенным явлением, подтверждающимся разными экспериментальными методами.

В пользу данного механизма релаксации заряда свидетельствуют экспериментальные данные по влиянию на ТСРП обработки мембран из ДОП в CCl_4 .

Еще в работе [5] отмечалось, что проникновение в объем ПП неполярного растворителя CCl_4 стимулирует сегментальную подвижность макромолекул и облегчает прыжковый перенос носителей заряда в полимере. Наблюдавшееся нами одинаковое влияние обработки в CCl_4 на ТСРП электретов с ПЗ и ОЗ можно понять, если допустить справедливость сделанных предположений о природе ловушек и механизме делокализации носителей заряда. Кроме того, этот же опыт показывает, что значительная часть неравновесных носителей заряда накапливается в аморфных прослойках или на фазовых границах, поскольку именно туда проникает растворитель при обработке мембран. Последнее подтверждает также сопоставительный анализ кривых ТСРП и КИН, регистрируемых одновременно для образцов из ООП ПП (рис. 6).

Согласно современным представлениям о механизме релаксации усадочных механических напряжений в ориентированных пленках частично кристаллических полимеров, релаксация наступает при так называемом «размягчении» кристаллитов [12], когда силы межмолекулярного взаимодействия в кристаллических блоках ослабляются, возрастает интенсивность молекулярного теплового движения в них, а проходные макромолекулы (ПММ) с разным уровнем усадочных энтропийных сил получают возможность для «массового» вытягивания концов из кристаллитов, выполнявших до этого роль своеобразных «зажимов» для концов проходных цепей.

Точка максимума на КИН показывает по существу область температур, в которой начинается частичное разрушение кристаллитов. В этой области температур должна повышаться вероятность выхода носителей заряда, захваченных структурными дефектами кристаллической фазы. Напротив, при $T < T_m^0$ такая вероятность значительно меньше и «работают» в основном ловушки-полости аморфной фазы и границы раздела фаз.

В ориентированных частично кристаллических полимерах, особенно при больших λ , имеется значительная доля сильно выпрямленных ПММ в аморфных областях. В работах [21, 22] показано, что распрямление ПММ, например, при деформации растяжения полимера ведет к «замораживанию» среднемасштабного теплового движения кинетических единиц ПММ — механическому стеклованию (при температуре аморфной фазы выше T_c). Низкая интенсивность теплового движения в областях аморфной фазы, где находится механически застеклованные участки ПММ, должна приводить к увеличению времени жизни носителей заряда в межмолекулярных полостях, расположенных в таких областях.

Очевидно, что эта группа ловушек-полостей нестабильна, поскольку после прогрева до температур, при которых происходит спад усадочных механических напряжений, за счет вытягивания концов ПММ из кристаллитов возрастает контурная длина участков ПММ в аморфных прослойках и снимаются ограничения для конформационной подвижности цепей, т.е. исчезают механически застеклованные ПММ. Общим итогом первого цикла нагрева будут повышение интенсивности сегментального движения макромолекул в аморфных областях полимера и снижение времени жизни ловушек-полостей. Это эквивалентно снижению концентрации ловушек в полимере, способных эффективно захватывать носители заряда, и должно вести к уменьшению предельного стабильного значения V_0 после термообработки, что и наблюдается на опыте, причем более выражено для ОЗ.

С другой стороны, рост интенсивности теплового движения в аморфной фазе после термообработки приводит к накоплению носителей в областях НМС, где интенсивность молекулярного движения ниже: на фазовых границах, в структурных дефектах кристаллитов и т.п. Это одна из причин наблюдающегося смещения кривых ТСРП в область более высоких температур. Кроме того, при вытягивании концов ПММ из кристаллитов в последних образуются дополнительные структурные дефекты-полости, которые могут захватывать носители заряда при повторной электризации пленок.

Сложнее понять причину различия ТСРП электретов из ПП с ПЗ и ОЗ, возни-

кающего после термообработки или с ростом V_0 . Возможно, одной из причин является различие в «эффективных радиусах» носителей-ионов разного знака (например, это могут быть ионы, состоящие из одного, двух, трех и т. д. атомов). Если эффективный радиус отрицательных ионов несколько меньше, чем положительных, то наблюдающиеся на опыте различия в ТСРП могут быть легко объяснены.

Действительно, для локализации носителя с малым эффективным размером необходимы полости, масштабы термофлуктуаций объема которых при температуре электризации меньше, чем в случае носителей с большим эффективным размером. В центральных областях аморфных прослоек, где наиболее интенсивно тепловое движение сегментов макромолекул (особенно после термообработки, когда исчезают механически застеклованные участки ПММ), носители-ионы с малым эффективным размером не смогут локализоваться, а будут (вынужденно) накапливаться преимущественно на фазовых границах. Носители заряда положительного знака, имеющие по предположению большие эффективные размеры, могут локализовываться и в тех областях, где масштабы термофлуктуаций ловушек-полостей исключают локализацию более «мелких» отрицательных носителей заряда. Следовательно, концентрация ловушек для отрицательных носителей заряда уже изначально будет меньше, чем для положительных. Такое же соотношение должно сохраниться и после термообработки. Это и обуславливает наблюдающиеся на опыте различия в ТСРП короноэлектретов с разным знаком заряда.

Разумеется, данные представления требуют уточнений и дополнительной экспериментальной проверки с привлечением различных методов исследования. Кроме того, целесообразна проверка наблюдавшихся закономерностей на других полимерных материалах с различными кратностями ориентационной вытяжки.

В заключение авторы выражают признательность сотрудникам кафедры физики ЛЭТИ имени В. И. Ульянова (Ленина) Б. Ф. Алексею и А. Б. Тихонову за запись спектров ЯМР.

Список литературы

- [1] Эдельмант М. П., Романовская О. С., Шуваев В. П. и др. // Пласт. массы. 1974. № 9. С. 41–44.
- [2] Singh R., Keller J. M., Datt S. C. // Phys. Stat. Sol. 1987. Vol. A100. N 1. P. 143–147.
- [3] Datt S. C., Baghel R. S., Singh R. // Proc. 6th Int. Symp. Electrets. New York: Piscataway, 1988. P. 246–250.
- [4] Hai D., Zhongfu X. // Proc. 6th Int. Symp. Electrets. New York: Piscataway, 1988. P. 538–542.
- [5] Dreyfus G., Lewiner J. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. N 2. P. 721.
- [6] Nath R., Perlman M. M. // IEEE Trans. Elec. Insul. 1989. Vol. 24. N 3. P. 409–412.
- [7] Zhongfu X. // Proc. 6th Int. Symp. Electrets. New York: Piscataway, 1988. P. 543–547.
- [8] Бойцов В. Г., Григорьев О. В., Рожков И. Н. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 13. С. 49–53.
- [9] Шошина В. И., Никонович Г. В., Ташпулатов Ю. Т. Изометрический метод исследования полимерных материалов. Ташкент, 1989. 175 с.
- [10] Герасимова Л. С. и др. // Хим. волокна. 1971. № 1. С. 70–72.
- [11] Caraccio G., Ward I. M. // Colloid and Polym. Sci. 1982. Vol. 260. N 1. P. 46–55.
- [12] Decandia F., Russo R., Vittoria V., Peterlin A. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1982. Vol. 20. N 7. P. 1175–1192.
- [13] Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. // ВМС (Б). 1984. Т. 26. № 7. С. 529–533.
- [14] Карпова С. Г., Блинов Н. Н., Попов А. А., Заиков Г. Е. // ВМС (А). 1989. Т. 31. № 12. С. 2632–2637.
- [15] Бойцов В. Г., Рычков А. А. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 881–886.
- [16] Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
- [17] Сичкарь В. П., Тютнев А. П., Вайсберг С. Э. // ВМС (Б). 1981. Т. 23. № 3. С. 165–168.
- [18] Закревский В. А., Сударь Н. Т. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 2. С. 66–71.

- [19] *Шуваев В.П.* // Тез. докл. I Всесоюз. совещания «Диэлектрические материалы в экстремальных условиях». Суздаль, 1990. Т. 1. С. 188–202.
- [20] *Луццейкин Г.А., Джабаров А.Г.* // Тез. докл. I Всесоюз. совещания «Диэлектрические материалы в экстремальных условиях». Суздаль, 1990. Т. 1. С. 211–233.
- [21] *Егоров Е.А., Жиженков В.В.* // ФТТ. 1966. Т. 8. Вып. 12. С. 3583–3589.
- [22] *Егоров Е.А., Жиженков В.В.* // ВМС (А). 1982. Т. 24. № 1. С. 67–72.

Педагогический университет
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию

21 декабря 1990 г.

В окончательной редакции

24 декабря 1991 г.