

показал, что во всех образцах пленок независимо от условий их получения протекают γ -, β -, ρ -, α_1 - и α_2 -процессы релаксации, четыре из которых наблюдались ранее [8] в сополимере аналогичной структуры. Низкотемпературный γ -процесс, по-видимому, связан с дефектами кристаллической фазы. Интенсивность γ -процесса в образцах № 2 и № 3 значительно выше, чем в образце № 1. Сопоставление этих данных с результатами анализа образцов пленок методом ИК-спектроскопии (таблица) позволяет сделать вывод, что таким дефектом является конформер вида $t_3gt_3g^-$, входящий в кристалл с конформацией плоского зигзага. Конформеры вида $t_3gt_3g^-$, очевидно, ответственны и за упругие свойства пленок, так как продольная скорость звука образца № 1 составляет 1018 м/с, у образца № 2 — 1066 м/с, а у образца № 3 — 1070 м/с, что коррелирует с увеличением доли конформера $t_3gt_3g^-$ в этих образцах (см. таблицу). В образце № 1 с максимальной долей конформеров вида $tgtg^-$ наиболее четко проявляется β -релаксация, связанная с сегментальной подвижностью. Следовательно, в области β -релаксации происходит интенсивное «размораживание» участков аморфной фазы с конформациями $tgtg^-$. В образцах № 2 и № 3 ярче выражен ρ -процесс, обусловленный пространственным зарядом. По-видимому, подвижность носителей заряда в образцах пленок снижают гетерогенные области большого размера, которыми в частично кристаллических полимерах являются надмолекулярные структуры (стержни, сферолиты).

В образце № 1 формируется надмолекулярная структура в виде агрегатов стержней с межчастичной интерференцией [9], в образцах № 1 и № 3 — структура в виде сферолитов (см. таблицу). С учетом этого можно сделать вывод, что сферолиты представляют собой более эффективные ловушки свободных носителей, чем стержни. В образцах № 2 и № 3, в которых доля конформеров вида $(-tt-)_n$ выше, чем в образце № 1, α_1 -процесс проявляется в большей степени. Поэтому механизм этого процесса связан, очевидно, с поворотом цепи внутри ламели. Поворот цепи, состоящей преимущественно из конформеров в плоской транс-форме с большим значением поперечной составляющей дипольного момента, обуславлива-

ет большую величину тока ТСД. Поскольку плавление сополимера ВДФ+ТФЭ происходит в интервале 140—150 °С, α_2 -процесс, наблюдаемый в области ≈ 120 °С, по-видимому, связан с более кооперативным движением.

Сополимер ВДФ+ТФЭ в изотропном состоянии кристаллизуется преимущественно в пьезоактивной β -форме. В связи с этим представляло интерес оценить его пьезоэлектрические свойства. Поляризацию проводили контактным методом в течение 30 мин при температуре 150 °С и напряженности электрического поля 330 кВ/см. Пьезомодуль сополимера (d) измеряли квазистатическим методом. При этом величина пьезомодуля при растяжении (d_{31}) и (d_{32}) оказалась равной $1,2 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Следовательно, большая объемная доля β -фазы в сополимере не обеспечивает высоких значений d , что согласуется с литературными данными [10, 11]. У сополимера в изотропном состоянии величина d равна d_{31} одних кристаллов и d_{32} других. С учетом того что значение d_{32} может быть отрицательным [11], а $d_{31} > 0$, легко объяснить такой низкий пьезомодуль исследованного сополимера.

Таким образом, характер кривых токов термостимулированной деполимеризации сополимеров ВДФ+ТФЭ в значительной степени определяется конформационным составом цепей изотропных пленок.

Авторы благодарят за помощь в работе Б. В. Локшина.

Литература

1. Луцкейкин Г. А., Джуманбаев Х. Л. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 7.
2. Луцкейкин Г. А. Полимерные электреты. М., Химия, 1984.
3. Lovinger A. J. Macromolecules, 1983, v. 16, No 9, p. 1529.
4. Lovinger A. J. Macromolecules, 1986, v. 19, No 5, p. 1491.
5. Lando J. B., Doll W. W. J. Macrom. Sci. Phys., 1968, v. 2, No 2, p. 205.
6. Latour M. e. a. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, No 7, p. 1121.
7. Scrvet B. e. a. Rev. Techn. Thomson. CSF., 1980, v. 12, No 4, p. 761.
8. Хун В. Д., Такамацу Т. Кобунси Ромбунсю, 1983, т. 40, № 3, с. 135.
9. Hashimoto T. e. a. J. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, No 1, p. 59.
10. Furusawa T., Wen J. X. J. Appl. Phys., 1984, v. 23, No 9, p. 677.
11. Wen J. X. J. Appl. Phys., 1984, v. 23, No 11, p. 1434.

УДК 678.743.45-13-416:577.228.1

Исследование стабильности пьезоэлектрических свойств пленки из сополимера ВДФ + ТФЭ

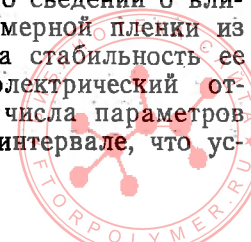
В. Ф. РОМАДИН, В. Г. СОКОЛОВ, В. В. КОЧЕРВИНСКИЙ, Ю. В. ЗЕЛЕНЕВ

В настоящее время имеется много сведений о влиянии условий получения пьезополимерной пленки из поливинилиденфторида (ПВДФ) на стабильность ее пьезоэлектрических свойств. Пьезоэлектрический отклик ПВДФ зависит от большого числа параметров [1, 2], изменяющихся в широком интервале, что ус-

Результаты анализа пленок на основе сополимера ВДФ+ТФЭ методом ИК-спектроскопии

| Номер образца | Условия получения образца | Характер надмолекулярной структуры | D_{448}/d , см ⁻¹ | D_{881}/d , см ⁻¹ | D_{1411}/D_{448} | C (φ), % |
|---------------|--|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|----------------------|
| 1 | Нагрев при 200 °С с последующим охлаждением водой температурой 20 °С | Агрегаты стержней | 112 | 67 | 0,60 | 49,5 |
| 2 | Изотермическая кристаллизация в течение 15 мин | Сферолиты с $R_{сф}=5,5$ мкм | 139 | 92 | 0,33 | 66,7 |
| 3 | Изотермическая кристаллизация в течение 10 ч | Сферолиты с $R_{сф}=6,4$ мкм | 132 | 113 | 0,12 | 72,0 |

Примечания: 1. Температура кристаллизации — 145 °С. 2. d — толщина пленки.



ложняет установление зависимости пьезомодуля от какого-либо одного технологического параметра.

Для изготовления из сополимера винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (ТФЭ) пленок со стабильными пьезоэлектрическими свойствами необходимо было оптимизировать режим их получения. Использование сополимера ВДФ + ТФЭ обусловлено тем, что в исходном состоянии в отличие от гомополимера он содержит в основном кристаллическую β -фазу. При анализе ИК-спектров исходных пленок содержание кристаллической β_1 -фазы, которое в зависимости от режима кристаллизации увеличивалось от 85 до 90 мол.%, определяли известным методом [3] по следующей формуле: $F_1 = D_1 / [0,81 \cdot (D_{11} + D_1)]$, где D_1 — оптическая плотность полосы поглощения при 510 см^{-1} кристаллической β_1 -фазы ПВДФ; D_{11} — оптическая плотность полосы поглощения при 530 см^{-1} кристаллической α_{11} -фазы ПВДФ.

Пленки с пьезоэлектрическими свойствами из сополимера ВДФ + ТФЭ получали следующим образом. Исходную пленку приготавливали двумя методами: прессованием под давлением из расплава (метод А) и выпариванием из концентрированного раствора порошка сополимера в смеси растворителей диметилформамида и этилацетата (метод Б). Причем по методу А получали пленки толщиной от $20 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ м (при разбросе толщины около $(5-20) \cdot 10^{-6}$ м) в виде дисков диаметром $8 \cdot 10^{-2}$ м. Пленки, изготовленные методом Б, имели площадь поверхности $120 \cdot 10^{-3}$ м² и толщину от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ м (разброс толщины составлял $\pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ м). Пленки вытягивали под действием механических напряжений в одном направлении с кратностью вытяжки (λ) от 4 до 6 при температуре вытяжки ($t_{\text{выт}}$) от 60 до 160 °С. Поверхность пленки очищали легкими фракциями нефти или серным эфиром, затем образцы сушили при давлении 1,33 Па в течение 45 мин. После этого на поверхность пленки методом вакуумного напыления наносили алюминиевые электроды толщиной от 0,05 до 0,15 мкм. Контактную поляризацию пленок осуществляли при напряженности постоянного электрического поля ($E_{\text{п}}$) $(10-650) \cdot 10^6$ В/м в интервале температур от 22 до 110 °С.

ИК-спектры исходного материала снимали на спектрометре типа ИКС-29, пьезоэлектрический модуль измеряли квазистатическим и динамическим способами по известным методикам [2, 4].

Рассмотрим более подробно условия, в которых измеряли пьезомодуль пленок. При использовании квазистатического метода измерения пьезомодуля пленку предварительно растягивали с помощью нижнего зажима с усилием 0,30 Н, что соответствовало механическому напряжению в пленках, равному $0,3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^3$ Па. К нижнему зажиму на длинной нитке подвешивали гирьки массой (ΔF) от 0,5 до 1,5 Н. После снятия нагрузки на выходе измерительной ячейки возникает напряжение (ΔU), которое измеряли с помощью осциллографа С1-30. Для того чтобы $E_{\text{п}}$ было пренебрежимо мало ($E_{\text{п}}=0$), а время релаксации ($\tau_{\text{р}}=RC$, где R — сопротивление измерительной ячейки, C — электрическая емкость измерительной ячейки) было значительным (~ 1 с), пьезополимерная пленка шунтируется электрической емкостью 1 мкФ. Пьезомодуль d_{31} (в Кл/Н) пленки рассчитывается по формуле: $d_{31} = C \cdot \Delta U S_c / S_e \Delta F$, где $C = C_0 + C_{\text{пл}}$; $C_{\text{пл}}$ — электрическая емкость пьезоэлектрической пленки; ΔU — изменение напряжения в измерительной ячейке при соответствующем изменении механической нагрузки (ΔF) на пленку; S_c — площадь поперечного сечения пленки; S_e — площадь электродов.

При динамическом способе измерения пьезоэлектрического модуля использовали вибратор, обеспечивающий синусоидальные колебания с частотой от 0

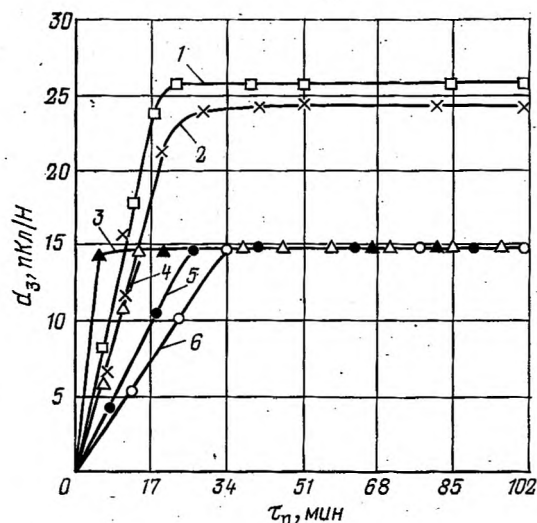


Рис. 1. Зависимость пьезомодуля d_{31} от времени поляризации. Величина электрического поля поляризации, МВ/м: 1 — 120; 2 — 85; 3 — 650; 4 — 300; 5 — 80; 6 — 55. Температура поляризации, °С: 1, 2 — 80; 3 — 6 — 25.

до 500 Гц и амплитудой до 5 мкм. Величина амплитуды зависела от эффективного значения напряжения, которое подавали на вход вибратора (постоянная вибратора $K = 2,76 \cdot 10^{-8}$ м/В). Поскольку нестабильной величиной было относительное удлинение (ϵ) пленки, пьезоконстанту l_{31} (в Кл/Н) рассчитывали по следующей формуле: $l_{31} = C \Delta U \sigma / \epsilon S_e$. Учитывая взаимосвязь между d_{31} и l_{31} ($l_{31} = Y_{\text{Эп}} \cdot d_{31}$, где $Y_{\text{Эп}}$ — модуль Юнга пленки при $E_{\text{п}}=0$), можно рассчитать пьезомодуль d_{31} . С учетом погрешности измерения пьезоэлектрических коэффициентов двумя методами при использовании одних и тех же пленок результаты хорошо согласуются.

Так как любой технологический процесс лимитируется временем приготовления пьезоэлектрической пленки, была изучена зависимость пьезомодуля d_{31} от времени поляризации ($\tau_{\text{пол}}$) пленки при прочих равных условиях (рис. 1). Установлено, что $\tau_{\text{пол}}$ не должно превышать 30–40 мин, поскольку при $E_{\text{п}} = (50-650) \cdot 10^6$ В/м и $\tau_{\text{пол}} > 40$ мин не наблюдается заметного повышения пьезомодуля d_{31} пленок.

Экспериментально была получена зависимость пьезомодуля d_{31} пленок от температуры их вытяжки (при $\lambda=5$, скорости вытяжки $v_{\text{выт}} = 6 \cdot 10^{-4}$ м/с, температуры поляризации $t_{\text{п}} = 80$ °С, $E_{\text{п}} = (50-100) \cdot 10^6$ В/м). Анализ полученных зависимостей показал, что с повышением $t_{\text{выт}}$ пьезомодуль d_{31} пленок снижается.

Для выяснения возможности насыщения пьезоэлектрического модуля ПВДФ и его сополимеров представляло интерес исследовать поляризацию пленок в полях с высокой электрической напряженностью при разных температурах поляризации. С этой целью пленки, приготовленные в одинаковых условиях, подвергали поляризации в электрических полях с разной напряженностью при двух температурах поляризации — 22 и 80 °С. В случае поляризации пленок при комнатной температуре и $E_{\text{п}} = (150-650) \cdot 10^6$ В/м в течение 10 мин обнаружено насыщение пьезомодуля: $d_{31} = 14,5 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. При $t_{\text{пол}} = 80$ °С насыщение пьезомодуля d_{31} от приложенного поля наблюдается при $E_{\text{п}} \leq 120 \cdot 10^6$ В/м

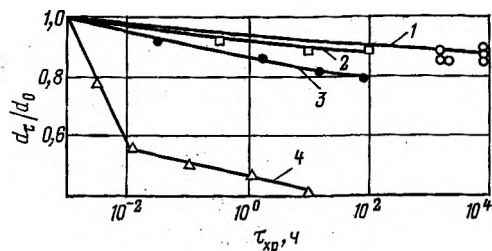


Рис. 2. Зависимость относительного изменения пьезомодуля d_{31} от времени хранения. Температура хранения, °C: 1 — 20 ± 10 ; 2 — 40 ± 1 ; 3 — 60; 4 — 80. d_0 — исходное значение d_{31} , d — после τ_{xp} .

(см. рис. 1). При воздействии на пленку $E_{п} > 120 \cdot 10^6$ В/м при высоких температурах возможен ее тепловой пробой. Поэтому определяли зависимость пьезомодуля d_{31} от $t_{пол}$ при прочих равных условиях ($t_{выт} = 100^\circ\text{C}$), $\lambda = 4$, $v_{выт} = 6 \cdot 10^{-4}$ м/с, $E_{п} = 55 \cdot 10^6$ В/м, время поляризации $\tau_{пол} = 3,6 \cdot 10^3$ с). По экспериментальным данным можно сделать вывод, что повышение $t_{пол}$ до температуры выше $80-90^\circ\text{C}$ нецелесообразно, поскольку в этом случае пьезомодуль d_{31} не изменяется. При $t_{пол} \leq 80^\circ\text{C}$ пьезомодуль d_{31} значительно возрастает (см. рис. 1). Это можно объяснить молекулярной подвижностью, которая, по-видимому, существенно влияет на процесс поляризации пленок [5].

При исследовании стабильности пьезоэлектрических свойств пленок из сополимера ВДФ + ТФЭ в нормальных условиях хранения в течение длительного срока, а также после длительного отжига при повышенной температуре (рис. 2) установлено, что при отжиге пленок при температуре ниже 60°C пьезомодуль d_{31} изменяется незначительно. С повышением температуры отжига до 70°C и выше наблюдается снижение пьезомодуля d_{31} , причем он в основном уменьшается при отжиге пленок в течение 5—6 мин; в дальнейшем с увеличением времени отжига пьезомодуль d_{31} медленно уменьшается. Угол наклона кривой зависимости пьезомодуля d_{31} от времени отжига можно определить после отжига пленки в течение 1 ч. Для оценки стабильности пьезоэлектрических свойств пленок из сополимера ВДФ + ТФЭ при температуре $\geq 70^\circ\text{C}$ их отжиг следует проводить в течение от 1 до 100 ч в зависимости от температуры. Исходное значение пьезомодуля d_{31} измеряли после поляризации пленок через 2 недели, поэтому отсчет времени начинали с момента проведения первичных измерений пьезоэлектрического модуля. При хранении пленок в нормальных условиях в течение длительного срока пьезомодуль снижается до 20% по сравнению с исходным значением пьезомодуля.

Литература

1. *Murayama N. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, No 5, p. 929.
2. *Murayama N. e. a. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, No 5, p. 1033.
3. *Osaki S., Ysuida Y. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1975, v. 13, No 5, p. 1074.
4. *Лушайкин Г. А.* В кн.: Полимерные электреты. М., Химия, 1984, с. 183.
5. *Соколов В. Г. и др.* Высокомолекулярное соед., 1987, т. Б29, № 3, с. 222.

УДК 678.743.2-416:621.319.2

Зарождение и рост поляризации при зарядке ПВДФ-пленок постоянным током

С. Н. ФЕДОСОВ

Стабилизация тока зарядки с одновременной регистрацией кинетики поверхностного потенциала применялась ранее для исследования неполярных полимерных электретов [1, 2], что позволило рассчитать подвижность носителей, положение центра тяжести захваченных зарядов и другие параметры. Представляло интерес использовать указанный метод при электризации полярных пленок из поливинилиденфторида (ПВДФ) для исследования процессов зарождения и роста в них сильной остаточной поляризации. Основная трудность заключалась в выделении из полного тока зарядки (i_0) трех его составляющих, соответствующих усредненным по толщине (x_0) емкостному току (i_c), поляризационному току (i_p) и току проводимости (i_g):

$$i_c = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{x_0 \gamma_1} \cdot \frac{dU}{dt},$$

$$i_p = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx,$$

$$i_g = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} i_g(x, t) dx$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ — диэлектрическая проницаемость; U — поверхностный потенциал; $P(x, t)$ и $i_g(x, t)$ — локальные значения поляризации и тока проводимости.

Объектом исследования служили ПВДФ-пленки марки Ф2МЭ толщиной 26 мкм. На одну поверхность пленок методом испарения и конденсации в вакууме наносили алюминиевый электрод, а другую поверхность подвергали действию отрицательного коронного разряда в установке, собранной по трехэлектродной схеме [1, 2]. Стабилизированный ток зарядки и изменяющийся во времени электретный потенциал непрерывно регистрировали самопишущими потенциометрами. Для оценки распределения поляризации по толщине образцов использовали метод зарядки стопки пленок с последующей термостимулированной депольризацией (ТСД) каждой пленки в отдельности. О величине поляризации судили по интегралу от тока ТСД. Эффективную проводимость пленок определяли по квазистационарным вольт-амперным характеристикам. Кроме того, пленки заряжали ступенчато прямоугольными импульсами тока и анализировали кривые роста и спада потенциала.

Установлено, что процесс зарядки постоянным током можно разделить на три стадии. На первой стадии (до напряжения 800—900 В) потенциал почти линейно и довольно быстро растет. При этих напряжениях наблюдается постепенный переход линейной зависимости тока от напряжения в квадратичную, что свидетельствует об ограничении тока объемным зарядом [3]. После окончания зарядки потенциал быстро снижается до нуля, что свидетельствует о высокой проводимости пленки. В пленках практически отсутствует остаточная поляризация. На второй стадии при постоянном токе зарядки рост потенциала резко замедляется. При напряжении 1000—1700 В появляется участок спада тока (отрицательного динамического сопротивления) и кривая принимает N-об-

