

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ПОЛЕ ПОВЕРХНОСТНОГО КОРОННОГО РАЗРЯДА БАРЬЕРНОГО ТИПА

© 2023 г. И. А. Бакулин^а, С. И. Кузнецов^а,
А. С. Панин^{а,*}, Е. Ю. Тарасова^а

^аСамарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН
Россия, 443011, Самара, ул. Ново-Садовая, 221

*e-mail: anton@fian.smr.ru

Поступила в редакцию 19.07.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Описано устройство для поляризации полимерных пленок в электрическом поле поверхностного коронного разряда барьерного типа, рассмотрены особенности его работы. Продемонстрирована возможность получения равномерного распределения потенциала осажденных на поверхности полимера зарядов. С использованием метода рентгенофазового анализа показано, что предложенный способ поляризации позволяет создавать электрическое поле на поверхности композиционной пленки поливинилиденфторид + ЦТС-керамика, напряженность которого достаточна для инициирования фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в полимере.

DOI: 10.31857/S0032816223020039, EDN: PXMUDG

ВВЕДЕНИЕ

Поляризация диэлектриков – переориентация диполей во внешнем электрическом поле – применяется для придания сегнетоэлектрическим материалам пьезо- и пироэлектрических свойств. Наиболее сложные и в то же время интересные и практически важные сегнетоэлектрические материалы – это полимерные [1] и композиционные пленки с наполнителями из керамики [2, 3]. Помимо переориентации доменов в полярных диэлектриках, сильные электрические поля влияют и на ряд свойств полимерных пленок: механическую прочность и модуль Юнга [4], теплопроводность [5], нелинейно-оптические свойства [6], а также инициируют фазовые превращения в полиморфных полимерах [7]. Поэтому разработка устройств для поляризации полимерных и керамополимерных композиционных пленок актуальна как для изготовления пиро- и пьезоматериалов, так и в качестве научного инструмента для изучения полимеров.

Существует два основных способа поляризации – контактный и обработка в плазме коронного разряда. При контактном способе электроды наносятся на обе стороны полимерной пленки, и на них подается высокое напряжение [8]. Достоинством способа является относительная простота реализации, недостатком – высокая вероятность пробоя, при котором происходит нарушение контакта металлического электрода с

полимерной пленкой, а иногда и разрушение материала. Кроме того, при контактном способе весьма вероятна неравномерность поляризации по толщине, при которой поляризация со стороны положительно заряженного электрода гораздо сильнее, чем со стороны отрицательно заряженного [9].

Более перспективными являются устройства поляризации диэлектрических пленок в поле коронного разряда барьерного типа с возможностью относительного перемещения [10–12]. Коронный разряд позволяет создавать поля, близкие к предельным. И даже при наступлении пробоя дефект из-за высокого поверхностного сопротивления полимера локализован в малом объеме и зачастую не влияет на эксплуатационные свойства поляризованной пленки. При нежелательности даже малых дефектов на поверхность можно нанести защитное покрытие, которое удаляется после поляризации [6].

Недостатки поляризации в плазме обусловлены спецификой коронного разряда – асимметрией электродов в виде острий или проволок и, как следствие, высокой неоднородностью электрического поля. Неоднородность поля приводит к неоднородности свойств поляризуемой пленки и повышает вероятность пробоя. Для выравнивания поля применяют, например, дополнительный электрод в виде сетки [13], что увеличивает зазор между катодом и анодом и требует прило-

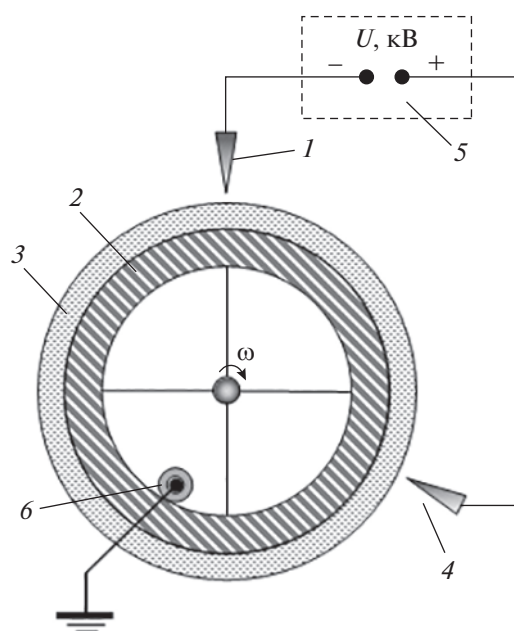


Рис. 1. Схема устройства для поляризации полимерных пленок. 1 – коротрон; 2 – экран; 3 – полимерная пленка; 4 – токосъемный электрод; 5 – высоковольтный источник постоянного тока; б – заземление роликового типа.

жения очень высокого напряжения для создания требуемой напряженности.

В настоящей работе представлено техническое устройство, позволяющее создать максимально равномерное электрическое поле высокой напряженности для поляризации полимерных и композиционных керамополимерных пленок, в том числе большой площади.

ОПИСАНИЕ УСТРОЙСТВА. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

Работа устройства основана на процессе поляризации полимерной пленки в электрическом поле поверхностного коронного разряда барьерного типа. Принципиальная схема устройства показана на рис. 1, его внешний вид – на рис. 2.

Источником эмиссии коронного разряда выступает протяженный электрод ножевого типа (коротрон), который установлен с минимальным зазором над поверхностью вращающегося цилиндрического электрода (экран). Коротрон установлен параллельно оси вращения электрода, электрод заземлен. Поляризуемая полимерная пленка крепится на поверхности экрана. Она является диэлектрическим барьером на пути протекания коронного разряда относительно экрана. На некотором расстоянии от коротрона, по направлению вращения экрана, аналогичным образом устанавливается второй электрод ножевого типа, который находится под нулевым потенциа-

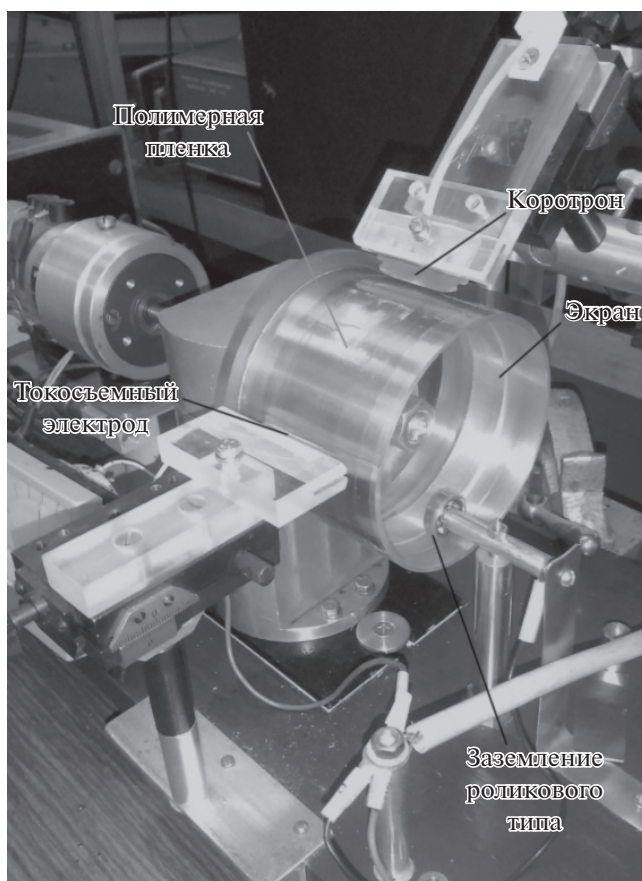


Рис. 2. Фотография устройства для поляризации полимерной пленки.

лом и выполняет функцию токосъемного электрода (ТЭ). Коротрон и ТЭ подключены к высоковольтному источнику постоянного тока, обеспечивающему протекание коронного разряда. Вращение экрана с пленкой может осуществляться, например, установкой цилиндрического электрода на вал электродвигателя с регулируемой скоростью вращения через изолирующую втулку. Заземление экрана выполнено с помощью роликового контакта на внутренней поверхности цилиндра. Осевая протяженность экрана и, соответственно, возможная ширина поляризуемой пленки определяются только техническими возможностями при исполнении ротора. Для равномерной поляризации пленки необходимо, чтобы длины линейных участков коротрона и ТЭ были не меньше ширины обрабатываемой пленки.

Физический принцип процесса поляризации пленки заключается в следующем. На коротрон подается высоковольтный потенциал, поляризуемая пленка может быть как отрицательной, так и положительной. В промежутке между коротроном и экраном создается электростатическое поле с высоким значением напряженности (~ 100 кВ/см, например, $U = 10$ кВ, зазор $h = 1$ мм).

При вхождении в зону с высокой напряженностью поля в пленке возникает наведенная поляризация как за счет смещения связанных зарядов, так и за счет диполей сегнетоэлектрика. Например, при отрицательном потенциале коротрона на поверхности пленки формируется положительный поверхностный заряд. Коронный разряд сопровождается эмиссией электронов, при захвате которых атомами воздушной среды формируется облако отрицательных ионов. Ионы вследствие кулоновского взаимодействия осаждаются и удерживаются на поверхности пленки вплоть до прохождения области минимального зазора с токосъемным электродом (рис. 3). Таким образом, за счет пространственного разнесения коронирующего электрода и электрода с нулевым потенциалом формируется заряженная поверхность с равномерным распределением зарядов, что способствует повышению эффективности процесса поляризации.

Управление условиями поляризации происходит путем варьирования следующих параметров: потенциала коротрона, величины зазора между электродами и поверхностью пленки, протяженности разрядной поверхности в направлении коротрон–ТЭ, а также скорости перемещения пленки относительно электродов. При этом схема устройства с цилиндрической симметрией обеспечивает режим циклической обработки, что позволяет осуществить дополнительную стабилизацию формируемых характеристик материала пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе определялось распределение осажденных зарядов на поверхности диэлектрика в поперечном (относительно вектора перемещения) направлении на различном расстоянии от коротрона, вплоть до ТЭ. Для изучения профиля распределения зарядов использовалась полиимидная пленка. Пленка толщиной 160 мкм размещалась на поверхности заземленного электрода-экрана, выполненного в виде ротора с радиусом 50 мм и шириной 90 мм. Диапазон скоростей вращения ω находился в интервале от 0 до 6000 оборотов/мин. Протяженности линейных участков профилей коротрона и токосъемного электрода составляли 23 и 63 мм соответственно. Величина зазора между электродами и поверхностью диэлектрика изменялась от 0.5 до 2.0 мм. Расстояние между коротроном и ТЭ по дуге образующей равнялось 100 мм. Потенциал коротрона варьировался в интервале от -8 до -12 кВ.

Измерения поверхностного потенциала осуществлялись методом пошагового сканирования приповерхностной области в поперечном направлении посредством кратковременного под-

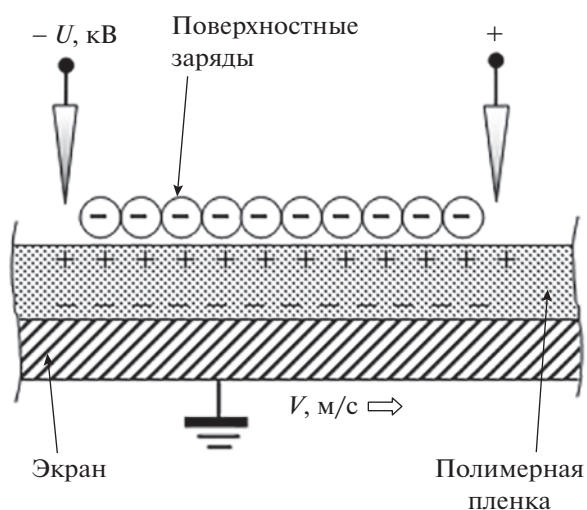


Рис. 3. Схема поляризации полимерной пленки в поле поверхностного коронного разряда.

ключения тонкого зонда в изолирующей оболочке к киловольтметру С50, имеющему низкую собственную емкость. Далее зонд смещался по направлению вращения, и цикл измерений повторялся. В каждой точке проводилось пять замеров, погрешность измерений составила 2.5%. На рис. 4 представлен результат измерений при потенциале на коротроне $\varphi = -8$ кВ с зазором относительно диэлектрического слоя 1.5 мм. Скорость вращения составляла 3000 оборотов/мин.

Согласно полученным графикам, распределение зарядов по поверхности диэлектрика равномерное в пределах линейного участка коронирующего электрода и на всей сформированной разрядной поверхности. Измерения также показали, что непосредственно у поверхности диэлектрика потенциал зарядов возрастает примерно на 20%. Следует отметить возможность осуществления режима работы, при котором поверхностные заряды частично сохраняются после прохождения токосъемного электрода. В результате напряженность электрического поля в слое полимера тоже частично сохраняется, препятствуя развитию релаксационных процессов до момента очередного прохождения коронирующего электрода.

На втором этапе экспериментов проводилась поляризация композиционной керамополимерной пленки состава ПВДФ:ЦТС = 2:1 по массе, толщиной 75 мкм и пористостью примерно 40%. Пленка изготовлена методом лазерного спекания [14, 15]. Для спекания использовалось излучение непрерывного CO_2 -лазера с мощностью излучения 25 Вт, диаметром пучка 6 мм при скорости сканирования 10 м/мин.

Поляризуемая пленка крепилась поверх полиимидной пленки. Поляризация проводилась при

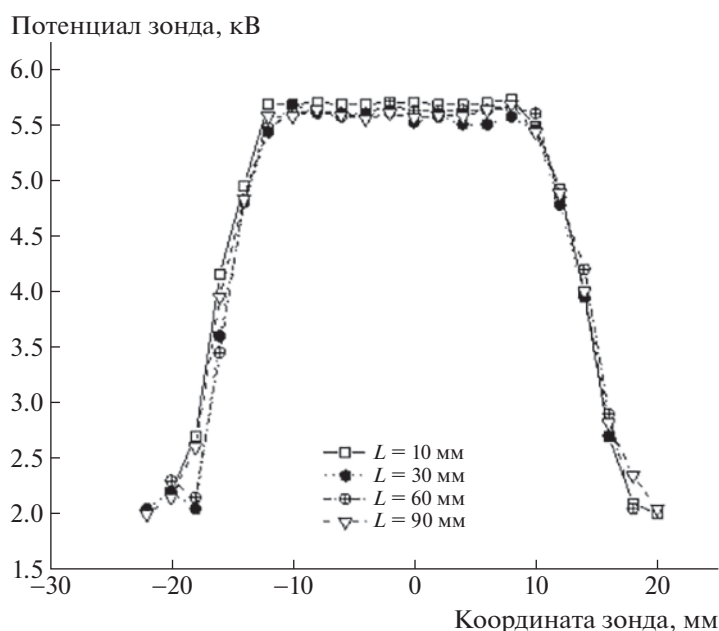


Рис. 4. Профиль потенциала поверхностных зарядов на высоте 1 мм при различных расстояниях L от коротрона.

отрицательном потенциале на коротроне и повышенной температуре. Нагрев осуществлялся потоком горячего воздуха. Температура измерялась промышленным пирометром НТ-819. Поляризация проводилась в следующем режиме: напряжение $U = 9.6\text{--}9.8$ кВ с увеличением до $10.2\text{--}10.4$ кВ; $\omega = 590$ оборотов/мин; подъем температуры в течение 20 мин с 84°C до 98°C (с контролем температуры поверхности пленки каждые 5 мин), затем охлаждение до 57°C в течение 20 мин (с контролем температуры поверхности пленки также каждые 5 мин). Общее время поляризации, таким образом, составило $t_{\text{общ}} = 20$ мин + 20 мин.

Процесс поляризации композиционной пленки, состоящей из двух пьезоактивных материалов — полимера ПВДФ и керамики ЦТС, состоит в переориентации доменов в обоих сегнетоэлектриках, а также в инициировании фазового перехода в ПВДФ. ПВДФ, полиморфный полимер, существует в пяти кристаллических фазах (α , β , γ , δ , ϵ), наиболее распространенными из которых являются α и β [16]. Полярная β -фаза имеет планарную ТТТТ зигзагообразную конформацию молекул и орторомбическую симметрию кристаллов $Cm2m$. неполярная α -фаза имеет цепную TGТG конформацию молекул и моноклинную симметрию кристаллов $P2_1/c$. Как правило, ПВДФ после термообработки имеет неполярную α -фазу или, в лучшем случае, смесь фаз $\alpha + \beta$. Поэтому для получения высоких пиро- и пьезоэлектрических свойств необходимо использовать поле высокой напряженности, вызывающее фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$.

Фазовый состав исследуемой пленки до и после поляризации определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Дифрактограммы пленок до и после поляризации приведены на рис. 5.

До поляризации полимер содержит смесь α - и β -фаз, которые фиксируются и после поляризации. Однако, как следует из РФА, после поляризации интенсивность линий α -фазы заметно снижается, а линий β -фазы возрастает. Известно, что поляризация не влияет на степень кристалличности ПВДФ [4], поэтому компьютерными методами можно разделить накладывающиеся широкие дифракционные линии и оценить изменение интенсивности самых сильных линий по отношению к интенсивности линии ЦТС-керамики. В результате компьютерной обработки получаем соотношение линий до поляризации, равное $I_\alpha/I_{\text{цтс}} = 0.53$, $I_\beta/I_{\text{цтс}} = 0.34$, и после поляризации — $I_\alpha/I_{\text{цтс}} = 0.42$, $I_\beta/I_{\text{цтс}} = 0.84$. Весьма вероятно, что с помощью предложенного устройства можно провести полное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение при других параметрах поляризации, прежде всего, за счет увеличения температуры нагрева пленки.

Нужно отметить, что пленки, синтезированные методом лазерного спекания, имеют высокую пористость (до 60%), что усложняет процесс их поляризации известными методами. Проведенные эксперименты показали перспективность предлагаемой методики для поляризации высокопористых пленок.

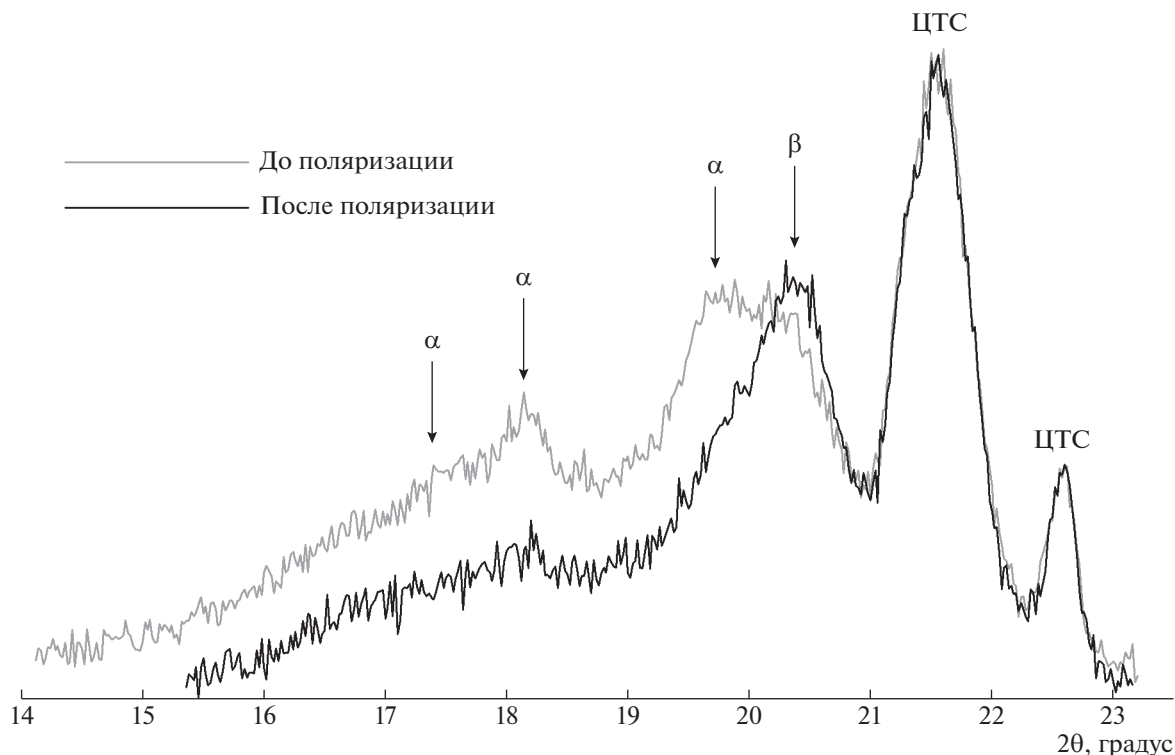


Рис. 5. Фрагмент дифрактограмм образцов композитных пленок до и после поляризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная схема устройства поляризации полимерных пленок продемонстрировала свою эффективность. Показано, что на поверхности пленки на ширине, соответствующей рабочей части коронирующего электрода, формируется равномерное распределение поверхностных зарядов, которое сохраняется на протяжении всего пути до прохождения токосъемного электрода. Это позволяет поддерживать необходимую для поляризации напряженность электрического поля в слое полимера на существенной по площади поверхности пленки.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что устройство позволяет проводить поляризацию пленок на основе полимера ПВДФ, в том числе высокопористых, не прибегая к сверхвысоким значениям электрических параметров.

Возможность изменения параметров устройства позволяет подобрать необходимые условия для поляризации широкого спектра полимерных материалов.

Устройство является простым в эксплуатации и может быть использовано как в исследовательских целях, так и в технологических процессах. Доступно техническое исполнение для поляризации пленок с большой площадью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ameduri B.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 12. P. 6632. <https://doi.org/10.1021/cr800187m>
2. *Wenjing J., Hua Deng, Cong Guo, Chengxiao Sun, Xuan Guo, Feng Chen, Qiang Fu* // Composites Part A. 2019. V. 118. P. 336. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.01.011>
3. *Peng Han, Shengli Pang, Jingbo Fan, Xiangqian Shen, Tiezheng Pan* // Sensors and Actuators A. 2013. V. 204. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.10.011>
4. *Sencadas V., Lanceros-Méndez S., Mano J.F.* // Thermochimica Acta. 2004. V. 424. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.06.006>
5. *Shichen Deng, Jiale Yuan, Yuli Lin, Xiaoxiang Yu, Dengke Ma, Yuwen Huang, Rencai Ji, Guangzu Zhang, Nuo Yang* // Nano Energy. 2021. V. 82. P. 105749 (7). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105749>
6. *Hill R.A., Knoesen A., Mortazavi Corona M.A.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. Iss. 14. P. 1733. <https://doi.org/10.1063/1.112899>
7. *Davis G.T., McKinney J.E., Broadhurst M.G., Roth S.C.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 10. P. 4998. <https://doi.org/10.1063/1.324446>
8. *Von Seggern Heinz, Tsuey T. Wang* // Patent US 4512941. Apr. 23, 1985.
9. *Ohwaki J., Yamazaki H., Kitayama T.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 11. P. 6856. <https://doi.org/10.1063/1.328678>

10. *Бойцов В.Г., Тазенков Б.А., Скугарев А.С., Перепелица Л.А.* А.с. № 1102395 СССР. // Оpubл. 23.03.1987. Бюл. № 11.
11. *Бударина Л.А., Шевцова С.А., Габайдуллин М.Р., Дебердеев Р.Я., Якункин М.М.* Патент РФ 2066890 // Оpubл. 20.09.1996.
12. *Zhong F., Kitchens J.C., Fennel L.E., Buchan N.I.* Patent US 2018/0198055. Publ. Jul.12, 2018.
13. *Giacometti J.A., Oliveira O.N.* // IEEE Transactions on Electrical Insulation. 1992. V. 27. № 5. P. 924. <https://doi.org/10.1109/14.256470>
14. *Тарасова Е.Ю., Журавлева И.И., Бакулин И.А., Кузнецов С.И., Панин А.С.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 23. С. 15. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.23.51777.18913>
15. *Ибрагимова А.И., Журавлева И.И., Кузнецов С.И., Панин А.С., Тарасова Е.Ю.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2019. Т. 46. № 4. С. 14. <https://doi.org/10.3103/S1068335619040031>
16. *Zhaoliang Cui, Naser Tavajohi Hassankiadeh, Yongbing Zhuang, Enrico Drioli, Young Moo Lee* // Progress in Polymer Science. 2015. V. 51. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.007>