

СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В ПОЛИМЕРАХ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

*(Работа выполнена при частичной поддержке
Комитета по науке и высшей школе С.-Петербурга.
Грант № РД04-1.2-46)*

Рассматривается проблема управления стабильностью электретного состояния в полимерах. Показано, что одним из перспективных направлений решения этой проблемы является применение воздействий, модифицирующих поверхность полимерной пленки. При анализе таких воздействий особое внимание уделено рассмотрению процессов формирования элементсодержащих наноструктур, встраиваемых в поверхность полимера по технологии, основанной на принципах метода молекулярного наслаивания.

В последние годы отмечается динамичный рост использования полимерных электретов в современных наукоемких устройствах и технологиях [1–15]. Причем спектр применения уникальных свойств полимерных электретов постоянно расширяется — от уже хорошо известных технических приложений, таких как электретные, пьезо- и пирозлектрические преобразователи, до инновационных разработок в области нелинейной оптики и молекулярной биологии. Важным фактором для успешного практического использования полимеров как электретных материалов является стабильность формируемого в них электретного состояния. В первую очередь, конечно, имеется в виду временная стабильность, в качестве критерия которой иногда используют параметр τ (время жизни электрета) — время, за которое эффективная поверхностная плотность заряда электрета уменьшается в e раз. Для полимеров с ярко выраженными электретными свойствами типичные значения параметра τ при нормальных условиях составляют значения от нескольких суток до десятков лет [1, 6].

Наряду со стабильностью во времени термостабильность является важнейшей комплексной характеристикой электретов. Данная характеристика, во-первых, определяет номинальные температурные условия эксплуатации электретных материалов, а во-вторых, указывает максимальные температуры, до которых допускается их кратковременный нагрев без существенного спада электретного заряда.

В технологиях производства полимерных электретов разработке способов увеличения термостабильности всегда уделялось особое внимание [1, 3, 6]. Однако в последнее время эта задача приобрела еще большую актуальность. Дело в том, что для развития целого ряда новых перспективных технических приложений электретов [2, 4, 5, 15] фактор термостабильности становится определяющим. При разработке способов повышения термостабильности поли-

мерных электретов используются два взаимодополняющих подхода. Первый состоит в поиске и синтезе новых электретных материалов, способных конкурировать по стабильности со структурами на основе неполярных фторполимеров [16–19], которые, как известно [5], на сегодняшний день обладают наиболее высокими электретными характеристиками. В основе второго подхода лежит идея о возможности управления электретными свойствами фторполимеров при помощи воздействий, модифицирующих их поверхность [3, 5, 20–27].

Действительно, для неполярных фторполимеров, как известно [1, 2, 5, 28–31], характерна крайне низкая подвижность носителей заряда. При этом их равновесная концентрация столь мала по сравнению с концентрацией инжектированных зарядов, что решающую роль в релаксации электретного состояния начинают играть поверхностные ловушки. Природа этих центров захвата связана со структурными и нестехиометрическими дефектами, локализованными в тонком (~0,1 мкм) поверхностном слое пленки [5, 26, 27]. Поэтому неудивительно, что физико-химические воздействия, модифицирующие поверхность неполярных фторполимеров, приводят к существенному изменению энергетического спектра ловушек, удерживающих электретный заряд. При этом наиболее сильно эффект модификации энергетического спектра поверхностных ловушек проявляется при гидратации поверхности.

В данной работе мы сконцентрируем внимание на рассмотрении процессов, происходящих при модификации поверхности фторполимеров различными методами и на анализе влияния этих процессов на термостабильность электретного состояния.

1. Модификация поверхности и электретные свойства политетрафторэтилена

Для экспрессной оценки термостабильности электретов наиболее широко используется метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) [1, 5, 6]. По этому методу бесконтактным способом измеряется поверхностный потенциал электрета (V) в процессе его нагрева с заданной постоянной скоростью. В результате регистрируется кривая $V(T)$, несущая исчерпывающую информацию о термостабильности электрета.

На рис. 1 приведены кривые ТСРПП короноэлектретов из одноосно ориентированной пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Ф4. Видно, что данный полимер проявляет резкую асимметрию в термостабильности положительных (кривая 1) и отрицательных (кривая 2) гомозарядов, свойственную всем неполярным фторполимерам [1–3, 5, 20, 22, 32]. Однако на практике столь высокую термостабильность отрицательного гомозаряда в полной мере использовать не удастся. Причина состоит в том, что адгезионная прочность контакта пленки Ф4 с металлами крайне низка [5, 33] и слой металлизации быстро отслаивается от пленки. Поэтому в условиях массового производства электретные структуры Ф4-металл не нашли применения.

Проблема адгезионной прочности металлизации с ПТФЭ была решена путем модификации поверхности последнего при обработке в тлеющем разряде [33–35]. Таким образом, на основе пленок марки Ф4 были получены пленки Ф4ЭА, образующие надежный контакт с металлизацией (например, при напылении слоя алюминия).

Данные, представленные на рис. 1 (кривая 3 и 4), характеризуют термостабильность этих пленок. Видно, что по сравнению с пленками Ф4 термостабильность положительного гомозаряда пленок Ф4ЭА изменяется незначительно. Однако модифицирующее воздействие тлеющего разряда приводит к заметному снижению термостабильности отрицательного гомозаряда.

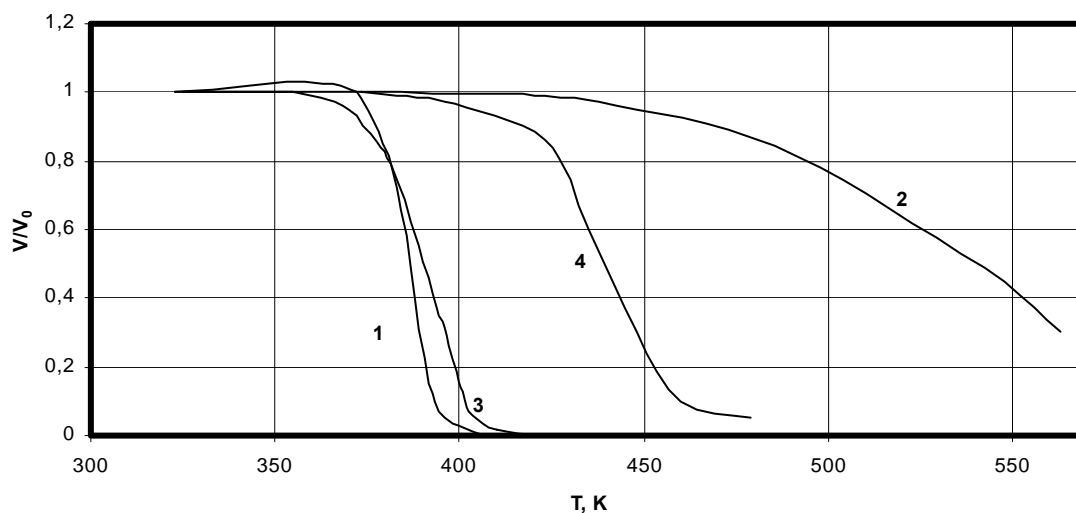


Рис. 1. ТСРПП короноэлектретов: кривые 1, 2 — из пленок Ф4, кривые 3, 4 — из пленок Ф4ЭА. Кривые 1, 3 — $V_0 = +500$ В; кривые 2, 4 — $V_0 = -500$ В

Известно [33, 34, 36, 37], что при воздействии тлеющего разряда на фторполимеры происходит эрозия и деструкция поверхностного слоя пленки, а также развиваются окислительные процессы. Для определения химического состава поверхности пленок Ф4 и Ф4ЭА использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [33, 38]. РФЭ-спектры были получены на ESCA-спектрометре РНИ-5400. Фотоэлектроны, выбитые с поверхности, попадали в анализатор при угле 45° и, следовательно [38], глубина анализируемого слоя составляла величину порядка 10 нм.

Атомная концентрация детектируемых элементов определялась по отношению площадей соответствующих пиков в спектре (с учетом факторов чувствительности Вагнера [33]) с погрешностью не более одного процента.

Для анализа состава поверхности были записаны РФЭ-спектры высокого разрешения. Типичные результаты для образцов из пленки Ф4 представлены на рис. 2. На основании этих данных определена следующая атомная концентрация химических элементов на поверхности: F = 66%, C = 34%. Отношение F/C=1,94 показывает некоторое отклонение от стехиометрии, обусловленное недостатком атомов фтора в поверхностном слое образцов. Обычно подобные дефекты связывают [1, 6, 33, 34, 37] с поверхностными фрагментами цепей, имеющими двойные связи типа $-CF_2-CF=CF-CF_2-$, а также радикалами $-CF_2-CF^*-CF_2-$.

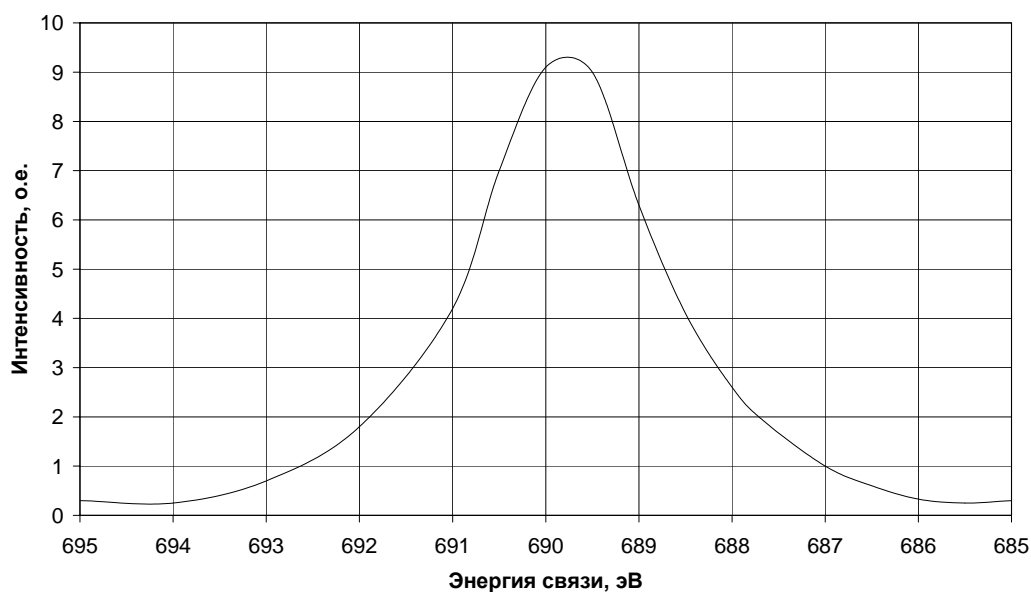
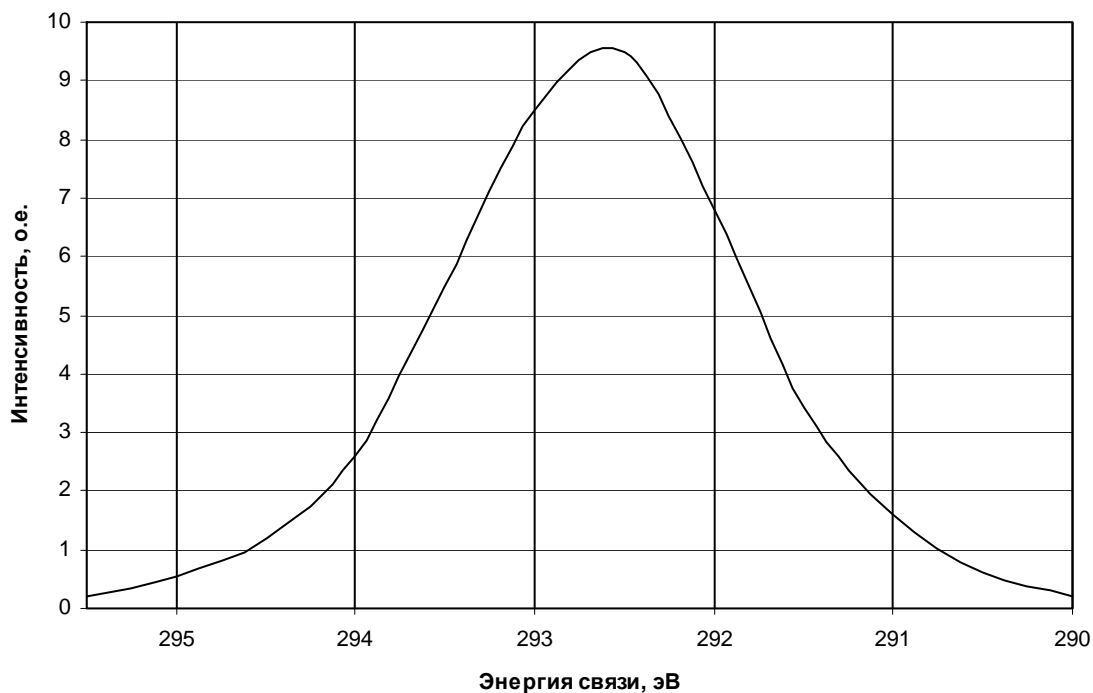


Рис. 2. РФЭ-спектры линий: *a* — углерода, *б* — фтора для поверхности пленок Ф4

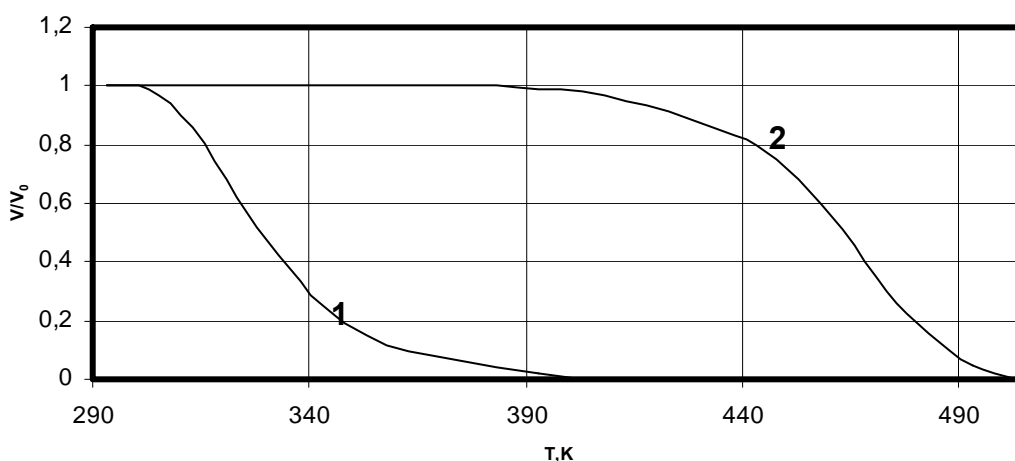
В $C1s$ сигнале можно выделить три компонента с максимумами при энергиях связи 293,7 эВ, 292,5 эВ, и 291,6 эВ, отвечающих [33, 38], соответственно, $-CF_3$, $-CF_2$, и $-CF$ группам макромолекулы. Причем доля выделенных пиков в общем $C1s$ сигнале составляет соответственно 13%, 74%, 13%, свидетельствуя о значительной дефектности поверхности. Однако по сравнению с пленками Ф4 поверхность пленок Ф4ЭА оказывается еще более дефектной. В данном случае в РФЭ-спектре кроме линий углерода и фтора (форма которых существенно усложняется) появляется еще и $O1s$ -сигнал. При этом поверхность имеет следующий состав: F = 65%, C = 33%, O = 2%. Таким образом, из

приведенных данных следует, что в согласии с развиваемыми представлениями воздействия, модифицирующие поверхность ПТФЭ, приводят к существенным изменениям его электретных свойств.

2. Стабильность положительного гомозаряда во фторполимерах с модифицированной поверхностью

Как уже отмечалось, в технологическом плане наибольшие проблемы возникают в связи с низкой термостабильностью положительного гомозаряда. Так, в пленках сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)] марки Ф4МБ2, заряженных в положительной короне, кривая ТСРПП (рис. 3) приходится даже на более низкотемпературную область, чем у электретов из ПТФЭ (рис. 1, кривые 1 и 3). Вместе с тем было показано [5], что термостабильность положительного гомозаряда может быть существенно увеличена за счет обработки поверхности фторполимеров полярными жидкостями. Например, из рис. 3 (кривая 2) видно, что после пяти часов обработки поверхности пленки Ф4МБ2 водой кривая ТСРПП смещается в область более высоких температур.

Рис. 3. ТСРПП электретов из пленок Ф4МБ2, заряженных в положительной короне: 1 — исходный образец; 2 — образец с поверхностью, обработанной в воде в течение 5 ч



Обнаруженный эффект объясняется модификацией поверхности при обработке. Действительно, из данных РФЭС следует, что поверхность пленки Ф4МБ2 до обработки имела состав ($F = 68\%$, $C = 32\%$) с небольшим отклонением от стехиометрии в сторону избытка фтора. Однако в результате обработки (см. таблицу) происходит дефторирование поверхности и образование связей углерода с водородом, кислородом и ОН-группами.

Учитывая химическую инертность фторполимеров, можно предположить, что в реакциях окисления и замещения при модификации в первую очередь участвуют фрагменты макромолекул, принадлежащие физическим дефектам на поверхности. Вследствие обработки поверхности в тлеющем разряде концентрация таких дефектов особенно высока у пленок Ф4ЭА. Поэтому и реакционная способность поверхности пленок Ф4ЭА должна быть более высокой по сравнению с пленками Ф4МБ2. Действительно, как видно из рис. 4, термо-

стабильность положительного гомозаряда пленок Ф4ЭА резко возрастает (кривая 2) уже после 10 с обработки поверхности водой.

Данные РФЭС по составу модифицированной поверхности пленки Ф4МБ2 после пятичасовой обработки в воде

Область спектра	Номер пика	Энергия связи, эВ	Полуширина пика, эВ	Тип связи	Концентрация, %
C1s	1	293	1.9	-CF ₃	C=5I
	2	292	1.9	-CF ₂ -	
	3	288,7	2.3	C=O	
	4	286,4	2.0	C-OH	
	5	285	1.8	C-H	
O1s	1	533,5	2.4	C=O	O=8
	2	532	2.3	C-OH	
	3	530	2.3	—	
	4	528,5	2.1	—	
F1s	1	690	2,5	—	F=4I

Совокупность полученных к настоящему времени результатов [5, 20, 22, 25–27] показывает, что эффект увеличения термостабильности положительного гомозаряда во фторполимерах оказывается тем сильнее, чем больше концентрация функциональных групп атомов с электроотрицательностью меньшей, чем у фтора, встроенных в поверхность при модификации. Как оказалось, такие функциональные группы являются энергетически глубокими ло-

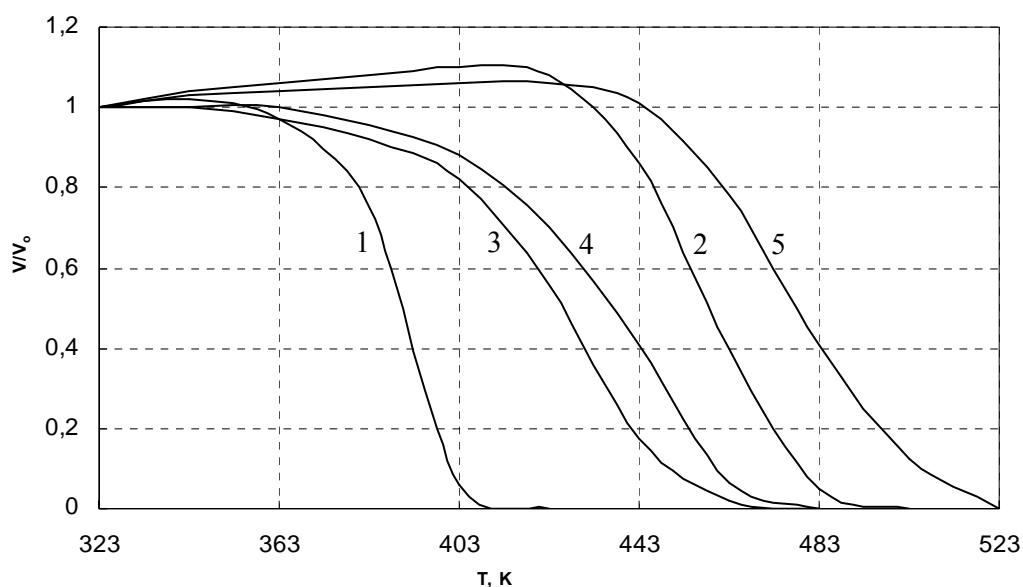


Рис. 4. Влияние режимов модификации поверхности Ф4ЭА на ТСРПП короноэлектретов:
 1 — образец исходный; 2 — обработка в воде; 3 — газофазное модифицирование парами PCl₃; 4 — модифицирование парами PCl₃ с последующей газофазной гидратацией; 5 — образец 3 после дополнительной обработки водой

вушками для положительного гомозаряда и способны эффективно его удерживать в поверхностном слое фторполимеров. Наиболее значительные изме-

нения в энергетическом спектре поверхностных ловушек наблюдаются при гидратации поверхности. При этом была установлена корреляция между долей глубоких ловушек в спектре и концентрацией ОН-групп на поверхности пленки [39]. Поэтому дальнейшая логика поиска эффективных способов модификации поверхности фторполимеров напрашивается сама собой. Необходимы такие способы, при помощи которых концентрация активных центров, хемосорбирующих ОН-группы, может быть существенно увеличена. В этом отношении особенно перспективно использование химической нанотехнологии, основанной на принципах метода молекулярного наслаивания [40, 41].

3. Стабильность электрентного состояния фторполимеров с элементсодержащими наноструктурами на поверхности

Суть метода молекулярного наслаивания заключается в реализации в условиях максимального удаления от равновесия химических реакций на поверхности твердого тела между подводимыми извне реагентами и функциональными группами подложки. В современной научной литературе собран значительный экспериментальный материал по закономерностям создания методом молекулярного наслаивания на поверхности твердых тел различной химической природы одно- и многокомпонентных наноструктур, по изучению влияния поверхностных низкоразмерных систем на функциональные свойства материалов (сорбционные, каталитические, электрофизические, термоокислительные, оптические и др.). В данной работе принципы метода молекулярного наслаивания использованы в технологии модификации поверхности фторполимеров, направленной на увеличение стабильности электрентного состояния.

Обработку образцов методом молекулярного наслаивания проводили парами трихлорида фосфора и воды на установке проточного типа, схема которой изображена на рис. 5. Установка включает в себя систему осушки газаносителя, емкости с низкомолекулярными реагентами, стеклянный реактор и систему поглощения газообразных продуктов реакции. В качестве газаносителя использовали осушенный воздух. Для осушки и очистки воздух пропускали через последовательно расположенные адсорбенты с силикагелем, цеолитом и пентаоксидом фосфора с насадкой.

Синтез осуществляли следующим образом: газ-носитель, подаваемый компрессором 1, проходя через систему осушителей 2, в зависимости от режима работы поступал или в емкость с модифицирующими реагентами 4, или в емкость с водой 8. Насыщенный парами низкомолекулярного вещества (PCl_3) газ-носитель поступал в реактор 5, куда предварительно помещали образцы ПТФЭ в виде пленок марки Ф4ЭА.

Из реактора поток вместе с парами не прореагировавшего летучего реагента и образовавшегося в результате химического взаимодействия галогенводорода попадал в поглотитель 9. Расход газа-носителя составлял $\sim 100 \text{ см}^3/\text{мин}$. После проведения синтеза физически сорбированные хлорид и HCl удаляли потоком осушенного воздуха до прекращения их выделения на выходе из реактора.

Для замещения хлор-ионов на гидроксильные группы в продуктах взаимодействия ПТФЭ с парами хлорида фосфора, а также для подготовки образцов к осуществлению дальнейшего модифицирования полимерных материалов (с целью увеличения концентрации элемента-модификатора в полимере) осуществлялся парофазный гидролиз образцов, завершение которого контролировали по прекращению выделения HCl на выходе из реактора. Режимы обработки

были следующие: температура — 180 °С, время — 1 час. Ряд образцов после молекулярного наслаивания подвергался газофазной гидратации в течение 30 мин.

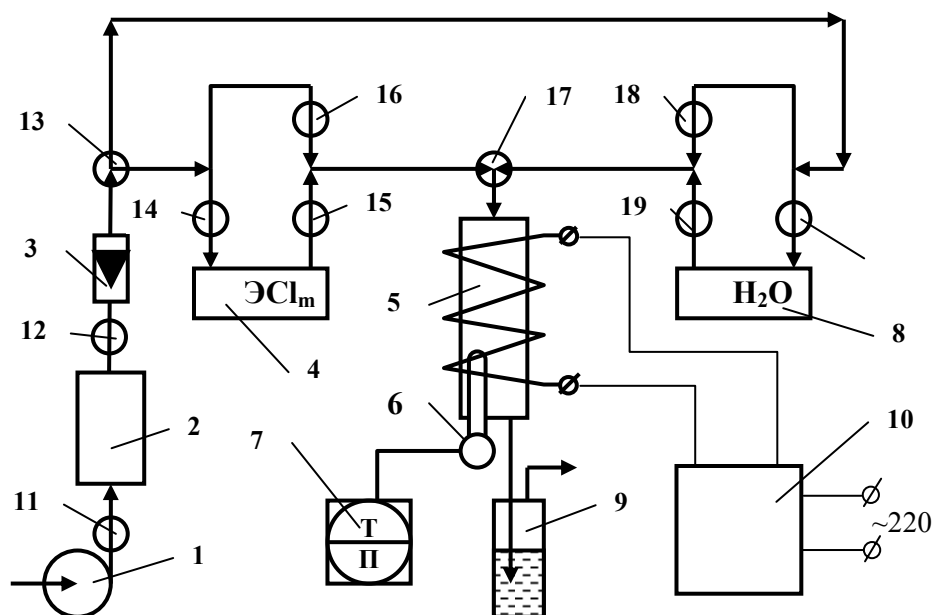


Рис. 5. Установка для проведения химического модифицирования полимерных материалов: 1 — микрокомпрессор для нагнетания воздуха; 2 — блок осушки воздушного потока; 3 — ротаметр; 4 — гусек с жидким реагентом; 5 — реактор с нихромовой обмоткой; 6 — термопара хромель-алюмель; 7 — потенциометр; 8 — гусек с H₂O; 9 — барботер; 10 — лабораторный автотрансформатор; 11–20 — краны

На рис. 4 представлены данные термостимулированной релаксации поверхностного потенциала образцов в зависимости от режимов обработки поверхности. Кривая 1 соответствует релаксации потенциала образца, не подвергавшегося обработке. Образец, обработанный известным способом гидратации (время контакта поверхности пленки с водой — 10 с), проявляет, как уже отмечалось, значительно большую термостабильность поверхностного потенциала (кривая 2).

Электретные структуры ПТФЭ-А1 со свободной поверхностью, модифицированной по методу молекулярного наслаивания (кривая 3), обладают более высокой термостабильностью потенциала по сравнению с немодифицированными образцами (кривая 1). Однако наибольшая термостабильность достигается в случае комбинированной обработки, когда поверхность с молекулярно наслаиваемыми активными центрами дополнительно гидратируется при контакте с водой (кривая 5). Из сравнения кривых 4 и 5 следует, что газофазная гидратация оказывает меньшее влияние на кинетику релаксационных процессов.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность значительно повысить термостабильность электретов за счет увеличения концентрации активных хемосорбционных центров, встраиваемых в поверхность полимера по методу молекулярного наслаивания. Введение активных хемосорбционных фосфорсодержащих группировок в полимерную цепь ПТФЭ приводит к увеличению концентрации ОН-групп на модифицируемой поверхности. Формируемые при этом наноструктуры играют роль

энергетически глубоких центров захвата электретного заряда. Поэтому интересно определить микроскопические параметры, характеризующие данные центры захвата.

С этой целью были выполнены соответствующие эксперименты по варьированию скорости нагрева образцов при ТСРПП, и с использованием известной методики [5] определен частотный фактор и восстановлен энергетический спектр поверхностных ловушек. Результаты, показывающие влияние режимов модификации поверхности на распределение центров захвата электретного заряда по энергиям активации, представлены на рис. 6.

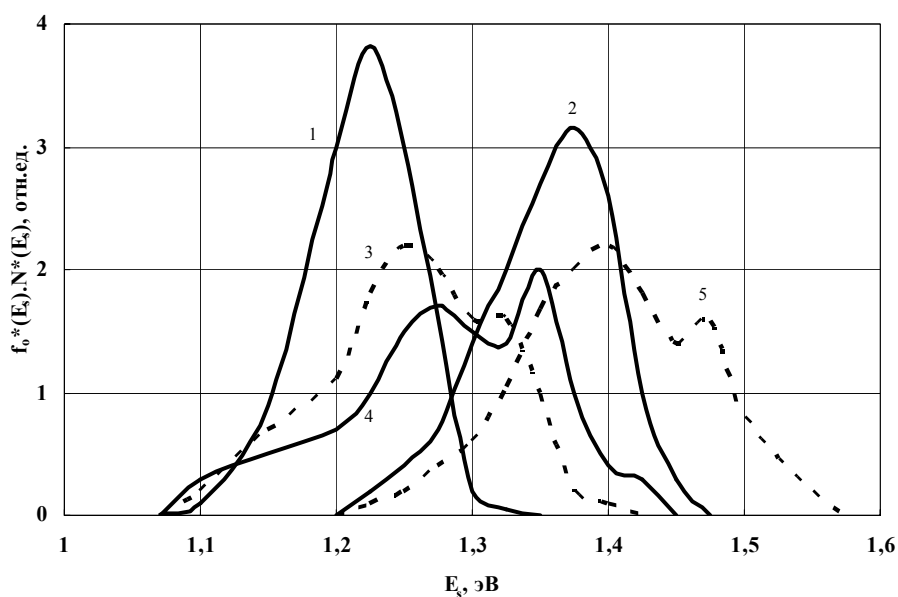


Рис. 6. Функции распределения поверхностных ловушек по энергиям активации для пленок ПТФЭ в зависимости от способа модификации поверхности:

- 1 — образец исходный; 2 — обработка в воде;
- 3 — газофазное модифицирование парами PCl_3 ;
- 4 — модифицирование парами PCl_3 с последующей газофазной гидратацией;
- 5 — образец 3 после дополнительной обработки водой

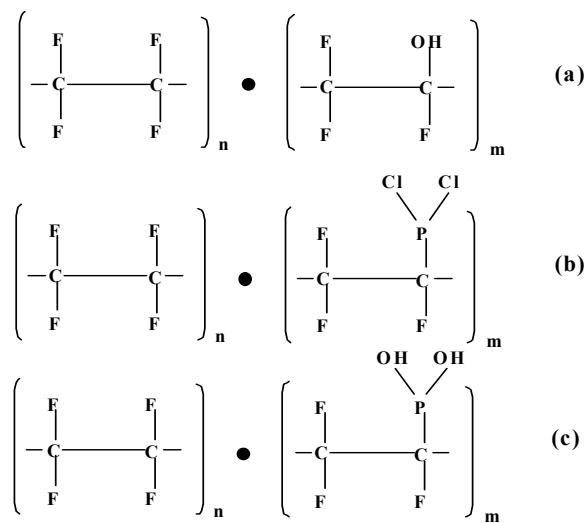
Видно, что в результате модификации на поверхности ПТФЭ возникают новые группы энергетически глубоких центров захвата. Так, если для немодифицированного образца (кривая 1) частотный фактор составляет $\omega_S = 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а энергия в максимуме распределения — $E_S^* = 1,23 \text{ эВ}$, то при обработке водой формируются ловушки с параметрами: $\omega_S = 1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $E_S^* = 1,39 \text{ эВ}$ (кривая 2).

Химическое модифицирование пленки парами PCl_3 приводит к снижению частотного фактора центров захвата заряда до $8 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при энергии активации в максимуме распределения $1,26 \text{ эВ}$ (кривая 3). Дополнительное газофазное модифицирование поверхности с PCl_2 -группами парами H_2O способствует формированию ловушек с параметрами: $\omega_S = 9 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_S^* = 1,34 \text{ эВ}$ (кривая 4). Однако наиболее существенные изменения в спектре поверхностных центров захвата наблюдаются при комплексной обработке ПТФЭ

(кривая 5). В этом случае частотный фактор оказывается равным $6 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, а энергия активации в основном максимуме распределения приходится на значение $E_S^* = 1,4 \text{ эВ}$. Кроме того, наблюдается появление новой группы ловушек с $E_S^* = 1,48 \text{ эВ}$.

Обычно [1–3, 5] рост эффективности захвата положительного электретного гомозаряда на поверхности полимеров связывают со структурами, имеющими более высокое сродство к дырке. В нашем случае присутствие $\text{P}(\text{OH})_2$ группировок в полимерной цепи ПТФЭ вполне может играть роль таких центров захвата. Вместе с тем формируемые наноструктуры могут оказывать влияние на термостабильность электретного заряда и опосредованно. А именно — введение в макромолекулу нестехиометрических дефектов в виде новых поверхностных наноструктур может существенно затормаживать молекулярную подвижность. Иными словами, может проявиться эффект роста температуры стеклования, аморфной фазы на поверхности полимера [33, 36, 37]. Если иметь в виду процессы накопления и удержания зарядов, это должно проявляться в уменьшении величины частотного фактора центров захвата вследствие увеличения моментов инерции кинетических единиц, участвующих в релаксационных процессах [36].

Эффект встраивания в полимерную матрицу нестехиометрических дефектов был промоделирован нами в рамках метода атомных инкрементов [42]. Для компьютерного расчета нами были использованы следующие гипотетические модельные структуры:



Расчетные зависимости температуры стеклования таких сополимеров с наноструктурами от мольного содержания модифицированного компонента (с индексом m) представлены на рис. 7. Как следует из данных расчета, полученные результаты удовлетворительно согласуются с развиваемыми модельными представлениями. А именно — существует корреляция между температурой стеклования, зависящей от содержания наноструктур на модифицированной поверхности, и частотным фактором центров захвата электретного гомозаряда.

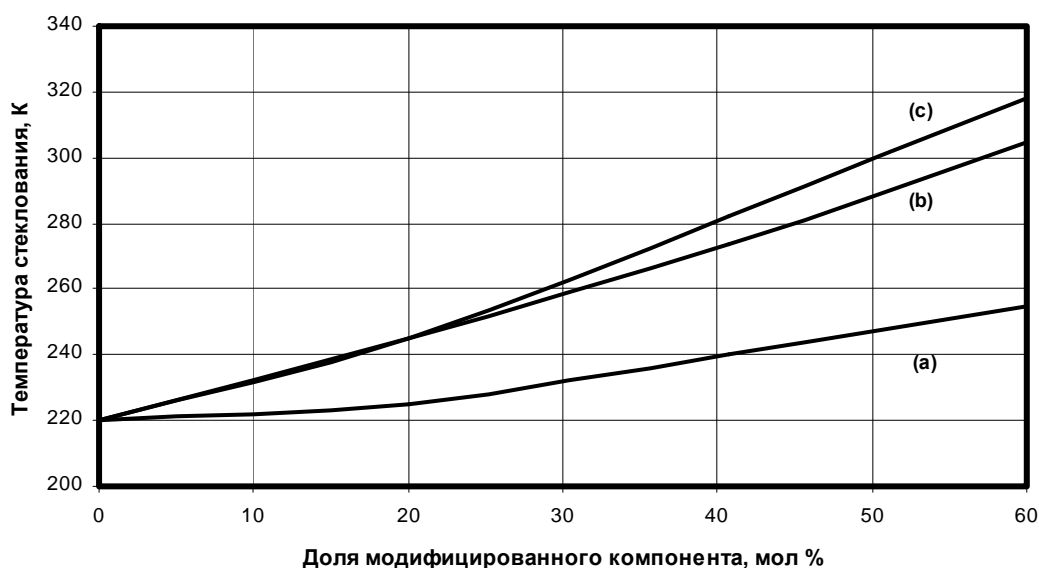


Рис. 7. Расчетные зависимости температуры стеклования модельных структур от мольного содержания модифицированного компонента на поверхности

* * *

Таким образом, на основе проведенного анализа проблема стабильности электретного состояния в полимерах может быть решена в технологиях, основанных на физико-химических методах модификации поверхности. При этом можно сделать следующие основные выводы:

- гидратация поверхности неполярных фторполимеров позволяет существенно увеличить термостабильность электретов с положительным гомозарядом;
- химическая модификация поверхности ПТФЭ, осуществляемая на принципах метода молекулярного наслаивания, является наиболее эффективным средством управления его электретными характеристиками;
- при встраивании в поверхность ПТФЭ наноструктур на основе фосфора с последующей гидратацией возникают новые, энергетически глубокие центры захвата положительного гомозаряда, имеющие квазинепрерывное распределение по энергиям активации;
- уменьшение частотного фактора ловушек на модифицированной поверхности фторполимеров, по сравнению с немодифицированными образцами, свидетельствует о формировании на поверхности массивных наноструктур, снижающих молекулярную подвижность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. М., 1983. С. 25–104.
2. Kressman R., Sessler G. M., Gunter P. Space-Charge Electrets // Electrets / Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California. 1999. P. 1–40.
3. Voitsov V. G., Rychkov A. A. The polymer electrets, the technology of their producing, the ways of stability increasing // Electrets / Collection of materials. Saint-Petersburg, 1998. P. 75–80.
4. Сесслер Г., Вест Дж. Применения // Электреты. М., 1983. С. 431–473.
5. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл: Монография. СПб., 2000.
6. Луццейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.

7. Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Минск, 1987.
8. Morgunov M. S., Homutov V. P., Sokolova I. M. Application of Electrets in Traumatology and Orthopedy // Proc. 8th Intern. Symp. Electrets (ISE-8). Paris, 1994. P. 863–868.
9. Бойцов В. Г., Рычков Д. А. Полимерные электреты в инновационных технологиях // Известия РГПУ. Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2002. №2(4). С. 118–132.
10. Bauer S., Bauer-Gogonea S., Dansachmuller M., Hoislbauer H., Linder M., Schwodiauer R. Physics of electromechanically active, cellular materials // Proc. 11th. Intern. Symp. Electrets (ISE-11). Melbourne, 2002. P. 50–53.
11. Луцкейкин Г. А. Полимерные пьезоэлектрики. М., 1990.
12. Das-Gupta D. K. Piezo- and pyroelectricity in polymer electrets and their applications // Proc. 9th. Intern. Symp. Electrets (ISE-9). Shanghai, 1996. P. 807–812.
13. Bauer S., Lang S. B. Pyroelectric Polymer Electrets // Electrets. Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 129–192.
14. Bauer-Gogonea S., Gerhard-Multhaupt R. Nonlinear Optical Polymer Electrets // Electrets Third edition. California. 1999. P. 260–328.
15. Goel M. An integrated view of applications of electrets technology in energy and health sectors // Proc. 11th. Intern. Symp. Electrets (ISE-11). Melbourne. 2002. P. 169–172.
16. Halke W. Folien aus COC // Kunststoffe. Vol. 87. 1997. P. 58–62.
17. Sessler G. M., Yang G. M., Hatke W. Electret Properties of Cyclo-olefin Copolymers // CEIDP Annual Report. 1997. P. 467–470.
18. Schwodiauer R., Neugschwandner G., Bauer-Gogonea S., Bauer S., Wirges W. Cross-linking Fluoropolymers with Low Dielectric Constant and Excellent Stability: Alternative to Teflon Electrets? // Proc. 10 th Intern. Symp. Electrets (ISE-10). Delphi. 1999. P. 309–312.
19. Yang G. M., Sessler G. M., Hatke W. Electret Properties of Cycloolefin-Copolemer-Polypropylene Blends // Proc. 10 th Intern. Symp. Electrets (ISE-10). Delphi. 1999. P. 317–324.
20. Rychkov A. A., Cross G. H., Gonchar H. G. Charge Relaxation in Structures Containing Non-Polar Polymer-Metal Interfaces // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. Vol. 25. P. 986–991.
21. Boitsov V. G., Rychkov A. A., Rozkov I. N. Mechanical stresses and Charge stability in non-polar polymeric electrets // Functional Materials. 1995. Vol. 2. № 2. P. 296–298.
22. Boitsov V. G., Rychkov A. A., Rozkov I. N. Charge Storage and Relaxation Control Techniques in Electrets // Material Sci. 1990. Vol. 16. № 1–3. P. 225–230.
23. Rychkov A. A., Boitsov V. G. Energy Distribution of Deep Surface Traps in Non-Polar Polymeric Electrets // Electrets /Collection of Materials. Saint-Petersburg, 1998. P. 42–48.
24. Rychkov A. A., Boitsov V. G. Charge Relaxation in PTFE-AL Structures Having Interfacial Region Modified by the Glow Discharge // Proc. 10 th Intern. Symp. Electrets (ISE-10). Delphi. 1999. P. 91–94.
25. Rychkov A. A., Boitsov V. G., Shvets B. B. Energy Distribution of Surface Traps for Elongated in the Water and Corona Charges PTFE Films // Proc. 9th Intern. Symp. Electrets (ISE-9). Shanghai. 1996. P. 89–92.
26. Рычков А. А., Рычков Д. А., Дергачев В. Ф. Модифицирование поверхности фторполимеров в технологиях получения термостабильных электретов // Мат-лы межд. НПК «Интерматик-2003». М., 2003. С. 44–48.
27. Рычков А. А., Трифонов С. А., Малыгин А. А., Рычков Д. А. Природа центров захвата электретного заряда полимеров с элементсодержащими наноструктурами на поверхности // Мат-лы межд. НПК «Интерматик-2003». М., 2003. С. 11–13.
28. Chudleigh P. W. Charge Transport Through a Polymer Foil // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 44. № 11. P. 4591–4596.
29. Kiess H., Rehwald W. Electric conduction in amorphous polymers // Colloid and Polymer Sci. 1980. P. 241–251.
30. Gross B., Sessler G. M., Seggern H., West J. E. Hole transit in Teflon films // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. № 9. P. 555–557.
31. Hayashi K., Yoshino K., Inishi Y. Carrier mobilities in insulating polymers measured by time of flight method // Japanese J. Appl. Phys. 1975. V. 14. № 1. P. 39–45.
32. Sessler G. M. Distribution and Transport of Charge in Polymers // Electrets / Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 41–80.
33. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М., 1988.

-
34. *Kusabiraki M.* Surface Modification of Polytetrafluoroethylene Films by Discharges // Japanese J. Appl. Phys. 1990. Vol. 29. № 12. P. 2809–2814.
35. *Катаев В. М., Попов В. А., Сажин Б. И.* Справочник по пластическим массам. М., 1975. Т. 1.
36. *Бартенев Г. М., Френкель С. Я.* Физика полимеров Л., 1990.
37. *Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982.
38. *Dilks A.* X-ray photoelectron spectroscopy for the investigation of polymeric materials // Elektron. Spectrosc. Theory Thech. Appl. London. 1981. Vol. 4. P. 277–359.
39. *Рычков А. А., Бойцов В. Г.* Электретный эффект в неполярных полимерных пленках // Мат-лы межд. НПК «Пленки-2002». М., 2002. С. 19–23.
40. *Алесковский В. Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. — Л., 1976.
41. *Малыгин А. А.* Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
42. *Аскадский А. А., Клиниских А. Ф.* Компьютерный дизайн полимеров и метод атомных инкрементов // ВМС. Сер. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 83–85.

A. Rychkov, D. Rychkov, S. Trifonov

ELECTRET STATE STABILITY IN POLYMERS WITH MODIFIED SURFACE

The problem of electret state stability control in polymers is studied. It has been shown that one of the most promising solutions of the problem is the implementation of polymer surface modification techniques. Special consideration is given to the processes of element-containing nanostructures formation based on the technology of atomic layer epitaxy.