## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИХЛОРИДОМ ФОСФОРА

Исследована стабилизация электретного заряда в пленках полиэтилена, модифицированного парами PCL<sub>3</sub>. Измерения были выполнены как методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (электретная методика), так и методом диэлектрической спектроскопии. Обнаружено, что в результате обработки полиэтилена происходит формирование функциональных групп, снижающих молекулярную подвижность.

**Ключевые слова:** электреты, релаксация, модификация поверхности, диэлектрическая спектроскопия.

A. Rychkov, R. Castro, A. Kuznetsov, Y. Stepanov, S. Trifonov

## DIELECTRIC AND ELECTRET PROPERTIES OF POLYETHYLENE MODIFIED BY PHOSPHORUS TRICHLORIDE

The electret charge stabilization in polyethylene films modified by the PCL<sub>3</sub> vapors has been investigated. Measurements were made using both the thermally-stimulated surface potential relaxation method (electret techniques) and the dielectric spectroscopy method. It has been found that the treatment of polyethylene results in the formation of functional groups leading to the decrease of molecular mobility.

**Keywords:** electrets, relaxation, surface modification, dielectric spectroscopy.

Как известно [1; 2; 6; 7; 13; 15; 17; 18], многие функциональные свойства полимерных материалов существенно зависят от химического состава, строения и надмолекулярной организации на поверхности, а значит, могут быть изменены за счет модифицирующих воздействий. Среди многообразия способов модифицирования поверхности особое место занимает способ газофазной модификации, основанный на принципах метода молекулярного наслаивания [5] и относящийся к классу химических нанотехнологий. Сущность этого метода состоит в реализации в условиях максимального удаления от равновесия химических реакций между подводимыми извне газообразными реагентами-модификаторами и функциональными группами на поверхности полимера. В результате в

некоторые поверхностные макромолекулы встраиваются низкомолекулярные наноразмерные группировки, модифицирующие не только состав, но также строение и структуру поверхности полимера.

С недавних пор технологические возможности метода молекулярного наслаивания стали активно использоваться для разработки новых полимерных электретных материалов. Так методом газофазной модификации пленок политетрафторэтилена, а также пленок и волокнитов из полиэтилена высокого давления парами трихлорида фосфора были получены электретные материалы во много раз превосходящие по величине и стабильности гомозаряда свои немодифицированные аналоги [8–12].

Исследования показывают, что обнаруженный эффект связан со сформированными на поверхности наноструктурами вида

$$\begin{array}{ccc} \cdots - CH_2 - CH - CH_2 - \cdots; & \cdots - CH_2 - CH - CH_2 - \cdots \\ P & O & O \\ Cl \ Cl & P \\ & Cl \ Cl \end{array}$$

Данные наноструктуры, а точнее, их агрегаты (с характерным размером ~80–200 нм) рассматриваются как структурно-химические дефекты, ответственные за появление в спектре локализованных состояний новой группы ловушек, способных эффективно удерживать электретный гомозаряд.

Кроме того, очевидно, что наличие в цепочках неполярных макромолекул достаточно массивных наноразмерных группировок, обладающих, к тому же, дипольным моментом, должно отразиться и на релаксационных процессах, связанных с молекулярной подвижностью. Здесь имеется в виду не только релаксация электретного состояния, но также и диэлектрическая релаксация.

Однако до сих пор диэлектрические свойства электретных материалов на основе неполярных полиолефинов с фосфорсодержащими наноструктурами на поверхности изучены не были. В данной работе предпринята попытка восполнить этот пробел применительно к пленкам полиэтилена высокого давления, модифицированным парами трихлорида фосфора.

В качестве исходного материала для исследования были использованы отечественные пленки полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15803—020, выпускаемые по ГОСТ 16337—77. Модификацию поверхности этих пленок осуществляли парами PCl<sub>3</sub> в потоке осущенного газа-носителя (воздух). Для этого использовался реактор проточного типа, подробно описанный в работе [11]. Синтез фосфорсодержащих наноструктур на поверхности пленок ПЭВД проводили при температуре 50 °C в течение 10 мин. О протекании реакций на модифицируемой поверхности судили по выделению HCl на выходе из реактора.

Результаты химико-аналитических исследований показали, что в выбранных условиях синтеза суммарная концентрация фосфора в модифицированном ПЭВД составляет 0,2–0,3 мас%. Кроме того, модифицированные пленки были изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Бы-

ло установлено, что концентрация фосфора на поверхности модифицированных пленок составляет 3.5 ат.%\*.

Известно [6; 16], что глубина анализируемого слоя в методе РФЭС составляет величину порядка 10 нм. Поэтому из сопоставления данных РФЭС с результатами химико-аналитических исследований следует, что модификации в основном подвергаются тонкие приповерхностные слои пленок ПЭВД.

Для проведения измерений диэлектрических свойств модифицированных и немодифицированных пленок ПЭВД были изготовлены конденсаторные структуры Al-ПЭВД-Al диаметром 20 мм и номинальной толщиной полимерного слоя 120 мкм. Электроды были выполнены из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм. Формовку таких структур осуществляли методом термической посадки [7] при температуре 130 °C и давлении 0,3 МПа в течение 60 с с последующим охлаждением до комнатной температуры за время около 2 мин. Полученные образцы имели достаточно надежный адгезионный контакт между полимером и электродами.

Образцы для электретных измерений изготавливались аналогичным образом. Отличие состояло лишь в том, что они имели только один электрод и представляли собой планарные структуры вида ПЭВД-Al.

Электретное состояние в структурах ПЭВД-АІ формировали путем зарядки образцов в отрицательном коронном разряде при комнатной температуре в течение 30 с на установке с управляемым сетчатым электродом [7]. Зарядное устройство позволяло получить короноэлектреты с высокой степенью планарной однородности распределения гомозаряда на поверхности образца. При этом образцы могли быть заряжены до одинакового заранее заданного значения начального поверхностного потенциала  $V_0$ . В наших экспериментах  $V_0$ = -1800В, что соответствует начальному значению эффективной поверхностной плотности гомозаряда изучаемых электретов, равному  $2,9\cdot10^{-4}$  Кл/м<sup>2</sup>.

Электретные свойства структур ПЭВД-А1 исследовали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) [4; 7; 14] в режиме линейного нагрева образцов с постоянной скоростью 5,9 К/мин. Измерения поверхностного потенциала производили бесконтактным способом. Для этого использовался метод динамического конденсатора, в котором емкость между измерительным электродом и заряженной поверхностью электрета модулировали при помощи вращающегося диска с отверстиями [7]. Эксперименты выполнялись при помощи измерительного комплекса [3], обеспечивающего автоматическое управление нагревом образца, а также вывод измеряемых параметров (поверхностный потенциал и температура) на персональный компьютер.

Измерения диэлектрических параметров (є и tg $\delta$ ) структур Al-ПЭВД-Al были выполнены в частотном диапазоне  $10^{-2}$ – $2\cdot10^5$  Гц и в интервале температур от –100 до +120 °C при помощи спектрометра «Concept-41» фирмы Novocontrol Tecnologies. Установка состоит из частотного анализатора импеданса, измерительной ячейки, системы автоматического сбора данных с компьютерным интерфейсом. Измерительное напряжение, подаваемое на образец, составляло 1B, точность стабилизации температуры  $\pm 0.3$  °C.

\_

<sup>\*</sup> Авторы благодарны ведущему научному сотруднику Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, канд. физ-мат. наук М. Ю. Яблокову за помощь в проведении этих измерений.

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты исследования термостимулированной релаксации поверхностного потенциала электретных структур ПЭВД-АІ. Хорошо видно, что обработка поверхности ПЭВД парами трихлорида фосфора приводит к значительному увеличению термостабильности электретного состояния. В немодифицированных образцах релаксация гомозаряда начинается уже при температуре 30 °C и заканчивается в районе 85-100 °C. При этом максимальная скорость спада потенциала  $(dV/dT)_{max}$  приходится на температуру  $T_{m1} = 57$  °C.

В образцах ПЭВД-Al с фосфорсодержащими наноструктурами релаксация гомозаряда развивается в другой, более высокотемпературной области, а значение температуры максимума скорости спада потенциала  $T_{m2} = 112$  °C, что несколько превосходит температуру плавления кристаллитов в ПЭВД (105–110 °C). Полностью релаксация гомозаряда в электретных структурах с модифицированным слоем ПЭВД завершается лишь при температурах 165–170 °C.

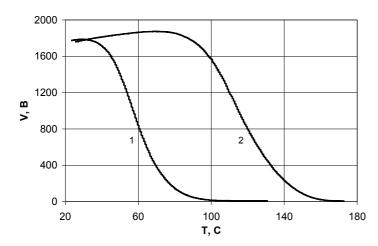
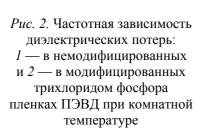


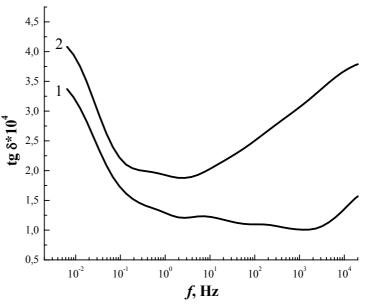
Рис. 1. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала электретных структур ПЭВД-АІ: 1— с немодифицированным полимерным слоем; 2— с полимерным слоем, модифицированным трихлоридом фосфора

Как уже говорилось, отмеченные особенности в феноменологическом плане можно объяснить захватом электретного гомозаряда на энергетически глубокие ловушки, связанные с наноразмерными фосфорсодержащими группировками на поверхности модифицированного ПЭВД. Однако в любом случае термическая активация носителей заряда с ловушек и их участие в релаксации электретного состояния должны определяться характером молекулярной подвижности [1; 4; 13; 15; 17].

В немодифицированном ПЭВД температура стеклования аморфной фазы  $T_c = -60\,^{\circ}\text{C}$ . Поэтому в интервале температур релаксации гомозаряда сегментальная подвижность значительна и вполне может обеспечить достаточные флуктуации свободного объема для транспорта ионов через слой ПЭВД, определяя тем самым механизм разрядки электретной структуры ПЭВД-А1. Тогда резкое замедление релаксации электретного заряда в случае структур ПЭВД-А1 с модифицированной полимерной пленкой может быть следствием снижения интенсивности сегментальной подвижности на модифицированной поверхности. Действительно, хорошо известен [1; 13] эффект увеличения температуры стеклования при введении в полимерную цепь массивных функциональных групп. Поэтому представляло интерес изучить пленки ПЭВД с фосфорсодержащими наноструктурами методом диэлектрической спектроскопии.

На рис. 2 приведена частотная зависимость фактора диэлектрических потерь для структур Al-ПЭВД-Al с модифицированным и немодифицированным полимерным слоем, зарегистрированная при комнатной температуре. В целом эти зависимости имеют вид, типичный для неполярных полимеров, а именно — низкие значения  $tg\delta$  во всем исследуемом диапазоне с некоторым ростом при продвижении как в сторону инфранизких частот, так и в сторону высоких (> $10^3$   $\Gamma$ ц) частот.



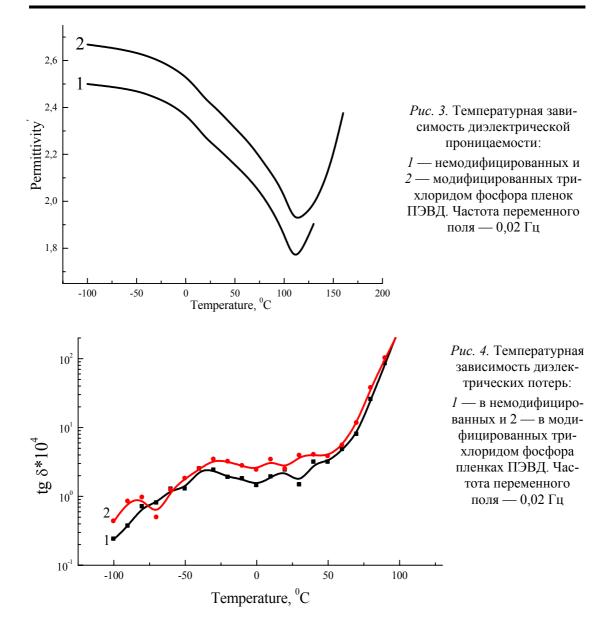


В первом случае такие потери обычно связывают с процессами электропереноса (например, с миграционной поляризацией Максвелл—Вагнеровского типа [4; 13]), а во втором — с дипольно-групповыми потерями, возникающими благодаря полярным примесям [1; 4; 13]. Такие примеси, как известно [13], всегда присутствуют в неполярных полимерах. Как видно из рис. 2, при всех частотах  $tg\delta$  у модифицированного полимера незначительно выше, чем у немодифицированного. Это и понятно, поскольку, как уже отмечалось, модификация затрагивает достаточно тонкие приповерхностные слои ПЭВД.

Диэлектрическая проницаемость исследованных образцов от частоты практически не зависит. Температурные зависимости  $\varepsilon$  при частоте 0,02 Гц приведены на рис. 3. Видно, что диэлектрическая проницаемость с повышением температуры уменьшается. Такое поведение свойственно неполярным полиолефинам и объясняется [13] уменьшением плотности этих полимеров при нагревании. Ярко выраженный минимум на зависимостях  $\varepsilon$  от  $\tau$  приходится на температуру плавления кристаллитов.

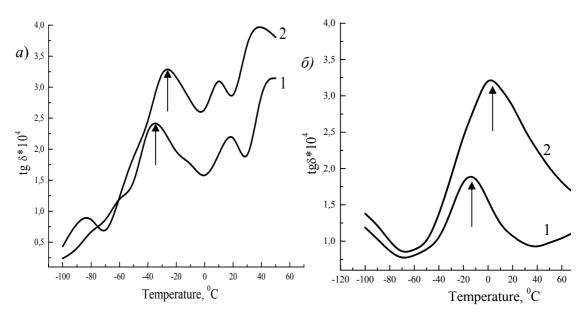
На температурной зависимости  $tg\delta$  (рис. 4) как для модифицированных, так и для немодифицированных пленок ПЭВД, в окрестности температуры плавления наблюдается резкий рост диэлектрических потерь который, как правило, связывают с увеличением проводимости полимера [1; 4; 13; 17].

На рис. 5, a и рис. 5,  $\delta$  представлены низкотемпературные ветви зависимости tg $\delta$  от T, полученные на частотах 0,02  $\Gamma$ ц и 1000  $\Gamma$ ц соответственно. Данный температурный интервал особенно интересен, поскольку включает область



стеклования в ПЭВД. Максимумы, выделенные при помощи стрелок на рис. 5, по нашему мнению, как раз и отвечают процессу размораживания сегментальной подвижности в изучаемых пленках. Они смещены от Tc = -60 °C вправо по шкале температур тем больше, чем выше частота измерений, как это и должно быть при динамических методах исследования релаксационных переходов [1; 13]. Интенсивность этих максимумов для образцов, содержащих в цепочках поверхностных макромолекул полярные фрагменты, выше, что также вполне ожидаемо. И, наконец, температуры максимумов на зависимостях  $tg\delta$  от tg для модифицированных пленок ПЭВД смещены вправо по шкале температур по отношению к таким же зависимостям для немодифицированных пленок.

Последний факт представляется весьма существенным, поскольку подтверждает выдвинутую гипотезу о заторможенности сегментальной подвижности в поверхностных слоях ПЭВД, модифицированных трихлоридом фосфора. В качестве возможных механизмов такого снижения подвижности можно ука-



*Рис.* 5. Температурная зависимость диэлектрических потерь: I — в немодифицированных и 2 — в модифицированных трихлоридом фосфора пленках ПЭВД. Частота переменного поля —  $0.02~\Gamma$ ц (a) и  $1000~\Gamma$ ц (a)

зать увеличение межмолекулярного взаимодействия и рост стерических затруднений для кооперативных движений, вызванные привитыми к цепи фосфорсодержащими наноструктурами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Бартенев Г. М., Френкель С. Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
- 2. *Катаев В. М., Попов В. А., Сажин Б. И.* Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1975. Т. 1. 448 с.
- 3. Корсаков П. А., Кузнецов А. Е., Лучников П. А., Рычков А. А. Установка для исследования релаксации заряда пленочных диэлектриков // Мат-лы Междунар. научн. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» «INTERMATIC—2007». М.: МИРЭА, 2007. Ч. 1. С. 246—250.
  - 4. *Лущейкин Г. А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
- 5. *Малыгин А. А.* Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
- 6. *Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С.* Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 192 с.
- 7. Pычков A. A., Eойцов B.  $\Gamma$ . Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб.: Изд-во РГПУ им. A. U. Герцена, 2000. 250 с.
- 8. Pычков A. A.,  $\Gamma$ ороховатский IO. A., Pычков I. A., Kузнецов A. E. Электретные материалы на основе неполярных полимеров с поверхностными фосфорсодержащими наноструктурами // Перспективные материалы. 2006. № 2. C. 19–25.
- 9. *Рычков А. А., Малыгин А. А., Трифонов С. А., Рычков Д. А.* Влияние химического модифицирования поверхности политетрафторэтилена на его электретные свойства // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 2. С. 280–284.
- 10. Рычков А. А., Рычков Д. А., Дергачев В. Ф. Транспорт гомозаряда в неполярных полимерах с газофазно-модифицированной поверхностью // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2008. № 9 (48). С. 75–82.

- 11. *Рычков А. А.*, *Рычков Д. А.*, *Трифонов С. А.* Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2004. № 4 (8). С. 122–134.
- 12. Рычков А. А., Трифонов С. А., Кузнецов А. Е., Соснов Е. А., Рычков Д. А., Малыгин А. А. Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена высокого давления на его электретные свойства // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 463–467.
- 13. *Сажин Б. И., Лобанов А. М., Романовская О. С. и др.* Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977. 192 с.
  - 14. *Сесслер* Г. Основы физики электретов // Электреты. М.: Мир, 1983. C. 25–104.
- 15. Тютнев А. П., Саенко В. С. Пожидаев Е. Д., Костюю В. С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005. 453 с.
- 16. *Dilks A*. X-ray photoelectron spectroscopy for the investigation of polymeric materials // Elektron. Spectrosc. Theory Thech. Appl. London. Vol. 4. 1981. P. 277–359.
- 17. *Kiess H., Rehwald W.* Electric conduction in amorphous polymers // Colloid and Polymer Sci. 1980. P. 241–251.
- 18. Kressman R., Sessler G. M., Gunter P. Space-Charge Electrets // Electrets / Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 1–40.

## **REFERENCES**

- 1. Bartenev G. M., Frenkel' S. Ja. Fizika polimerov. L.: Himija, 1990. 432 s.
- 2. Kataev V. M., Popov V. A., Sazhin B. I. Spravochnik po plasticheskim massam. M.: Himija, 1975. T. 1. 448 s.
- 3. Korsakov P. A., Kuznecov A. E., Luchnikov P. A., Rychkov A. A. Ustanovka dlja issledovanija relaksacii zarjada plenochnyh dijelektrikov // Mat-ly Mezhdunar. nauchn. konf. «Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroenija» «Intermatic–2007». M.: Mirjea, 2007. Ch. 1. S. 246–250.
  - 4. Luschejkin G. A. Polimernye elektrety. M.: Himija, 1984. 184 s.
- 5. *Malygin A. A.* Tehnologija molekuljarnogo naslaivanija i nekotorye oblasti ee primenenija // Zhurnal prikladnoj himii. 1996. T. 69. № 10. S. 1585–1593.
- 6. Povstugar V. I., Kodolov V. I., Mihajlova S. S. Stroenie i svojstva poverhnosti polimernyh materialov. M.: Himija, 1988. 192 s.
- 7. Rychkov A. A., Bojcov V. G. Elektretnyj effekt v strukturah polimer—metall: Monografija. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gercena, 2000. 250 s.
- 8. Rychkov A. A., Gorohovatskij Ju. A., Rychkov D. A., Kuznecov A. E. Elektretnye materialy na osnove nepoljarnyh polimerov s poverhnostnymi fosforsoderzhaschimi nanostrukturami // Perspektivnye materialy. 2006. № 2. S. 19–25.
- 9. Rychkov A. A., Malygin A. A., Trifonov S. A., Rychkov D. A. Vlijanie himicheskogo modificirovanija poverhnosti politetraftorjetilena na ego jelektretnye svojstva // Zhurnal prikladnoj himii. 2004. T. 77. Vyp. 2. S. 280–284.
- 10. *Rychkov A. A., Rychkov D. A., Dergachev V. F.* Transport gomozarjada v nepoljarnyh polimerah s gazofazno-modificirovannoj poverhnost'ju // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Estestvennye i tochnye nauki: Nauchnyj zhurnal. SPb., 2008. № 9 (48). S. 75–82.
- 11. *Rychkov A. A., Rychkov D. A., Trifonov S. A.* Stabil'nost' elektretnogo sostojanija v polimerah s modificirovannoj poverhnost'ju // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Estestvennye i tochnye nauki: Nauchnyj zhurnal. SPb., 2004. № 4 (8). S. 122–134.
- 12. Rychkov A. A., Trifonov S. A., Kuznecov A. E., Sosnov E. A., Rychkov D. A., Malygin A. A. Vlijanie himicheskogo modificirovanija poverhnosti polijetilena vysokogo davlenija na ego elektretnye svojstva // Zhurnal prikladnoj himii. 2007. T. 80. Vyp. 3. S. 463–467.
- 13. Sazhin B. I., Lobanov A. M., Romanovskaja O. S. i dr. Elektricheskie svojstva polimerov. L.: Himija, 1977. 192 s.
  - 14. Sessler G. Osnovy fiziki elektretov // Elektrety. M.: Mir, 1983. S. 25–104.
- 15. *Tjutnev A. P., Saenko V. S. Pozhidaev E. D., Kostjukov N. S.* Dielektricheskie svojstva polimerov v poljah ionizirujuschih izluchenij. M.: Nauka, 2005. 453 s.

16. *Dilks A*. X-ray photoelectron spectroscopy for the investigation of polymeric materials // Elektron. Spectrosc. Theory thech. Appl. London. Vol. 4. 1981. P. 277–359.

17. *Kiess H., Rehwald W.* Electric conduction in amorphous polymers // Colloid and Poly-

tion. Vol. 2. Laplacian press. California, 1999. P. 1–40.

mer Sci. 1980. P. 241–251.

18. Kressman R., Sessler G. M., Gunter P. Space-charge electrets // Electrets / Third edi-