

УДК 547.121

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕРАХ. ДОСТИЖЕНИЯ В ПОЛУЧЕНИИ И ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРЕТОВ

Лущейкин Г. А.

Рассмотрены успехи в развитии теоретических представлений о природе электретного эффекта в полимерах (кроме фото- и биоэлектретов): феноменологическая теория, природа остаточной поляризации и инжектированного заряда, природа пьезо- и пироэффектов в полимерных электретах. Обсуждены достижения в использовании электретно-термического анализа для изучения молекулярной подвижности в полимерах. Изложены основные направления практического использования полимерных электретов. Проанализированы пути дальнейших исследований и технологических разработок.

Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1410
II. Образование и стабильность электретных зарядов	1411
III. Электретный эффект в полимерах	1417
IV. Пьезо- и пироэлектрические свойства электретов	1425
V. Применение полимерных электретов	1428

I. ВВЕДЕНИЕ

Электретный эффект — это способность диэлектриков накапливать и длительно сохранять электрические заряды. Полимерные электреты получают различными способами: охлаждением полимеров в электрическом поле (термоэлектреты), полимеризацией или сшивкой в электрическом поле (хемоэлектреты), воздействием электрического поля высокой напряженности (электроэлектреты), заряжением в коронном разряде (кореноэлектреты), воздействием радиации, например, пучком электронов (радиационные электреты), высушиванием раствора полимера в электрическом поле (криоэлектреты). Электреты получаются при механической деформации (механоэлектреты), при электризации трением (трибоэлектреты), при обработке полимера в магнитном поле (магнетоэлектреты) [1].

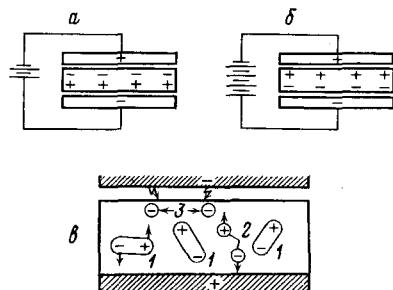


Рис. 1. Схема расположения электродов зарядов в электрете; *а* — гетерозаряженный электрет, *б* — гомозаряженный электрет; *в* — заряды в электрете (*1* — ориентированные и ориентирующиеся диполи, *2* — смещенные ионы, *3* — инжектированные извне носители зарядов)

По типу заряжения электреты можно разделить на электреты, заряд которых обусловлен ориентированными диполями, смещенными ионами, «замороженными» в электрическом поле, т. е. обладающими остаточной поляризацией P или «гетерозарядом»; и электреты, заряд которых обусловлен инжектированными извне носителями зарядов — «гомозаряд», или реальный свободный заряд σ_p (рис. 1). В реальном электрете

те поверхностьная плотность зарядов $\sigma_{\text{эфф}}$ равна сумме обоих этих зарядов, противоположных по знаку:

$$\sigma_{\text{эфф}} = \sigma_p - P$$

Если вначале остаточная поляризация отсутствует ($P=0$), то в процессе хранения поляризация возникает под влиянием внутреннего поля электрета. Изменение поверхностиной плотности заряда со временем определяется изменением σ_p и P .

II. ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ЗАРЯДОВ

1. Феноменологическая теория

Феноменологическая теория электретов дает общее описание электретного эффекта. Основываясь на различных гипотезах о роли зарядов σ_p и P , получают различные выражения для временной зависимости $\sigma_{\text{эфф}}(t)$. Подробная феноменологическая теория разработана Губкиным [2], им же дан анализ других феноменологических теорий.

Согласно существующим феноменологическим представлениям, в электрете есть остаточная замороженная поляризация P и реальный заряд σ_p . Обычно полагают, что спад поляризации происходит по экспоненциальному закону со временем релаксации τ_u , уменьшение реального заряда происходит тоже по экспоненциальному закону и определяется максвелловским временем релаксации τ_m :

$$\begin{aligned} P(t) &= P_0 \exp(-t/\tau_u) \\ \sigma_p(t) &= \sigma_p(0) \exp(-t/\tau_m) \\ \tau_m &= \epsilon_0 \epsilon \rho \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь P_0 и $\sigma_p(0)$ — начальные значения P и σ_p , ρ — удельное объемное электросопротивление, ϵ — диэлектрическая проницаемость диэлектрика, ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Если вблизи электрета находятся электроды и между поверхностью электрета и электродами имеется воздушный зазор l , то вместо ϵ в выражение (1) вводится коэффициент K , равный

$$K = \epsilon + L/l$$

где L — толщина электрета [2]. В результате получают уравнение вида:

$$\frac{d\sigma_{\text{эфф}}(t)}{dt} + \frac{\sigma_{\text{эфф}}(t)}{\epsilon_0 K \rho} + \frac{dP(t)}{dt} = 0$$

В теории, развитой в работе [3], не учитывается образование остаточной поляризации при изготовлении электрета, т. е. рассматривается «готовый» электроэлектрет, и учитывается только поляризация его в процессе хранения. В работах других авторов принимаются несколько иные исходные положения [4, 5]. Во всех случаях приходят к уравнениям вида:

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \sum_i \sigma_i(0) \exp(-t/\tau_i)$$

где обычно $i = 1, 2, 3$.

Рассмотрим случай термоэлектрета. Если попытаться учесть возникновение поляризации во внутреннем поле электрета в процессе хранения, то получим:

$$P = \epsilon_0 \int_0^t E(t') \frac{d\chi(t-t')}{dt'} dt'$$

где E — напряженность внутреннего поля электрета, χ — диэлектрическая восприимчивость, которая складывается из восприимчивости, соответствующей поляризации $\chi_\infty = (\epsilon - 1)$, устанавливающейся мгновен-

но и в дальнейшем не меняющейся со временем, и из изменяющейся со временем восприимчивости $\chi_n(t)$, соответствующей медленно устанавливающейся под влиянием внутреннего поля поляризации:

$$P = P_{\max} (1 - e^{-t/\tau_n})$$

где $P_{\max} = P_0 = \epsilon_0 \Delta \epsilon E$ ($\Delta \epsilon$ — инкремент диэлектрической проницаемости, см. ниже). Общая зависимость $\sigma_{\text{эфф}}(t)$ в этом случае принимает вид:

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \sigma_p(0) e^{-t/\tau_m} - P_0 e^{-t/\tau_n} - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^t \sigma_{\text{эфф}}(t') \frac{d[\chi(t-t')]}{dt'} dt$$

В результате решения этого уравнения с помощью преобразований Лапласа получаем для незакороченного электрета выражение

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \frac{\sigma_p(0) [(1/\tau_n) - (1/\tau_m)]}{[(1/\tau) - (1/\tau_m)]} e^{-t/\tau_m} + \left[\frac{\sigma_p(0) (\Delta \epsilon / \epsilon \tau_n)}{(1/\tau) - (1/\tau_m)} - P_0 \right] e^{-t/\tau} \quad (2)$$

где $\tau = \tau_n \epsilon / (\epsilon + \Delta \epsilon)$. Полагая, что $\epsilon = \epsilon_\infty$, а $\Delta \epsilon + \epsilon_\infty = \epsilon_{\text{ст}}$, получаем $\tau = \tau_n \epsilon_\infty / \epsilon_{\text{ст}}$ — выражение для постоянной времени спада заряда конденсатора, где τ_n — постоянная времени установления заряда того же конденсатора [6].

В реальных электретах часто τ_n значительно меньше τ_m ; в этом случае выражение (2) упрощается:

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \frac{\epsilon \sigma_p(0)}{\epsilon + \Delta \epsilon} e^{-t/\tau_m} + \left[\sigma_p(0) \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon + \Delta \epsilon} - P_0 \right] e^{-t/\tau}. \quad (3)$$

или

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_{\text{ст}}} \sigma_p(0) e^{-t/\tau_m} + \left[\frac{\epsilon_{\text{ст}} - \epsilon_\infty}{\epsilon_{\text{ст}}} \sigma_p(0) - P_0 \right] e^{-t/\tau} \quad (4)$$

При наличии зазора между электродом и электретом ϵ в выражениях (3), (4) заменяется на K .

На практике часто наблюдается две компоненты реального заряда — быстро спадающая компонента σ_p' и медленно спадающая σ_p . Полагая, что время спада σ_p' так мало, что в поле этого заряда не успевает устанавливаться медленная поляризация, получаем:

$$\sigma_{\text{эфф}}(t) = \sigma_p'(0) e^{-t/\tau'_m} + \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_{\text{ст}}} \sigma_p(0) e^{-t/\tau_m} + \left[\frac{\epsilon_{\text{ст}} - \epsilon_\infty}{\epsilon_{\text{ст}}} \sigma_p(0) - P_0 \right] e^{-t/\tau} \quad (5)$$

Каждое из слагаемых в (5) имеет четкий физический смысл. Первое слагаемое связано с захватом инжектированных носителей в мелких ловушках, энергия выхода из которых невелика, вблизи поверхности диэлектрика. Роль компоненты заряда σ_p' велика при статической электризации, заряджении в коронном разряде [7]; этот заряд легко снять, если завернуть электрет в фольгу или приложить к нему заземленный электрод.

Второе слагаемое связано с захватом инжектированных носителей в глубоких ловушках, энергия выхода из которых достаточно велика (см. ниже). Таким образом, релаксация компоненты заряда σ_p происходит зачастую за счет компенсации σ_p носителями зарядов самого полимера, в связи с чем энергия активации релаксации этой компоненты заряда при повышенных температурах (выше температуры стеклования) совпадает с температурным коэффициентом электропроводности самого полимера [8].

Третье слагаемое в (5) связано с поляризацией. Если это термоэлектрет, изготовленный из полярного полимера, то в нем имеется оста-

точной поляризации P_0 . Поскольку часто $\tau < \tau_m$, то наличие P_0 сокращает время, необходимое для стабилизации электрета. На рис. 2 приведены временные зависимости $\sigma_{\text{эфф}}(t)$ для электрета, заряженного в коронном разряде, и для термоэлектрета. Видно, что термоэлектрет более стабилен, в то время как кореноэлектрет требует некоторого времени на стабилизацию и установление квазипостоянной величины $\sigma_{\text{эфф}}$. (Под стабильностью понимается удовлетворение требования, чтобы $\sigma_{\text{эфф}}$ находилось в пределах допустимых значений, например $\pm 15\%$ от данной величины, в течение времени эксплуатации, т. е. примерно

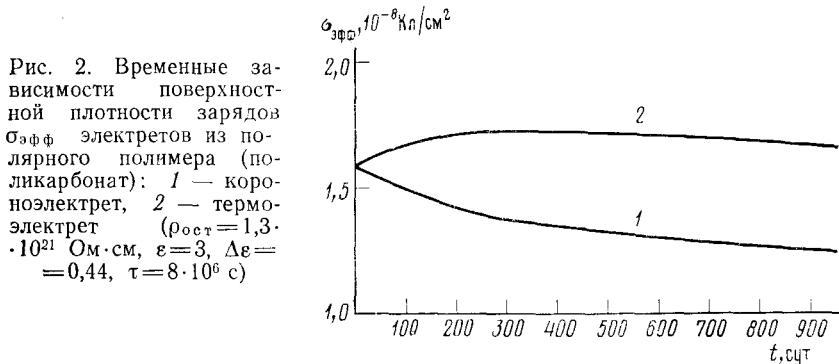


Рис. 2. Временные зависимости поверхностной плотности зарядов $\sigma_{\text{эфф}}$ электретов из полярного полимера (поликарбонат): 1 — кореноэлектрет, 2 — термоэлектрет ($\rho_{\text{ост}} = 1,3 \cdot 10^{21} \Omega \cdot \text{см}$, $\varepsilon = 3$, $\Delta\varepsilon = 0,44$, $\tau = 8 \cdot 10^6 \text{ с}$)

10 лет.) Стабилизацию можно ускорить, проводя заряжение электрета в короне при повышенной температуре или нагревая сам электрет. В этом случае τ снижается и квазипостоянная величина $\sigma_{\text{эфф}}$ устанавливается быстрее. Если взять полимер с малой разностью $\varepsilon_{\text{ст}} - \varepsilon_{\infty}$ (т. е. неполярный) или полимер с $\tau \geq \tau_m$ (полярный полимер с очень высокой температурой стеклования, например поликарбонат с норборнановым циклом [9]), то затраты времени на стабилизацию не требуется, за исключением небольшого времени на спад компоненты σ_p' . Заметим, что примером неполярного полимерного материала, пригодного для изготовления стабильных электретов, является политетрафторэтиленовая пленка или пленка на основе сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена.

Постоянство величины P определяется молекулярной подвижностью, стабильность заряда σ_p определяется электропроводностью, которая в свою очередь зависит в большой мере от молекулярной подвижности.

Возможно также возникновение поляризации в кристаллических областях полярных полимеров. Так, в поливинилиденфториде, полиамиде-11 при воздействии сильных электрических полей (более 10^8 В/м в случае поливинилиденфторида) происходит перестройка кристаллической структуры. Энергетически выгоден поворот всей цепочки $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ в направлении поля: при этом происходит изменение кристаллической структуры от малополярной α -формы к более полярной спонтанно-поляризованной β -форме, в которой P_0 достигает значения $0,1 \text{ Кл/м}^2$ [10].

2. Остаточная поляризация

Рассмотрим возникновение остаточной поляризации [11]. Нагреем диэлектрик до температуры поляризации T_p , которая выше температуры перехода, например, выше температуры стеклования T_c (рис. 3). При температуре T_p диэлектрическая проницаемость имеет повышенную величину, так как вследствие сегментальной подвижности диполи имеют относительно высокую способность ориентироваться в направлении поля. При наложении электрического поля E_p поляризация этого образца описывается выражением:

$$P(T_p) = \varepsilon_0 [\varepsilon(T_p) - 1] \cdot E_p$$

Если затем охладить диэлектрик в электрическом поле до температуры T_k , причем $T_k < T_c$, и отключить внешнее поле, то поляризация образца

уменьшится на следующую величину:

$$P(T_k) = \epsilon_0 [\epsilon(T_k) - 1] E_n$$

Поскольку $\epsilon(T_n)$ больше $\epsilon(T_k)$, то $P(T_n)$ больше $P(T_k)$, и разница между ними равна величине остаточной поляризации:

$$P_o = P(T_n) - P(T_k) = \epsilon_0 [\epsilon(T_n) - \epsilon(T_k)] E_n \quad (6)$$

или

$$P_o = \epsilon_0 \Delta \epsilon E_n$$

Здесь $\Delta \epsilon$ — температурный инкремент диэлектрической проницаемости, приблизительно равный частотному инкременту диэлектрической проницаемости при температуре перехода T_c : $\Delta \epsilon \approx \epsilon_{ct} - \epsilon_\infty$ (ϵ_{ct} — статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость при бесконечно большой частоте поля). Имеем:

$$P_o = \epsilon_0 (\epsilon_{ct} - \epsilon_\infty) E_n \quad (7)$$

Тот факт, что величина P_o , рассчитанная по формуле (6), равна величине гетерозаряда, был установлен экспериментально для термоэлектретов из поликарбоната, полиметилметакрилата, поляризованных при

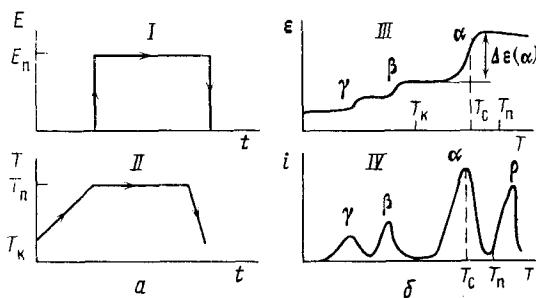


Рис. 3. Схема получения термоэлектрета. а — Временные зависимости: I — напряженности поля E_n , II — температуры T , б — температурные зависимости; III — диэлектрической проницаемости, IV — тока ТСД при нагревании термоэлектрета

$E_n < 10^6$ В/м, когда инжекция носителей зарядов мала. Значения $P(T_n)$ и $P(T_k)$ можно определить экспериментально, интегрируя токи заряда при T_n и разряда при T_k (вычитая при этом, естественно, токи проводимости):

$$P(T_n) = \int_0^\infty i_n(T_n) dt; \quad P(T_k) = \int_0^\infty i_k(T_k) dt$$

Здесь i_n — плотность тока.

Однако соотношение (7) не подтверждается, если брать частотный инкремент диэлектрической проницаемости, определяемый из частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' при температурах выше T_c .

В работе [12] было обнаружено, что в полярных полимерах, таких как поливинилхлорид, с понижением частоты измерений до 0,1; 0,01 и 0,001 Гц диэлектрическая проницаемость растет в температурной области стеклования, что объясняется увеличением эффективных дипольных моментов $\mu_{\text{эфф}}$ в связи с удлинением сегмента — подвижного участка цепи. Поскольку $\Delta \epsilon$ пропорционально $N \mu_{\text{эфф}}^2$

$$\Delta \epsilon \approx \text{const} \cdot N \mu_{\text{эфф}}^2 / T$$

то увеличение размера сегмента, например, в два раза снижает концентрацию диполей N тоже в два раза, но повышает в четыре раза значение $\mu_{\text{эфф}}^2$ (величина $\mu_{\text{эфф}}$ складывается из дипольных моментов групп, входящих в сегмент: $\mu_{\text{эфф}} \sim n \mu_0$). Резкое повышение ϵ вблизи T_c автор работы [12] охарактеризовал как явление, типичное для сегнетоэлектриков, и предположил, что T_c можно считать температурой Кюри для поливинилхлорида.

Таким образом, уравнение (7) справедливо только в том случае, если измерения ϵ проводятся в тех же условиях, в которых получают электрет (в том же диапазоне частот, при тех же временах поляризации и

деполяризации, при тех же напряженностях поля). Диэлектрические потери ϵ'' и диэлектрическую проницаемость ϵ' можно найти по токам заряда — разряда, используя преобразования Фурье:

$$\epsilon'' = \frac{1}{C_0 V} \int_0^\infty i_n \sin \omega t \cdot dt$$

$$\epsilon' = \frac{1}{C_0 V} \int_0^\infty i_n \cos \omega t \cdot dt$$

Для ϵ'' есть упрощенная формула [13]:

$$\epsilon'' = i_n / 2\pi f_{\text{экв}} C_0 V$$

Эквивалентная частота измерений определяется выражением:

$$f_{\text{экв}} = 0,1/t_n \quad (8)$$

Поскольку время поляризации t_n составляет десятки минут, то $f_{\text{экв}} \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ Гц. Хранятся электреты многие месяцы и годы, поэтому параметры ϵ и $\Delta\epsilon$, входящие в выражения (2) — (5), должны определяться при $f_{\text{экв}} \sim 10^{-6} - 10^{-9}$ Гц.

3. Инжектированные заряды

Приложение электрического поля высокой напряженности к полимеру приводит к инжекции носителей зарядов в полимер. Стабильность заряда σ_p формально определяется электропроводностью $\gamma = 1/\rho$. Имеются две точки зрения на природу электропроводности в полимерах. Согласно первой из них, электропроводность в полимерах ионная и зависит от содержания примесей [14]. Согласно второй — электропроводность электронно-дырочная [15]. Ионная электропроводность является определяющей при температурах выше T_c , когда подвижность сегментов достаточно велика, а также в пластифицированных полимерах, например, в пластиках поливинилхлорида. Электронные процессы переноса заряда являются определяющими при достаточно высоких напряженностях поля (выше 10^6 В/м) в полимерах при температуре ниже T_c , в полимерах с сопряженными связями — полимерных полупроводниках и в полимерных диэлектриках с высоким содержанием сопряженных связей, например, в полимидах [16]. Однако и при низких температурах (ниже T_c) контактное заряжение диэлектрика без приложения внешнего поля осуществляется на чистых поверхностях в вакууме путем перехода электронов [17], в то время как на воздухе — за счет миграции ионов в абсорбционных слоях на поверхностях [18].

Инжектированный заряд σ_p образуется инжекцией электронов и дырок из электродов [19] (электро- и термоэлектреты), инжекцией электронов, дырок и (или) ионов из воздуха (короноэлектреты, электро- и термоэлектреты при плохом контакте электрод — электрет), инжекцией электронов, дырок и ионов жидкости (при заряжении с жидкими электродами), инжекцией электронов при облучении пучком электронов. При заряжении в коронном разряде основной процесс заключается в том, что ионизированные молекулы воздуха сорбируются на поверхности полимера, отдают электроны и десорбируются с поверхности. При обычно применяемых напряженностях поля носители зарядов неглубоко проникают в полимерный диэлектрик ($1-1,5$ мкм), образуя заряженный слой, «облако», которое постепенно диффундирует в диэлектрике [20]. Поверхностный слой диэлектрика с высоким содержанием инжектированных носителей имеет повышенную электропроводность. В зависимости от условий «закорачивания» электрета (от расположения электродов) диффузия носителей зарядов под влиянием поля электрета идет или в объем образца, или к ближайшей поверхности. В процессе хранения электрета часть носителей зарядов с мелких ловушек захватывается на глубоких ловушках. Глубина последних определяет

стабильность заряда σ_p . Процесс перезахвата носителей ускоряется нагреванием электрета.

Природа глубоких ловушек, определяющих величину и стабильность σ_p , обсуждается в литературе [21]. Инжектированные носители зарядов вступают во взаимодействие с молекулами полимеров. Так, при взаимодействии электронов с фторированной полиолефиновой цепью (политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена с гексафтормолибденом) образуются устойчивые ионы из-за повышенного сродства молекул фтора к электрону. Возможно также взаимодействие электрона с карбонильной группой с образованием заряженной группы вида: $\text{CH}_2-\text{CO}^+ - \text{CH}_3$ — [22].

Ловушками могут служить ионы примесей, границы раздела фаз. Электроны, попадая на границу раздела между аморфной и кристаллической областями полимера, тормозятся, в поле электрона происходит ориентация близлежащих диполей — полярных групп, причем вследствие участия в подвижности близлежащих звеньев молекулы происходит изменение конформации цепей. Например, в полиэтилентерефталате, изученном методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, после заряжения в коронном разряде изменяется конформация цепей в поверхностном слое — *транс*-конформация переходит частично в *гош*-конформацию (это фиксируется по изменению интенсивности полос поглощения ИК-спектров при 502, 633, 897, 973 и 1172 cm^{-1}). После разряжения электрета первоначальная конформация частично восстанавливается [23].

Исследование токов термостимулированной деполяризации электретов с инжектированными зарядами показало, что максимумы токов ТСД, соответствующие разряжению инжектированного гомозаряда (ρ -максимумы), отвечают температуре максимума молекулярной подвижности на границах кристаллитов — α_c -релаксации. Следует заметить, что эта молекулярная подвижность традиционными методами диэлектрической спектроскопии обычно не фиксируется из-за малой величины и количества диполей, участвующих в подвижности; положение ρ -максимума относительно температурной шкалы соответствует максимуму динамических механических потерь при частоте $\sim 10^{-4}$ Гц [24]. Повышение общей площади поверхности кристаллитов, приходящейся на единицу объема полимера, например, за счет снижения размера кристаллитов при сохранении одинаковой степени кристалличности, ведет к повышению α_c -максимума, т. е. к повышению величины захваченного заряда, как например, в полихлортифтотретилене [25].

Максимум тока ТСД, соответствующий релаксации инжектированного заряда, называют ρ -максимумом из-за того, что энергия активации релаксации этой компоненты заряда равна температурному коэффициенту электросопротивления ρ . По-видимому, релаксация заряда обусловлена подвижностью или ионов самого полимера, или инжектированных; перемещение ионов компенсирует захваченный объемный заряд.

4. Поверхностная плотность зарядов

Длительность сохранения поверхностной плотности зарядов $\sigma_{\text{эфф}}$ определяется стабильностью σ_p и P ; в конечном счете определяющим фактором является низкая электропроводность электрета, которая обусловлена в полимерных диэлектриках весьма низкой концентрацией собственных свободных носителей зарядов, а также, в условиях эксплуатации электретов, низкой напряженностью внутреннего поля, особенно при «закорачивании», т. е. при наличии близко расположенных электродов. В этих условиях электропроводность образца падает до 10^{-22} ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и менее [26].

Максимальная величина заряда $\sigma_{\text{эфф}}$ ограничена пробивной прочностью воздуха [1]. Максимальная величина $\sigma_{\text{эфф}}$ растет с понижением толщины образцов электретов:

$$\sigma_{\text{эфф}}^{\text{макс}} = 100 \epsilon_0 [200 + (3\varepsilon/L)^{1/2}]^2$$

Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость электрета. Максимальный поверхностный потенциал, V_{\max} , наоборот, снижается с понижением толщины: $V = \sigma_{\text{эфф}} L / \epsilon \epsilon_0$. Для образцов толщиной 2 мм максимальная $\sigma_{\text{эфф}}$ составляет $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Кл/м², для пленки толщиной 10 мкм она равна $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Кл/м² [1].

III. ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕРАХ

1. Электретно-термический анализ полимеров

Изучение кинетических характеристик релаксации электретных зарядов можно значительно ускорить, если по заданной программе проводить нагревание электретов и измерять ток термостимулированной деполяризации (ТСД).

Расчет релаксационных параметров по токам ТСД проводят обычно [11] по формулам, полученным из предположений: 1) о наличии в электрете одного типа диполей, 2) о том, что эти диполи обладают одинаковым временем релаксации τ и 3) что зависимость времени релаксации от температуры T имеет экспоненциальный характер:

$$\tau = A \exp(W/RT)$$

где R — универсальная газовая постоянная, A — предъэкспоненциальный множитель, W — энергия активации (температурный коэффициент) релаксации заряда. В этом случае получают следующую формулу для тока ТСД при нагревании электрета с линейной скоростью b [27—29]:

$$i(T) = -\frac{P_0}{A} \exp \left[-\frac{W}{RT} - \frac{1}{bA} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{W}{RT} \right) dT \right] \quad (9)$$

(T_0 — начальная температура). Время релаксации заряда τ_{\max} при температуре максимума тока ТСД определяется выражением:

$$\tau_{\max} = RT_{\max}^2/Wb \quad (10)$$

На начальном участке графика зависимости тока ТСД от температуры справедливо соотношение:

$$\lg i = \text{const} - 0,4343 W/RT \quad (11)$$

Применение соотношений (9) — (11) позволяет получать макроскопические характеристики W , T_{\max} , A . Однако связать их с характеристиками диэлектрической релаксации полимера, получаемыми измерениями в диапазоне частот и температур, не представляется возможным. Это связано с тем, что предположения, положенные в основу формул, никогда строго не соблюдаются. В полимере всегда имеется или несколько типов диполей — полярных групп, или при наличии одного типа диполей их подвижность может осуществляться двояким образом — либо совокупно с достаточно большим отрезком макромолекулы — сегментом, либо в составе небольшого бокового участка цепи или совместно с соседними группами, входящими в состав цепи. В первом случае измеряются дипольно-сегментальные диэлектрические потери, во втором случае — дипольно-групповые. Второе предположение — о наличии диполей с одним и тем же временем релаксации — также не соблюдается. В полимере наблюдается всегда некоторое распределение диполей по временам релаксации, которое характеризуется функцией распределения. В случае, если функция распределения имеет определенный вид (функции распределения Коула — Коула, Фусса — Кирквуда), соотношения, связывающие комплексную диэлектрическую проницаемость ϵ^* со временем релаксации, приобретают более простую форму, как и соотношения, связывающие компоненты ϵ' и ϵ'' между собой и временем релаксации. Третье допущение приближенно соблюдается — удовлетворительно для дипольно-групповой релаксации и приближенно для дипольно-сегментальной релаксации.

Исходя из изложенного выше представлялось целесообразным попытаться получить соотношения между характеристиками релаксации электретных зарядов, получаемых по токам ТСД, и характеристиками, обычно применяемыми в диэлектрической спектроскопии. Ток заряда конденсатора, диэлектрическая релаксация в котором описывается по теории Коула — Коула, определяется формулой [13]:

$$i_n = \frac{Q}{\tau} \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1-\alpha} \text{(при } t \ll \tau)$$

Анализ этой зависимости показывает, что при изменении температуры эксперимента (при этом изменяется τ) получаем:

$$i_n = \text{const} \cdot t^{-(1-\alpha)} \exp[-(1-\alpha)E/RT]$$

Таким образом, значения температурного коэффициента W , получаемого из экспериментов, связаны с кажущейся энергией активации релаксации диполей E соотношением

$$W = (1-\alpha)E \quad (12)$$

где $(1-\alpha)$ — параметр, характеризующий распределение времен релаксации по теории Коула — Коула, примерно равный параметру распределения по теории Фусса — Кирквуда λ [13]. Учитывая (12), можно использовать формулы (9) — (11) для определения параметров диэлектрической релаксации в области низких частот, если одновременно учитывать то обстоятельство, что определение релаксационных характеристик по токам ТСД эквивалентно определению диэлектрических потерь при частоте $f_{\text{экв}}$ по (8), где $t_n = \tau_{\text{макс}}$ (значение $\tau_{\text{макс}}$ определяется по (10)).

Лучшее описание экспериментальных данных можно получить, если предположить, что параметры E и λ не зависят от температуры [11]. В этом случае ток ТСД описывается выражением

$$i(T) = -\frac{P_0 E \lambda b}{\pi R T^2} \operatorname{sch} \left[\frac{E \lambda}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{макс}}} \right) \right] \quad (13)$$

($T_{\text{макс}}$ — температура приведения, которая при больших E/RT равна температуре максимума тока ТСД).

Диэлектрические потери при частоте $f_{\text{экв}}$ можно рассчитать, зная ток ТСД:

$$\epsilon''(T) = \pi R T^2 i(T) / 2 \epsilon_0 E E_n b \quad (14)$$

Полученные на основе указанных допущений соотношения (13), (14) достаточно просты и удовлетворительно описывают зависимости тока ТСД в области дипольно-групповой релаксации и частично в области дипольно-сегментальной релаксации (при температуре ниже температуры стеклования, см. рис. 4 [11]). Ухудшение соответствия между рассчитанными зависимостями и экспериментальными при температурах выше температуры стеклования не является неожиданным, так как известно, что при этих температурах зависимость времени релаксации от температуры является не простой экспоненциальной, а описывается уравнением Вильямса — Ланделла — Ферри [30].

Получив предварительно электрет и измерив затем ток ТСД (т. е. проведя электретно-термический анализ полимера) получают не только характеристики электрета, но и характеристики диэлектрической релаксации, молекулярной подвижности в полимере. Проводя параллельно исследования диэлектрической релаксации и релаксации механических напряжений полимера, можно установить взаимосвязь между электретными и диэлектрическими характеристиками и провести интерпретацию термограмм электретно-термического анализа (ЭТА).

Исследования проводились на полиэтилентерефталате [31], поликарбонатах [32—34], полиметилметакрилате и сополимерах метакрилата [35, 36], полибутилентерефталате [37], поливинилхлориде [38, 39].

полиамидах, полиимидах (см. [1, с. 193], а также [40—42]), поливинилфториде и поливинилиденфториде [43], полихлортрифторэтилене [25], фенолформальдегидных смолах [44], поликарбонате [45].

На термограммах ЭТА имеются, как и на температурных зависимостях диэлектрических потерь, по меньшей мере два максимума — один расположен в области температуры стеклования и соответствует дипольно-сегментальной релаксации, другой расположен в области более низких температур и соответствует дипольно-групповой релаксации (рис. 4) [32]. При этом максимумы тока ТСД располагаются на температурной шкале в точках, соответствующих измерениям диэлектрических потерь при частотах 10^{-3} — 10^{-4} Гц. Эти частоты соответствуют рассчитанным по формуле (8) эквивалентным частотам. Измерения в широком диапазоне температур и частот (от 10^6 до 10^{-4} Гц) показывают, что с изменением температуры обычно изменяется величина инкремента диэлектрической проницаемости и вид функции распределения времен релаксации. По мере снижения частоты измерений эти характеристики релаксации приближаются к характеристикам, получаемым из ЭТА. При температурах выше T_c наблюдается максимум тока ТСД (так называемый ρ -максимум, см. выше).

В аморфном полиэтилентерефталате (ПЭТФ) [31] наблюдается один максимум на термограмме ЭТА вблизи 60°C , соответствующий стеклованию полимера. С увеличением степени кристалличности на термограмме появляется и постепенно растет максимум вблизи 82°C , который соответствует процессу стеклования в более упорядоченных областях аморфной фазы — предположительно на границах с кристаллитами. В ориентированном кристаллическом ПЭТФ наблюдается только небольшой максимум вблизи 60°C и интенсивный четкий максимум вблизи 82°C . Таким образом, по мере кристаллизации растет время релаксации гетерозарядов электретов τ , однако даже в ориентированном кристаллическом ПЭТФ величина τ остается небольшой, что приводит к постепенному уменьшению поверхностных зарядов.

Поликарбонат на основе бисфенола А аморфен и имеет большую остаточную поляризацию [32, 46]. Температура максимума на термограмме ЭТА, соответствующая релаксации остаточной поляризации (α), достаточно высока ($\sim 150^\circ\text{C}$), однако наблюдается еще один максимум вблизи 120°C (α'), наличие которого приводит к спаду зарядов сразу после поляризации и длительному периоду стабилизации электретов. Кристаллизация приводит к снижению высоты дополнительного максимума α' , что способствует уменьшению времени стабилизации зарядов. Повышение молекулярной массы полимера и ориентационная вытяжка полимерных образцов немногого повышают стабильность зарядов.

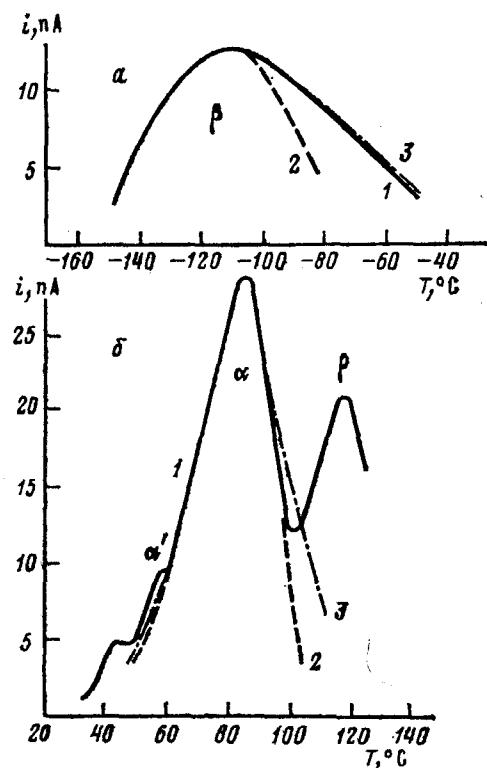


Рис. 4. Температурная зависимость тока ТСД термоэлектрета из полиэтилентерефталатной пленки (термограмма ЭТА): *a* — низкотемпературная область (β -релаксация), *b* — высокотемпературная область (α -релаксация); 1 — эксперимент, 2 — расчет по формуле (9), 3 — расчет по (13)

Химическая модификация полимера — введение триазиновых групп — приводит к увеличению стабильности гетерозарядов, а также к их росту вследствие увеличения полярности молекул полимера [34]. Причем с увеличением полярности триазиновых групп и их содержания растет и величина гетерозаряда. Введение норборнановой группы [33, 34] значительно повышает температуру стеклования поликарбоната, что резко сокращает время стабилизации электретов и позволяет повысить стабильность и величину их заряда [47].

В полиимидах температуры стеклования высоки, время жизни гетерозарядов также большое, однако эти полимеры отличаются относительно высокой электропроводностью при повышенных температурах, причем эта проводимость имеет электронный характер [48, 49]. Поэтому получение гетерозарядов большой величины в случае полиимидов не представляется возможным. Время жизни инжектированного заряда ограничено значением τ_m , которое в комнатных условиях составляет только 10^6 — 10^7 с в отличие от поликарбонатов, у которых τ_m достигает 10^9 с.

Для полиамидов обнаружено [50], что вблизи температуры стеклования инкремент диэлектрической проницаемости резко снижается с температурой. Поэтому максимум на термограмме ЭТА, обусловленный разориентацией сегментов, вообще не удается обнаружить. Наблюдаемый интенсивный пик на термограмме ЭТА обусловлен ионной релаксацией типа Максвелла — Вагнера на границах аморфной фазы с кристаллитами. Этот максимум появляется на температурных зависимостях при диэлектрических измерениях на частотах ниже 1 Гц и его величина растет с понижением частоты. На температурной шкале он расположен несколько выше температуры стеклования (температуры α -релаксации). Высокая степень кристалличности обеспечивает малую электропроводность этих полимеров, поэтому некоторые из них (например, полиамид-6,6) способны довольно долго сохранять гомозаряды [51].

Пластификация поливинилхлорида приводит к снижению температуры максимума тока ТСД в области температуры стеклования [38] соответственно уменьшению температуры стеклования. При введении пластификаторов одновременно происходит уменьшение высоты максимумов в области дипольно-групповых потерь. Подробный анализ результатов показал, что снижение гетерозаряда, рассчитанного по площади максимума в области дипольно-групповых потерь, пропорционально повышению модуля упругости в температурном диапазоне от температуры максимума дипольно-групповых потерь до температуры максимума дипольно-сегментальных потерь, т. е. пропорционально эффекту «антипластификации».

В кристаллическом полиалканимиде максимум, связанный с дипольно-сегментальной релаксацией, уменьшается вследствие снижения инкремента диэлектрической проницаемости с температурой до такой величины, что его удается обнаружить только при специальном разделении максимумов тока ТСД [45]. В этом полимере, как и в полихлортрифторметилене, наблюдается максимум тока ТСД при температуре выше температуры стеклования, связанный с релаксацией диполей в кристаллических областях (α_c -релаксация).

В полихлортрифторметилене [25] наблюдается несколько максимумов в области температуры стеклования. Термограммы ЭТА существенно зависят от технологии переработки полимера — давления и режима охлаждения. По величинам максимумов в области α_c -релаксации удается проследить влияние режимов переработки на изменения структуры полимера. Хотя ПХТФЭ — полярный полимер, из-за низкой температуры стеклования и невысокой энергии активации α_c -релаксации стабильные гетерозаряженные или гомозаряженные электреты получить из него не удается.

Вулканизаты на основе сополимеров акрилонитрила с бутадиеном характеризуются молекулами с большими полярными группами CN. Гетерозаряд электретов, обусловленный ориентацией этих групп, значите-

лен, однако температура стеклования этих вулканизатов ниже комнатной и гетерозаряд стабилен только при низких температурах. Максвелловское время релаксации невелико (хотя и увеличивается со снижением содержания нитрильных групп), поэтому гомозаряд также нестабилен. По-видимому, электреты на основе вулканизатов из полярных каучуков можно получить лишь вулканизацией в электрическом поле («хемоэлектреты» [52]). В то же время из вулканизатов на основе неполярных эластомеров, например, полидиметилсилоксана, получают стабильные короноэлектреты [53].

В аморфных полимерах, таких как поликарбонаты, полииамиды, обладающих склонностью к структурированию, наблюдаются, так же как в ПЭТФ, максимумы тока ТСД при температурах несколько ниже температуры стеклования. При этом проведение измерений в диапазоне частот 10^{-1} — 10^{-4} Гц показало, что высота соответствующего максимума α' на температурной зависимости растет с понижением частоты измерений. Величина максимума возрастает при термических обработках (отжиге), термостарении и обработке полимера в активных средах [58], приводящих к повышению его жесткости, хрупкости и к снижению его электропроводности; высота этого максимума возрастает симбатно изменениям указанных параметров. После термообработки, приводящей к разрушению надмолекулярных образований и к восстановлению первоначальных свойств полимера, падают и величины дополнительных максимумов (α') тока ТСД.

В частично кристаллических полимерах (ПЭТФ) α' -максимум (при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$) уменьшается с увеличением содержания кристаллической фазы. Вероятно, этот максимум связан с движением сегментов в неупорядоченных областях аморфной фазы, в противоположность сегментам, находящимся на границах областей аморфной фазы с кристаллическими областями [31]. У последних сегментов конформационный набор обеднен и подвижность ограничена, вследствие чего температура максимума тока ТСД, обусловленного разориентацией этих сегментов, растет с увеличением степени кристалличности образца.

Величина максимумов в области отрицательных температур (дипольно-групповая релаксация) обычно меньше, чем рассчитанная по значениям инкремента диэлектрической проницаемости при более высоких температурах. Это связано с общим увеличением интенсивности релаксации при повышении температуры.

Температуры максимумов тока ТСД, связанные с релаксацией диполей, всегда совпадают с экстраполированными значениями температур максимумов диэлектрических потерь, полученными из зависимостей диэлектрических потерь от температуры при частотах 10^4 — 10^6 Гц или непосредственно измеренными на частотах 10^{-3} — 10^{-4} Гц (см. рис. 5).

Практически на всех термограммах ЭТА при температурах выше температуры поляризации наблюдается максимум тока ТСД, обусловленный релаксацией объемных зарядов вследствие ионной подвижности (ρ -максимум). Этот максимум наблюдается, например, в случае ПЭТФ (при 120°C), поликарбоната (при 180°C). В некоторых полимерах, таких как полииамиды, этот максимум не обнаруживается, наблюдается лишь монотонное повышение тока ТСД, обусловленное пироэлектрическими явлениями. Величина ρ -максимума зависит от напряженности поля, времени поляризации, материала электродов.

Как видно из формулы (14), измерение диэлектрической релаксации с помощью электретно-термического анализа позволяет определять в полимере с $E=500$ кДж/моль и $\epsilon=3$ (при $E_\pi=100$ кВ/см, $T=293$ К, $b=1$ град/мин и чувствительности измерительного прибора 10^{-14} — 10^{-15} А) тангенс угла диэлектрических потерь, величина которого составляет 10^{-6} , что на два порядка превышает чувствительность обычных методов, применяемых для определения диэлектрических потерь в звуковом диапазоне частот. Кроме того, метод ЭТА имеет более высокую разрешающую способность; это объясняется более низкими частотами измерений.

Некоторые результаты, полученные ЭТА и диэлектрическими измерениями, сопоставлены в табл. 1. Приведенные данные получены при плотном (без зазора) контакте электродов с электретом; такие результаты полезны для исследования дипольной и молекулярной подвижности в полимерах, однако в реальных условиях эксплуатации электретов почти всегда есть зазор между хотя бы одной заряженной поверхностью и противоэлектродом. Если определять токи ТСД в этих условиях, то характеристики получаются несколько иными [23]. В частности, ток ТСД, связанный с ρ -максимумом часто имеет обратный знак вследствие разряжения заряда, образованного инжектированными носителями. При бесконтактных измерениях часто определяют не ток ТСД, а разность потенциалов V . Температурная зависимость V электрета является характеристикой работоспособности электрета, ток ТСД (при измерениях при наличии зазора) пропорционален производной по времени от $V(T)$: $i(T) \sim dV(T)/dt$ [23].

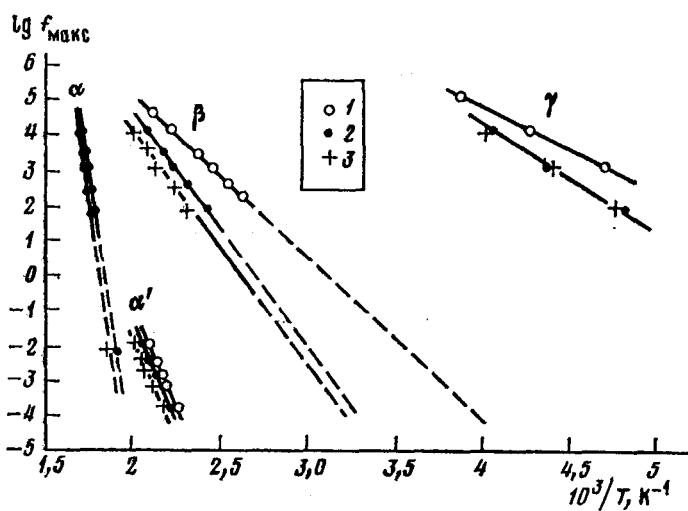


Рис. 5. Зависимость логарифма частоты максимума диэлектрических потерь от обратной абсолютной температуры для полимидов (1 — полипиромеллитимид, 2 — ДФО, 3 — БЗФ) (экспериментальные точки при $f_{peak} \approx 10^{-4}$ Гц приведены по данным ЭТА)

В случае, если электреты получают не термополяризацией, а зарядением в коронном разряде или при облучении образца пучком электронов, то при термодеполяризации определяют параметры ловушек, в которые захватываются инжектированные носители [54, 55]. При этом следует учитывать, что эти ловушки часто освобождаются при «размораживании» подвижности соответствующих элементов структуры, поэтому большинство пиков тока ТСД приходится на те же температуры, что тока ТСД термоэлектретов. Кроме того, за счет инжектированных зарядов в электрете имеется электрическое поле, в котором по мере нагревания образца происходит ориентация диполей, и при измерении тока ТСД наблюдаются не токи деполяризации, а токи поляризации. Согласно формуле (4), если $P_0 = 0$, то поляризация в поле инжектированного заряда пропорциональна $(\epsilon_{ct} - \epsilon_\infty)/\epsilon_{ct}$. Соответствующие эксперименты [23] на ПЭТФ показывают, что на термограмме кореноэлектрета наблюдается два максимума — α и ρ , отношение их площадей равно как раз соотношению $\Delta\epsilon/\epsilon_{ct} = 0,10—0,12$.

Авторы многих работ [19, 55] не выделяют отдельно максимумы тока, обусловленные поляризацией электрета в поле инжектированного заряда, а формально объясняют их выходом носителей зарядов из ловушек, что, очевидно, ошибочно. На ошибочность таких представлений указывают, в частности, и авторы работы [43], где специально подробно

ТАБЛИЦА 1

Электретные и диэлектрические параметры ряда полимеров

Полимер	Диэлектрические измерения				Электретно-термический анализ			Ссылки
	T_{\max}^* , °C	$\Delta\vartheta$	E_0 , кДж/моль	λ	T_{\max}^* , °C	$\Delta\vartheta$	W , кДж/моль	
Дипольно-сегментальная релаксация								
ПК аморфный	175	0,62	586	0,40	147	0,84	197	[11]
ПК крист. (40%)	182	0,28	510	0,26	163	0,44	151	[11]
ПЭТФ крист.	115	0,59	377	0,21	84	0,39	79	[31]
ПБТФ крист.	67	1,45	356	0,12	45	1,0	64	[37]
Полисульфон	203	0,59	870	0,35	215	0,55	388	[11]
ПИ БЗФ	303	0,63	502	0,47	268	1,78	408	[1, с. 193]
Дипольно-групповая релаксация								
ПК аморфный	-60	0,19	54	0,17	-118	0,17	8 (10)	[11]
ПК крист. (40%)	-65	0,19	54	0,17	-113	0,17	18 (10)	[11]
ПБТФ крист.	-56	0,34	67	0,17	-118	0,34	5 (11)	[37]
ПЭТФ крист.	-40	0,5	63	0,20	-110	0,3	8 (13)	[31]
ПИ БЗФ	185	0,27	125	0,14	40	0,22	16	[1, с. 193]

Примечание: T_{\max} при диэлектрических измерениях — температура максимума σ'' при 1 кГц; значения W , приведенные в скобках, рассчитаны по уравнению (11), остальные рассчитаны по (10); ПБТФ — полибутилентерефталат, ПИ — полимид.

исследованы инжекционные и поляризационные токи в поливинилфториде.

Проведенные в последнее время исследования [24] показали, что ρ -максимум расположен часто не при температуре, при которой $\tau_m = \tau_{\max}$, а при температуре, соответствующей «размораживанию» подвижности носителей зарядов на границах кристаллитов — α_c -релаксации. В полихлортифтотилене, как и в поливинилиденфториде, эта температура составляет $\sim 130^\circ\text{C}$. Релаксация α_c обычно плохо идентифицируется диэлектрическими измерениями (на звуковых частотах), но хорошо определяется динамическими механическими измерениями [56], что подтверждено нами на полизтилентерефталате, поликарбонате и поливинилиденфториде.

Зависимости величины зарядов от напряженности поля E_n показали, что для α -максимума наблюдается прямая пропорциональность между значениями P и E_n , как это и должно быть при дипольной поляризации, а для ρ -максимума наблюдается линейная зависимость между $\lg \sigma_{\text{эфф}}$ и $E_n^{1/2}$, что характерно для инжектированного заряда.

Можно предполагать, что инжектированные электроды захватываются в основном на границах раздела фаз — аморфной и кристаллической, при этом окружающие их диполи ориентируются, что приводит к частичному изменению структуры полимера. Таким образом, глубина ловушки будет определяться суммой энергий, необходимых для конформационных изменений всех окружающих участков макромолекул, на которых такие конформационные изменения произошли при инжекции носителей заряда. При нагревании электрета до температуры α_c -релаксации ловушки освобождаются вследствие «размораживания» подвижности носителей заряда на границах кристаллитов.

2. Изменения структуры полимеров в результате воздействия электрического поля

Поляризация полярных полимеров приводит к некоторому изменению их свойств и структуры. Так, изменяются механические свойства полимеров [57]. Предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э.}}$ (предел текучести) поликарбоната возрастает на $\sim 20\%$ в термоэлектретах по сравнению с неполяризованным полимером. Повышение $\sigma_{\text{в.э.}}$ с увеличением времени поляризации и напряженности поляризующего поля, как и уменьшения

$\sigma_{\text{в.в.}}$, при хранении, происходят симбатно с ростом или падением остаточной поляризации P_0 , которая определяется путем интегрирования тока ТСД. При этом соблюдается зависимость

$$\sigma_{\text{в.в.}} = \sigma_0 + CP_0$$

где σ_0 — предел вынужденной эластичности исходного полимера, C — константа, характерная для данного материала (для поликарбоната $C = 8,82 \cdot 10^{10}$ Н/Кл, для полизилентерефталата $C = 1,09 \cdot 10^{10}$ Н/Кл, [57], для поливинилфторида $C = 1,24 \cdot 10^7$ Н/Кл). Коэффициент C имеет размерность коэффициента электрострикции, он характеризует эффективность воздействия остаточной поляризации на механические свойства полимера. Малая величина C для поливинилфторида обусловлена неустойчивостью P_0 при комнатной температуре, при которой проводили определение $\sigma_{\text{в.в.}}$.

В поликарбонатных электретах снижается скорость звука и несколько возрастает плотность. Эти изменения свойств полимера объясняются образованием упорядоченных более плотных областей, между которыми остаются менее упорядоченные и менее плотные участки. Такие же изменения структуры происходят при длительной термообработке полимеров при температуре вблизи T_c [58]; электрическое поле ускоряет этот процесс упорядочения. Изменяются и теплофизические свойства полимера. Дифференциальная сканирующая калориметрия обнаруживает резкое увеличение высоты максимума теплоемкости на термограммах электретов вблизи T_c по сравнению с неполяризованным материалом. Так, в поливинилхлориде энталпия ΔH возрастает в 1,5 раза; тепловой эффект обусловлен, очевидно, разрушением остаточной поляризации [50].

Механическая деформация полярных полимеров приводит к образованию механоэлектретов [1, 59—63]; величина зарядов механоэлектретов растет с повышением степени деформации. Механоэлектреты обладают сильными пьезоэлектрическими свойствами [62], большими, чем термоэлектреты из тех же полимеров [63]. Ориентация макромолекул при деформации приводит к преимущественной ориентации диполей — полярных групп перпендикулярно плоскости деформации. Повышение предела вынужденной эластичности и механической прочности образцов полимеров при поляризации [57] по существу являются эффектами, обратными образованию механоэлектретов.

В кристаллических полимерах — поливинилиденфториде, полиамиде-11, наблюдаются изменения структуры кристаллитов под действием поляризующего поля. В поливинилиденфториде происходит перестройка кристаллической α -формы в β -форму [64], что обусловлено вращением диполей (групп CF_2) вокруг оси цепи макромолекулы. Теоретический анализ [65] показывает, что такая перестройка протекает легче, если вращение всех групп CF_2 в цепи происходит одновременно; при этом достигается минимум суммарной свободной энергии. Зависимость поляризации P от напряженности поля E при медленном изменении E (с частотами 10^{-4} — 10^{-6} Гц) имеет типично релаксационный характер; наблюдается петля гистерезиса, как у сегнетоэлектриков. Имеются сведения о подобных свойствах электретов из поли-3,3-бис-хлорметилоксетана (пентапласт) [66], полиамида-11 [67], сополимеров винилиденфторида с трифтогтиленом [68, 69].

К сожалению, определение гистерезисных явлений на других полимерах не проводилось. Учитывая релаксационную природу молекулярной подвижности, можно полагать, что сегнетоэлектрические явления в той или иной мере присущи всем полярным полимерам.

Исследованы изменения структуры поликарилонитрила после поляризации методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [61]. Результаты исследований указывают на упорядочение сегментов и увеличение плотности упорядоченных областей, причем такие же изменения наблюдаются и при отжиге образца без воздействия электрического поля, но в меньшей степени. Авторы работы [61] указывают, что изменения структуры в поликарилонитриле имеют такой же характер, как в поликарбонате [57].

IV. ПЬЕЗО- И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Пьезоэлектричество в полимерных электретах

Пьезоэффект в электретах [70—81] обусловлен изменением поверхностной плотности зарядов при деформации полимеров [70]:

$$d_{33} = \frac{dP}{dF} - 2\eta \frac{\sigma_{\text{эфф}}}{E_{\text{упр}}} \quad (15)$$

где F — нагрузка, η — коэффициент Пуассона, $E_{\text{упр}}$ — модуль упругости, d_{33} — пьезомодуль полимерного плоского электрета при сжатии (ось поляризации совпадает с осью деформации «3»).

Эксперименты, проведенные на керамических электретах, показали, что второй член уравнения (15) слишком мал, чтобы объяснить величину пьезоэффекта. Однако в полимерных электретах модуль упругости невелик и, как оказалось, в «хемоэлектретах» из резин пьезоэффект целиком определяется именно второй компонентой [52, 71].

В дальнейших экспериментах на большом числе полимеров было показано [1, с. 145], что пьезоэффект в общем случае увеличивается с возрастанием полярности, а стабильность его растет с повышением жесткости макромолекулярных цепей. Теоретический анализ [10] показывает, что если диэлектрическая проницаемость не меняется с деформацией (т. е. коэффициент электрострикции мал), то пьезомодуль при растяжении d_{31} обусловлен исключительно изменением геометрической формы образца при деформации и равен

$$d_{31} = -(1-\eta) P_0 / E_{\text{упр}}$$

а при сжатии

$$d_{33} = -2\eta P_0 / E_{\text{упр}} \quad (16)$$

Эти соотношения полезны для оценки перспективности использования пьезоэлектрических свойств полимерных электретов. Зная $E_{\text{упр}}$ и значение P_0 , определяемое путем интегрирования тока ТСД или расчета по формуле (7), можно оценить величину пьезомодуля. Результаты расчетов и экспериментальных определений пьезомодуля d_{31} приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2
Пьезоэлектрические свойства полимерных электретов

Полимер	T_p , °C	E_p , кВ/см	t_p , ч	d_{31} , лКл/Н	d_{33} , пКл/Н	τ^* , сутки	Ссылки
ПК аморфный	145	300	2	0,10	0,10	254	[10, 67]
ПК крист. (40%)	145	200	3	0,44	0,10	10^3	[10]
ПА-11	—	—	—	0,5	—	10^3	[67]
ПА-12	160	60	2	0,11	0,2	2	[10]
ПА-6,6	160	60	2	0,11	0,3	—	[10]
ПВХ	80	250	2	1,7	1,7	$1,1 \cdot 10^5$	[10, 62]
ПАН	115	200	2	0,62	4,1	640	[62]
ПЭТФ аморфный	100	100	2	1,5	—	0,06	[10]
ПЭТФ крист.	120	200	3	0,01	—	—	[10]
ПВФ	83	220	2	2,2	4,0	500	[76]
ПВДФ α -форма	90	100	2	0,66	2,7	10^3	[76]
ПВДФ, β -форма (60% крист.)	80	600—1000	0,5	15—25	6,3—20	10^5	[76]
ПВДФ с добавками	—	—	—	—	—	—	—
ЦТС ** (21 об. %)	120	120	0,5	4,2	—	—	[83]
Поли-3,3(ди-хлорметилоксициклобутан) ***	120	250	1	30	—	—	[66]

* Время релаксации пьезомодуля d .

** Цирконат-титанат свинца.

*** Пентапласт, пентон.

Авторы работы [72] учитывали внутреннее поле по Онзагеру. Полагая, что диполи при формировании остаточной поляризации ориентируются в направлении поля, образуя средний угол θ относительно направления поляризующего поля, они получили для P_0 выражение:

$$P_0 = (\epsilon_\infty + 2) N \mu_0 \langle \cos \theta \rangle / 3 \quad (17)$$

подставив $d = d P_0 / d F$, получили:

$$d = -P_0 \frac{\epsilon_\infty}{3} \alpha \quad (18)$$

где α — объемная сжимаемость. Учитывая, что при сжатии $\alpha = -(1/V) (dV/dE) = 2\eta/E_{\text{упр}}$ и что для поливинилхлорида, для которого была показана справедливость формулы (18) [73], $\epsilon_\infty \sim 3$, получаем опять то же выражение (16) [10].

Соотношения (16), (17) пригодны для электретов с остаточной поляризацией, обусловленной ориентированными и «замороженными» диполями. Эксперименты показывают [74], что неполярные полимеры с инжектированным гомозарядом σ_p тоже обладают пьезоэффеktом, особенно при деформациях изгиба, правда величина пьезомодулей невелика.

Пьезоэффеkt в поливинилиденфториде настолько велик, что его обычно рассматривают отдельно. Поливинилиденфторид (ПВДФ) — полярный полимер, его особенностью, как и поливинилфторида, является низкая (ниже комнатной) температура стеклования. Поэтому в аморфной фазе полимер находится в нормальных условиях в высокоэластическом состоянии, термоэлектреты из него нестабильны. Инжектированные носители зарядов (гомозаряд) захватываются в ловушках на границах аморфной и кристаллической фаз и освобождаются только при «размораживании» подвижности макромолекул на поверхности кристаллитов (α_c -релаксация), что подтверждается данными динамических механических измерений [24]. Этот процесс в ПВДФ аналогичен такому же процессу в политетрафторэтилене — типичном электретном материале.

Можно полагать, что захваченные вблизи поверхности носители зарядов сохраняются весьма долго ($>10^6$ с) и создают сильное внутреннее поле, в котором ориентируются диполи [10]. При воздействии механической нагрузки на диэлектрики с ориентированными диполями будет возникать пьезоэффеkt, величина которого зависит от величины инжектированного заряда σ_p (которую можно измерить интегрированием тока ТСД в области α_c -релаксации), глубины инжекции l , толщины образца L , поляризуемости, определяемой $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{ст}} - \epsilon_\infty$. Пьезомодуль при растяжении d_{31} равен:

$$d_{31} = \frac{(1 - \eta)}{E_{\text{упр}}} \frac{\Delta\epsilon(\alpha)}{\epsilon_{\text{ст}}} \sigma_p \frac{l}{L + l}$$

Принимая $l = 1$ мкм, при $L = 20$ мкм, $\epsilon_{\text{ст}} = n_\lambda^2 + \Delta\epsilon(\alpha) = 2,2 + 6,2 = 8,4$ для неориентированной пленки ПВДФ (в менее полярной кристаллической σ -форме), $\sigma_p = 0,057$ Кл/м², $E_{\text{упр}} = 1,1 \cdot 10^9$ Па, получим $d_{31} = 1$ пКл/Н. После ориентации значение $\Delta\epsilon(\alpha)$ возрастает до 8—11, а σ_p — при повышении напряженности поляризующего поля до 450 кВ/см увеличивается до 1,48 Кл/м². В этом случае d_{31} возрастает до 22—30 пКл/Н, что соответствует максимальным значениям d_{31} , получаемым экспериментально.

Приведенная теоретическая модель, учитывающая роль инжектированного заряда, позволяет охватить все полимерные электреты в целом, она учитывает изменение структуры ПВДФ в электрическом поле только через изменение ϵ . Подобную точку зрения поддерживают и некоторые другие исследователи [67, 76, 77].

Однако в последнее время преобладает мнение [78—80], что пьезоэффеkt в ПВДФ и сополимерах винилиденфторида обусловлен в основном спонтанной поляризацией в кристаллитах β -формы, которая образуется из кристаллической α -формы при ориентационном вытягивании

образца или под действием очень сильных электрических полей ($\sim 10^8$ В/м).

Авторы работ [74, 81] учли роль диспергированных в аморфной матрице кристаллитов в полярной, спонтанно поляризованной β -форме, а также изменение диэлектрической проницаемости при деформации. В этом случае получается следующее выражение для пьезомодуля d в ПВДФ:

$$d = \frac{P_0}{E_{\text{упр}}} \left[\frac{\epsilon_{\text{кр}}}{2\epsilon + \epsilon_{\text{кр}}} \left(\frac{\kappa}{\epsilon} - \frac{\kappa_{\text{кр}}}{\epsilon_{\text{кр}}} h \right) + 2\eta \right] + v \left(\frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_{\text{кр}}} \right) h \quad (19)$$

где индекс «кр» относится к характеристикам полимера в кристаллической форме, v — объемная доля кристаллической фазы, $h = 5E_{\text{упр}} / [13E_{\text{упр}} + 2E_{\text{упр}}(\text{кр})]$, κ — коэффициент электрострикции, равный $E(d\epsilon / dF)$. Расчеты показали, что компонента d , обусловленная изменением формы образца и связанная с коэффициентом Пуассона в выражении (19), определяет $\sim 78\%$ пьезоэффекта [81]. Однако под P_0 авторы [81] понимают спонтанную поляризацию электрета в кристаллической β -форме, а не поляризацию в поле инжектированного заряда.

Таким образом, пьезоэффект в полимерных электретах может быть обусловлен изменением поверхностной плотности гомозаряда в результате деформации ($d\sigma_p/dF$), изменением плотности остаточной поляризации P_0 (dP_0/dF) и «истинным» пьезоэффектом спонтанно поляризованных частиц (в ПВДФ этими частицами являются поляризованные кристаллиты в β -фазе).

Эти спонтанно поляризованные частицы в общем случае могут и не быть частицами полимера, а могут быть внесены в него в виде порошков неорганических сегнетоэлектриков. В этом случае можно получить пьезополимерные композиционные материалы с высокими пьезоэлектрическими свойствами. Комбинируя содержание сегнетопорошка в полимере, подбирая полимеры с определенной полярностью и собственными пьезоэлектрическими свойствами, можно получить материалы с весьма высокими характеристиками [82—85]. Изготовление полимерных и композиционных пьезоэлементов несравненно проще изготовления керамических пьезоэлементов, а пьезочувствительность первых по приему ($g_{ss} = d_{33}/\epsilon\epsilon_0$) в 10—100 раз выше, чем у сегнетокерамических пьезоэлементов вследствие более низких значений ϵ .

2. Пироэлектричество в полимерных электретах

Пироэлектричество проявляется в результате изменения поляризации P или плотности инжектированных зарядов при изменении температуры.

Пироэффициент p , характеризующий изменение плотности заряда на диэлектрике при изменении температуры на один градус, прямо пропорционален P_0 и коэффициенту объемного термического расширения α [73]:

$$p = -\frac{\epsilon_\infty}{3} \alpha P_0$$

Пироэффект, обусловленный σ_p , обычно невелик. В случае полимеров, в которых содержится сегнетоэлектрическая компонента (поливинилиденфторид), пироэффект описывается формулой, применяемой для смесей сегнетоэлектриков с малополярным веществом [81]:

$$p = P_0 \left[\frac{\epsilon_{\text{кр}}}{2\epsilon + \epsilon_{\text{кр}}} \left(\frac{\lambda}{\epsilon} - \frac{\lambda_{\text{кр}}}{\epsilon_{\text{кр}}} \right) - \beta \right] + v \left(\frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_{\text{кр}}} \right) P \quad (20)$$

Здесь $\lambda = d\epsilon/dT$ — температурный коэффициент изменения диэлектрической проницаемости, β — коэффициент линейного термического расширения. Эксперименты показывают, что обусловленная изменением объема компонента p , связанная в выражении (20) с коэффициентом β , дает 50% вклада в величину пироэффекта в ПВДФ.

ТАБЛИЦА 3

Пироэлектрические свойства полимерных электретов

Полимер	E_p , кВ/см	T_p , °C	$10^{-5} \frac{p}{\text{Кл}/\text{м}^2\text{К}}$	Ссылки
ПВХ	320	90	0,11	[73]
ПАН	215	109	0,054	[73]
ПАН	—	—	3,9	[96]
ПВДФ, неориентированный, α -форма	300	100	2,4	[76]
ПВДФ, одноосно-ориентированный, β -форма	2200	20	2—20	[76]
ПВДФ, двухосно-ориентированный, β -форма	2200	20	2,7—8,0	[76]

Композиционные материалы на основе полимеров с добавками сегнетоэлектрических материалов позволяют получить большие значения пирокоэффициента p . Некоторые результаты исследований, проведенных в последнее время, представлены в табл. 3.

V. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Электреты находят применение: 1) как диэлектрики, являющиеся источником внешнего электрического поля, 2) как диэлектрики, обладающие внутренней поляризацией, 3) как пьезоэлектрики, 4) как пироэлектрики.

Как диэлектрики — источники внешнего электрического поля электреты широко применяются в фильтрах, для управления электронными пучками, в частности для их фокусировки, в электромеханических преобразователях — микрофонах, вибродатчиках. Наибольшее распространение получили электретные конденсаторные микрофоны, которые выпускаются в миллионах штук в год. Их применение значительно упрощает конструкцию, позволяет уменьшить размеры микрофонов до размеров ~ 5 мм при одновременном повышении их качества (так, линейность характеристик промышленно выпускаемых микрофонов сохраняется в диапазоне 50—16 000 Гц) [2, 86—88]. Изготавливают и специальные электретные микрофоны для исследования ультразвука и инфразвука [89]. Широкое распространение получили электретные волокнистые фильтры [90], выпускаемые за рубежом под названием «фильтрет» [91]. Эти фильтры дешевы, в несколько раз эффективнее ранее применяемых волокнистых фильтров, эффективны для защиты органов дыхания от производственной, радиоактивной пыли.

Приданье электретных свойств искусственным кровеносным сосудам и деталям искусственного сердца снижает тромбообразование [92].

Во втором своем качестве электреты могут применяться как своеобразные аккумуляторы. Нагревание электрета, например в аварийной ситуации, может дать ток ТСД, достаточный для питания радиопередатчика [1, с. 204].

Как пьезоэлектрики [93] полимерные электреты применяются в стереонаушниках, звукоснимателях [94], зажигалках, для изготовления вентиляторов. В настоящее время запатентовано более 40 различных примеров применения пьезоэлектрической полимерной пленки только из поливинилиденфторида [76]. Особый интерес представляет использование ее в гидроакустике, в системах переключения в волоконной оптике, для генерации фокусированных ультразвуковых сигналов, для предотвращения обрастания корпусов кораблей водорослями и моллюсками [95].

В качестве пироэлектриков перспективно применение полимерных электретов (например, на основе полиакрилонитрила) для прямого преобразования солнечной энергии в электрическую [96], для визуализации инфракрасного излучения (поливинилиденфторид) в различных пиродатчиках и других областях [76, 93].

В заключение следует отметить, что перспективы использования полимерных электретов весьма широки. С каждым годом обнаруживают новые возможности их использования в различных областях техники. В то же время следует отметить ограниченное количество полимерных электретных материалов, практически применяемых в настоящее время. Для использования в качестве источников электрического поля практически широко применяются: политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена с гексафтпропиленом, поликарбонат, полиметилметакрилат, начинают применяться полипропилен, полихлортрифторметилен, полиметилсиликсан. В качестве пьезоэлектриков используется поливинилиденфторид, поливинилхлорид и композиционные полимерные материалы, наполненные сегнетокерамикой (цирконат-титанат свинца).

Можно ожидать практического использования полимерных электретов как пироэлектриков, расширения круга полимеров, используемых в качестве источников электрического поля и пьезоэлектриков (полиамиды, полисульфон, сополимеры винилиденфторида [97]). Перспективно также дальнейшее развитие работ по обработке полимеров в электрических и магнитных полях для модификации их физико-механических свойств.

Исследования изменения структуры полимерных электретов под действием внешнего электрического поля пока только начинаются [98, 99].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1976.
2. Губкин А. Н. Электреты. М.: Наука, 1978.
3. Electrets./Ed. by M. M. Perlman. Princeton, Electrochem. Soc., 1973.
4. Губкин А. Н., Оглоблин В. А. В кн.: Электретный эффект и диэлектрическая релаксация. М.: Изд. МИЭМ, 1979, с. 150.
5. Mrazek J. Acta Technica CSAV, 1972, v. 4, p. 402.
6. Latour M. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 42.
7. Шаталов В. К., Лущекин Г. А. В кн.: Материалы V Всесоюзн. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Т. 1. Таллин: Изд. АН ЭССР, 1977, с. 139.
8. Asano J., Suzuki T. J. Appl. Phys., 1978, v. 44, p. 1378.
9. Шаталов В. К., Лущекин Г. А. В кн.: Материалы Всесоюзн. конф. «Физика диэлектриков и перспективы ее развития». Т. 2. Л.: Изд. ЛПИ, 1973, с. 156.
10. Лущекин Г. А., Джуманбаев Х. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 7.
11. Лущекин Г. А. Там же, 1979, № 2, с. 31.
12. Реддипи У. В кн.: Переходы и релаксационные процессы в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 138.
13. Электрические свойства полимеров/Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1977.
14. Шуваев В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 1058.
15. Taylor D. M., Lewis T. J. J. Phys., D: Appl. Phys., 1971, v. 4, p. 1346.
16. Файнштейн Е. Б., Лущекин Г. А., Игонин Л. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1677.
17. Fabish T. J. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 1247.
18. Корнфельд М. И. Физика тв. тела, 1975, т. 17, с. 1696.
19. Sessler G. M., West J. E., J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 922.
20. Борисова М. Э., Койков С. Н., Парибок В. А., Фомин В. А. Высокомолек. соед., 1975, т. 17Б, с. 488.
21. Сичкарь В. П., Вайсберг С. Э., Карпов В. А. Там же, 1971, т. 13Б, с. 679.
22. Cresswell B. A., Gribbon B. I., Kabayama M. A., Perlman M. M. Telesis, 1971, v. 2, № 1, p. 21.
23. Лущекин Г. А., Джабаров А. Г. Докл. VII Всесоюзн. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т. 1. Ташкент: Укитувчи, 1981, с. 31.
24. Лущекин Г. А., Джабаров А. Г. Тезисы докл. VIII Всесоюзн. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин: Изд. АН СССР, 1981, с. 44.
25. Фурсова К. С., Лущекин Г. А., Малкин А. Я., Войтешонок Л. И., Киселев А. П., Серенков В. И., Зезина Л. А., Игонин Л. А. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 2730.
26. Galderwood J. H. J. Phys., D: Appl. Phys., 1978, v. 11, p. 781.
27. Горюховатский Ю. А. Основы термодеполяризационного анализа. М.: Наука, 1981.
28. Вертопрахов В. Н., Сальман Е. Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, 1979.
29. Turnhout J. Topics Appl. Phys. (Electrets), 1980, v. 33, p. 114.
30. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
31. Лущекин Г. А., Войтешонок Л. И. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 429.

32. Лущейкин Г. А., Войтешонок Л. И. Там же, 1974, т. 16А, с. 1364.
33. Лущейкин Г. А., Смирнова О. В., Полевая М. К., Гладышев В. М., Сидорова Г. И. Там же, 1976, т. 18Б, с. 174.
34. Лущейкин Г. А., Войтешонок Л. И., Смирнова О. В., Болмосова В. Н., Владимирова Л. Л., Полевая М. К. Пласт. массы, 1977, № 10, с. 9.
35. Лущейкин Г. А., Шаталов В. К. Там же, 1973, № 2, с. 45.
36. Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam: Elsevier Publ., 1975.
37. Лущейкин Г. А., Колеров В. С., Полевая М. К. Пласт. массы, 1976, № 10, с. 65.
38. Лущейкин Г. А., Джуманбаев Х. Д., Барштейн Р. С. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 751.
39. Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. New York: Halsted Press, 1977.
40. Лущейкин Г. А., Грингут Б. А. Высокомолек. соед., 1972, т. 14Б, с. 53.
41. Лущейкин Г. А., Сурова В. В., Воробьев В. Д., Доброхотова М. Л., Емельянова Л. Н. Там же, 1975, т. 17Б, с. 159.
42. Лущейкин Г. А., Сурова В. В., Грингут Б. А., Емельянова Л. В., Доброхотова М. Л., Воробьев В. Д. Пласт. массы, 1972, № 8, с. 28.
43. McGhie A. R., McGibbon G., Shurplis A., Stanley E. J. Polymert, 1972, v. 13, p. 371.
44. Алексеев Е. Е., Лущейкин Г. А., Макарова Л. В., Войтешонок Л. И., Игонин Л. А. Деп. ВИНТИ № 21-36/78.
45. Лущейкин Г. А., Чернова А. Г., Джуманбаев Х. Д., Шмелкова В. В., Пинаева Н. К., Воробьев В. Д. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 153.
46. Лущейкин Г. А., Полевая-Мансфельд М. К. Пласт. массы, 1971, № 2, с. 34.
47. Sessler G. M. Topics Appl. Phys. (Electrets), 1980, v. 33, p. 4.
48. Файнштейн Е. Б., Лущейкин Г. А., Игонин Л. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 18А, с. 1677.
49. Файнштейн Е. Б., Игонин Л. А., Лущейкин Г. А. Там же, 1976, т. 18А, с. 580.
50. Лущейкин Г. А., Джуманбаев Х. Д. Деп. ЦНИИ «Электроника», № 4431/76.
51. Vanderschueren J., Ladang M., Heuschen J. M. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 973.
52. Гуль В. Е., Лущейкин Г. А., Фрикцион В. М. Кристаллография, 1962, т. 7, с. 797.
53. Kao K. J., Lewis T. J., Perlman M. M. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 8181.
54. Perlman M. M., Kao K. J., Bamji S. S. Ibid., 1979, v. 50, p. 3622.
55. Perlman M. M. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 892.
56. Гофман Дж., Вильямс Г., Пассаглиа Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. Сост. Р. Бойер (пер. с англ.). М.: Мир, 1968, с. 193.
57. Лущейкин Г. А., Гуль В. Е., Шаталов В. К., Цой Г. А., Кузнецова И. Г. Докл. АН ССР, 1975, т. 225, с. 801.
58. Colis A., Conde, Menson T. A. Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr., 1974, v. 15, p. 465.
59. Latour M. J. Electrostatics, 1976, v. 2, p. 41.
60. Stupp S. I., Carr S. H. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 4120.
61. Stupp S. I., Carr S. H. Colloid and Polymer Sci., 1979, v. 257, p. 913.
62. Cohen J., Edelman S. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 3072.
63. Cohen J., Edelman S. Ibid., 1971, v. 42, p. 893.
64. Davies G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C. Ibid., 1978, v. 49, p. 4998.
65. Broadhurst M. G., Davies G. T., McKinney J. E., Collins R. E. Ibid., 1978, v. 49, p. 4992.
66. Fujimori J., Izumi H. Яп. пат. 79-120900 (1979); С. А., 1979, v. 92, 53005.
67. Fukada E. Progress in Polymer Sci. (Japan), 1971, v. 2, p. 329.
68. Murayama N. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1976, v. 13, p. 929.
69. Koizumi N. Reports on Progress Polym. Phys. Japan, 1981, v. 24, p. 403.
70. Губкин А. Н., Сорокин В. С. Изв. АН ССР. Сер. физ., 1960, т. 24, с. 246.
71. Klaase P. T. A., Turnhout J. III Int. Conf. on Dielectric Materials Measurements Applications (Birmingham, 1979). London: IEE Conf. Publ., 1979, p. 411.
72. Broadhurst M. G., Davis G. T. Topics Appl. Phys. (Electrets), 1980, v. 33, p. 289.
73. Mopsik F. J., Broadhurst M. G. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 4204.
74. Haykawa R., Wada J. Adv. Polymer Sci., 1973, p. 1.
75. Лущейкин Г. А. В кн.: Ультразвук. М.: Советская энциклопедия, 1979, с. 377.
76. Sessler G. M. J. Acoust. Soc. Amer., 1981, v. 70, p. 1569.
77. Bloomfield P. E., Ferren R. A., Radice P. F., Stefanou H., Sprout O. S. Naval Res. Rev., 1978, v. 31, p. 1.
78. Kepler R. G., Anderson R. A. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 4918.
79. Takahashi N., Odajima A. Ferroelectrics, 1981, v. 32, p. 49.
80. Broadhurst M. G., Davis G. T. Ibid., 1981, v. 32, p. 177.
81. Wada J., Haykawa R. Ibid., 1981, v. 32, p. 115.
82. Клейн Р. З., Фрейденфельд Э. Ж. В сб.: Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. М.: МДНТП, 1978, с. 131.
83. Furukawa T., Ishida K., Fukada E. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 4904.
84. Лущейкин Г. А., Петров В. М. В кн.: Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М.: МДНТП, 1981, с. 8.
85. Newham R. E., Shinner D. P., Klicker K. A., Bhalla A. S., Hadiman B., Guiraja T. R. Ferroelectrics, 1980, v. 27, p. 49.
86. Murphy P. V., Fraim F. W. In: Electrets/Ed. by M. M. Perlman. Princeton: Electrochem. Soc., 1973, p. 603.
87. Горбунова Е. К., Козлова А. И., Сейсян Е. Л., Таиров В. Н. Акустич. ж., 1975, т. 20, с. 377.
88. Sessler G. M., West J. E. XVII Int. Congress on Acoustics. Budapest, 1971, p. 413.

89. Watson A. R. J. Eng. Soc., 1973, v. 21, p. 719.
90. Wada Y., Perlman M. M., Kokado H. Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications. Amsterdam: Elsevier, 1979.
91. Turnhout J., Albers J. H. M., Hoeneveld W. J., Adamse J. W. C., Rossen L. M. Papers V Conf. on Electrostatics Phenomena (Oxford, 1979) Bristol — London: Inst. Phys., 1979.
82. Ефашкин Г. В., Чепурев А. К. В кн.: Электретный эффект и электрическая релаксация, вып. 1. М.: Изд. МИЭМ, 1979, с. 226.
93. Marcus M. A. Ferroelectrics, 1982, v. 70, p. 1569.
94. Tamura M. J. Audio Eng. Soc., 1975, v. 23, p. 21.
95. Latour M., Murphy P. Ferroelectrics, 1981, v. 32, p. 33.
96. Лиховидов В. С., Голованов В. В., Банников А. В. Высокомолек. соед., 1978, т. 20A, с. 71.
97. Furukawa T., Johnson G. E., Bair H. E., Tajitsu Y., Chiba A., Fukada E. Ferroelectrics, 1981, v. 32, p. 61.
98. Стадник А. Д., Мирошниченко Ф. Д. В кн.: Сборник трудов Киевского гос. пед. ин-та им. М. Горького. Киев, 1976, с. 141.
99. Стадник А. Д., Мирошниченко Ф. Д. Деп. ВИНИТИ № 3655/76.

Научно-исследовательский институт
пластмасс, Москва

Технический редактор Е. А. Проценко

Сдано в набор 03.06.83 Подписано к печати 26.07.83 Т-10488 Формат бумаги 70×108^{1/16}.
 Высокая печать Усл. печ. л. 16,1 Усл. кр.-отт. 39,2 тыс. Уч.-изд. л. 18,4 Бум. л. 5^{3/4}
 Тираж 2408 экз. Зак. 4591

Издательство «Наука», 103717, ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
 2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 10