

*А. А. Рычков, Д. А. Рычков, А. Е. Кузнецов,
Ю. С. Геращенко, Н. О. Кожевникова, О. В. Кужельная*

**НОВЫЕ ЭЛЕКТРЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ И ВОЛОКНИТОВ**

[Работа выполнена при поддержке РФФИ
(грант № 04-02-81034-Бел2004_a)
и Комитета по науке и высшей школе Санкт-Петербурга
(грант для молодых кандидатов наук № PD05-1.2-66)]

Исследованы электретные свойства волокнитов, полученных по технологии «melt-blowing», а также полимерных пленок, модифицированных фосфорсодержащими наноструктурами, встроенными в поверхность. На основании данных изотермической и термоактивационной спектроскопии вычислены параметры энергетического спектра релаксаторов, определяющих электретное состояние объектов исследования. Показано, что электретные характеристики модифицированных пленок и волокнитов, изготовленных из непольярных полимеров, обусловлены поверхностными ловушками, эффективно

удерживающими гомозаряд. Сравнительно низкая стабильность электретного состояния полярных полимерных волокон объясняется ориентацией молекулярных диполей аморфной фазы в поле гомозаряда.

Как известно [1, 2], полимеры находят все более широкое применение в качестве электретных материалов при создании целого ряда высокотехнологичных устройств. В первую очередь это электроакустические преобразователи, пьезо- и пиродатчики, фильтры тонкой очистки технологических сред, радиационные дозиметры. В последнее время ведутся активные работы [3, 4] по использованию электретного состояния полимеров в области нелинейной оптики (генерация второй гармоники) и микросистемной техники (электретные микро-моторы). Следует особо подчеркнуть, что в основе всех перечисленных приложений лежат эффекты, наиболее ярко проявляющиеся только после создания в таких полимерах электретного состояния. При этом в ходе релаксации электретного состояния коэффициенты, характеризующие данные эффекты, также соответствующим образом уменьшаются [3, 5, 6]. Поэтому важным фактором для успешного практического использования полимеров в качестве активных элементов современных высокотехнологичных устройств является стабильность формируемого в них электретного состояния. Следовательно, возникает задача получения новых полимерных материалов с повышенной стабильностью электретного заряда.

В настоящее время в отечественной и зарубежной практике при разработке способов повышения стабильности полимерных электретов используются два взаимодополняющих подхода. Первый состоит в поиске и синтезе новых электретных материалов, способных конкурировать по стабильности со структурами на основе неполярных фторполимеров, которые, как известно [1, 2], на сегодняшний день обладают наиболее высокими электретными характеристиками. В результате работ в данном направлении удалось синтезировать ряд перспективных полимерных материалов [7] с достаточно высокими электретными характеристиками. Однако коммерческое использование этих полимеров затруднено в связи с большими финансовыми и временными затратами на исследование и внедрение.

В основе второго подхода лежит идея о возможности управления электретными свойствами уже синтезированных полимеров за счет их модификации. Методы и технологии модификации полимеров весьма разнообразны. Однако в своей основе многие из них опираются на эффекты, связанные с зависимостью электрофизических свойств полимерного материала:

- от химического строения макромолекул;
- от структурной организации полимерного вещества.

Одним из наиболее эффективных способов модифицирования поверхности полимеров является применение химической нанотехнологии, основанной на принципах метода молекулярного наслаивания [8]. Данная технология позволяет встраивать в полимерную макромолекулу неорганические низкомолекулярные группировки, которые в ряде случаев выступают в качестве энергетически глубоких центров захвата электретного заряда.

При модификации, основанной на технологиях управления структурной организацией полимерного материала, интересные результаты получаются при формировании нанопористых структур и полимерных волоконитов [9, 10].

В данной работе поставлена цель исследовать электретные свойства новых полимерных материалов, получаемых как за счет модификации химического строения поверхностных макромолекул, так и за счет создания полимерных волоконитов по новой технологии пневмодиспергирования расплава полимера (технология melt-blowing).

Электретные свойства политетрафторэтилена с элементсодержащими наноструктурами, встроенными в поверхность

В работах [11, 12] методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) определен энергетический спектр ловушек, удерживающих положительный гомозаряд в пленках политетрафторэтилена (ПТФЭ) с элементоксидными наноструктурами на поверхности. Было показано, что спектр поверхностных состояний электретов с наноструктурами, встроенными в поверхность по методу молекулярного наслаивания, содержит новые группы энергетически глубоких центров захвата. Причем значение частотного фактора этих центров оказалось почти на порядок меньше, чем у ловушек на поверхности немодифицированных образцов. Кроме того, в отличие от исходных образцов, функция распределения ловушек по энергиям активации имеет сложную форму, по-видимому, обусловленную наложением нескольких пиков. В итоге было показано, что термостабильность электретного заряда в ПТФЭ с наноструктурами, встроенными в поверхность, превосходит термостабильность немодифицированных образцов более чем на 80 К.

Вместе с тем известно [1, 2], что электретные свойства полимерных материалов наиболее полно характеризуются их временной стабильностью. Поэтому были проведены эксперименты по исследованию изотермической релаксации поверхностного потенциала (ИТРПП) электретов из пленок ПТФЭ с поверхностными наноструктурами в зависимости от температуры и влажности окружающей среды.

Эксперимент

В качестве объектов исследования были использованы односторонне металлизированные алюминием пленки политетрафторэтилена марки Ф4ЭА (производства АО «Пластполимер») толщиной 10 мкм. Формирование поверхности заданного состава осуществляли с использованием химической нанотехнологии, основанной на принципах метода молекулярного наслаивания.

Синтез элементоксидных группировок осуществляли в реакторе проточного типа путем обработки пленочных образцов полимерного материала размером 50 × 20 мм парами трихлорида фосфора при температуре 180 °С в течение одного часа. Затем для замещения хлорид-ионов на ОН-группы проводился парофазный гидролиз образцов в течение 30 минут. Заключительной стадией мо-

дификации поверхности ПТФЭ являлась жидкофазная гидратация, которую осуществляли при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ путем обработки поверхности водой в течение 10 секунд.

На рис. 1 представлены данные атомно-силовой микроскопии, характеризующие топографию поверхности исходных (а) и модифицированных (б) пленок ПТФЭ. Видно, что по сравнению с немодифицированными образцами, рельеф поверхности которых имеет строение, свойственное ориентированным пленкам, модифицированная поверхность текстурирована характерными нанообразованиями.

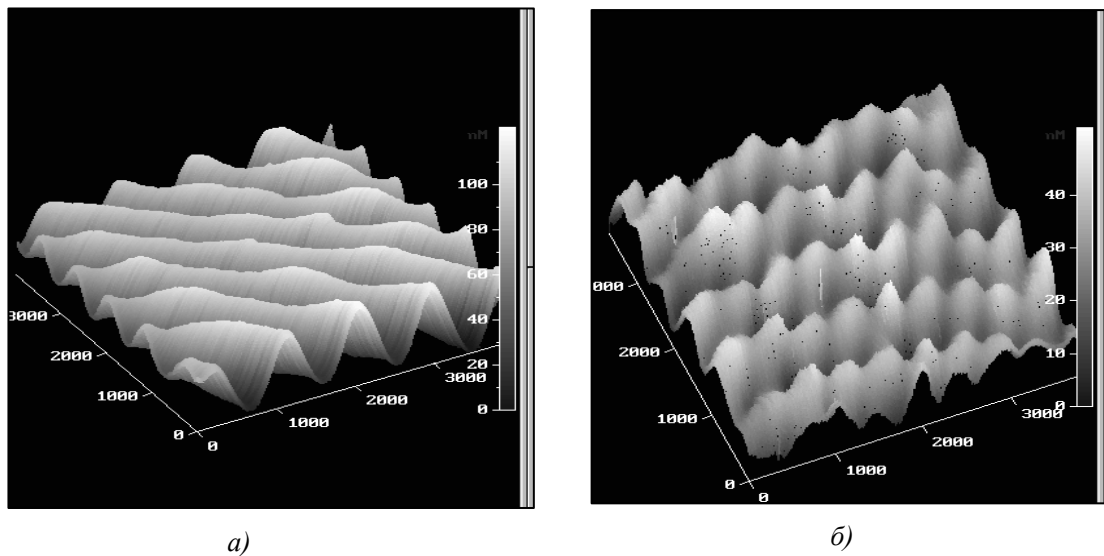


Рис. 1. Атомно-силовая микроскопия ориентированных пленок политетрафторэтилена:
 а — немодифицированный образец;
 б — образец с элементсодержащими наноструктурами на поверхности

Электретное состояние в исходных и модифицированных пленках формировали при помощи зарядки в положительном коронном разряде [1, 2]. Величина начального поверхностного потенциала V_0 была у всех образцов одинакова и равнялась +500 В. Время зарядки в короне 1 с, температура зарядки — 290 К.

Исследование электретных характеристик образцов проводили методом ИТРПП. В этом методе регистрируется зависимость $V(t)$ – величины поверхностного потенциала от времени при различных фиксированных температурах (Т). Ранее [1] в рамках теории Симмонса [13] было показано, что в неполярных фторполимерах кривые ИТРПП описываются выражением

$$\frac{V(t)}{V_0} = 1 - kT \int_0^t \left(\frac{1}{t'}\right) f_0^*(E_s) N^*(E_s) dt', \quad (1)$$

$$E_s = kT \cdot \ln(\omega_s \cdot t), \quad (2)$$

где E_S — энергия активации поверхностных ловушек, $f_0^*(E_S) \cdot N^*(E_S)$ — функция распределения заполненных поверхностных ловушек, ω_S — частотный фактор поверхностных ловушек.

Из уравнений (1) и (2) видно, что при ИТРПП релаксация электретоного состояния согласно принятой модели полностью определяется параметрами энергетического спектра поверхностных ловушек. При этом зависимость $t \cdot dV/dt$ от lgt отображает распределение ловушек по энергиям. Таким образом, для восстановления функции распределения заполненных поверхностных ловушек по энергиям активации из экспериментальных данных достаточно при помощи выражений (1) и (2) преобразовать шкалу $t \cdot dV/dt$ в $f_0^*(E_S) \cdot N^*(E_S)$, а шкалу lgt — в шкалу энергий. Данное преобразование не представляет затруднений, поскольку необходимое для этого значение частотного фактора ω_S можно определить экспериментально, по смещению максимума зависимостей $t \cdot dV/dt$ от lgt , зарегистрированных при различных температурах разрядки. Например, если при температуре измерений T_1 максимум появляется в момент времени t_1^* , а при другой температуре T_2 — соответственно в некоторый момент t_2^* , то согласно работе [13]:

$$\lg \omega_S = \frac{T_2 \lg t_2^* - T_1 \lg t_1^*}{T_1 - T_2}. \quad (3)$$

Таким образом, для определения микроскопических параметров центров захвата электретоного заряда необходимо выполнить измерения ИТРПП, по крайней мере, при двух различных температурах разрядки.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 в полулогарифмическом масштабе представлены данные ИТРПП, полученные при температуре 373 К на модифицированных (кривая 2) и немодифицированных пленках Ф4ЭА. Хорошо видно, что стабильность электретоного состояния в пленках ПТФЭ с поверхностными наноструктурами выше, чем в пленках ПТФЭ, не подвергавшихся модификации. Причем временные интервалы, в которых развиваются релаксационные процессы при данной температуре, сдвинуты относительно друг друга на несколько декад. Поэтому для экспрессного определения энергетического спектра поверхностных ловушек в модифицированных пленках ПТФЭ следует проводить эксперимент при более высоких температурах. Соответствующие результаты, полученные при температурах $T_1 = 480$ К и $T_2 = 460$ К, приведены на рис. 3.

На основании этих данных, при помощи методики, описанной выше, по формуле (3) был определен частотный фактор поверхностных ловушек ω_S и восстановлена функция распределения по энергиям активации. Полученное значение частотного фактора оказалось равным $6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и совпало с величиной ω_S , определенной нами ранее [11] методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала. Поэтому интересно сопоставить между собой функции $f_0^*(E_S) \cdot N^*(E_S)$, найденные этими методами.

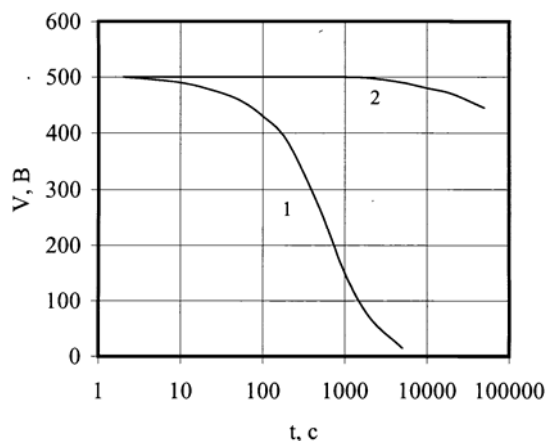


Рис. 2. Изотермическая релаксация поверхностного потенциала коронозлектретов при температуре 373 К: 1 — исходная пленка Ф4ЭА; 2 — пленка Ф4ЭА с поверхностными наноструктурами

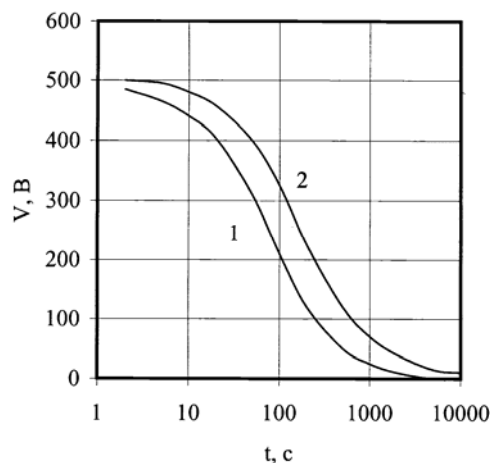


Рис. 3. ИТРПП электретов из модифицированной пленки Ф4ЭА при повышенных температурах: 1 — температура $T_1 = 480$ К; 2 — температура $T_2 = 460$ К

Из рис. 4 хорошо видно, что перекрывающиеся пики с энергиями в максимумах 1,4 эВ и 1,48 эВ более четко проявляются при измерениях ИТРПП. Кроме того, при помощи данных измерений удастся выявить плечо на нарастающей ветви спектра. Следует отметить, что точка перегиба приходится на энергию 1,34 эВ. В работе [11] именно при этой энергии был зафиксирован максимум функции распределения ловушек у образцов, модифицированных парами PCl_3 , но не подвергавшихся парофазному гидролизу и жидкофазной гидратации. Поэтому можно предположить, что отмеченная область спектра центров захвата связана с наноструктурами вида

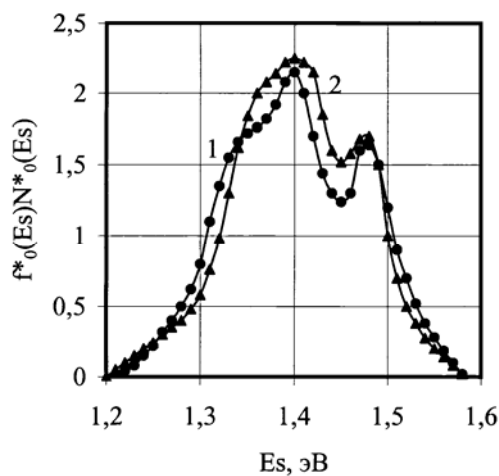
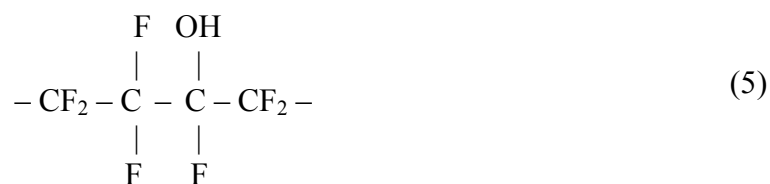


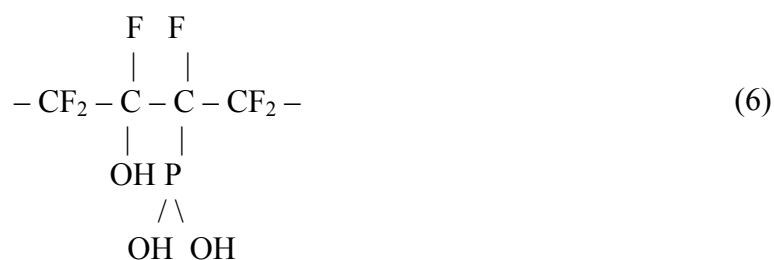
Рис. 4. Функции распределения поверхностных ловушек в электретах из модифицированной пленки Ф4ЭА, восстановленные из данных: 1 — ИТРПП и 2 — ТСРПП



В работе [11] возникновение таких структур было связано с взаимодействием паров PCl_3 с дифторвинильными группами, которые как дефекты всегда присутствуют в макромолекулах ПТФЭ. Как известно [1], пик с энергией в максимуме распределения ловушек, равной 1,4 эВ, наблюдается у электретов из пленок Ф4ЭА, модифицированных путем жидкофазной гидратации без предварительной обработки парами PCl_3 . В этом случае методом РФЭС на поверхности пленок были зафиксированы группировки вида



Максимум с энергией активации 1,48 эВ наблюдается только у образцов, модифицированных по методу молекулярного наслаивания с последующей гидратацией, когда в наноструктурах, имеющих строение (4), хлорид-ионы замещаются ОН-группами и на поверхности появляются группировки:



Необходимо отметить, что предложенное соотношение областей энергетического спектра ловушек, удерживающих электретный заряд, с указанными выше наноструктурами следует рассматривать как рабочую модель, требующую экспериментальной проверки и уточнения. Кроме того, поскольку микроскопические параметры спектра ловушек определены экспериментально, интересно выполнить квантово-химический расчет взаимодействия протона с такими наноструктурами и сопоставить результаты.

Как следует из приведенных выше данных, релаксационные процессы в модифицированных пленках наиболее интенсивно протекают при температурах, существенно превышающих 373 К. В таких условиях, как известно [1, 2], спад поверхностного потенциала электретов определяется процессами, развивающимися внутри полимера, а так называемые «внешние» релаксационные процессы [1], обусловленные действием, например, влажной окружающей среды, за время эксперимента не успевают внести вклад в разрядку. Действительно, если в связи с действием «внешних» механизмов разрядки ввести в рассмотрение их некоторое характерное время релаксации τ_e , а наибольшее из времен релаксации «внутренних» механизмов разрядки обозначить τ_i , то релак-

сация поверхностного потенциала при температурах выше 373 К происходит так, что выполняется соотношение

$$\tau_e \gg \tau_i. \quad (7)$$

Однако при изучении долговременной релаксации поверхностного потенциала в нормальных условиях (относительная влажность $W \approx 60\%$, $T = 20^\circ\text{C}$), соотношение (7) может быть нарушено, не говоря уже о жестких климатических условиях ($W = 98\%$, $T = 20\text{--}60^\circ\text{C}$) [14]. В последнем случае, как известно [15], τ_e резко (на порядки) уменьшается и обычно реализуется ситуация, когда

$$\tau_e < \tau_i. \quad (8)$$

Таким образом, в жестких климатических режимах эксплуатации электретов может произойти смена механизмов разрядки и, строго говоря, результаты и выводы, полученные в экспериментальных условиях, задаваемых соотношением (7), потеряют силу.

Вместе с тем понятно, что для практического применения электретов наиболее актуальное значение имеет стабильность их поверхностного потенциала именно в реальных условиях, когда структура взаимодействует с окружающей средой. Поэтому представляет интерес экспериментально исследовать стабильность полимерных электретов с поверхностными наноструктурами в жестких климатических условиях.

Для этого были изготовлены электреты с величиной начального поверхностного потенциала $V_0 = +200\text{ В}$, что соответствовало поверхностной плотности заряда $3,5 \cdot 10^{-4}\text{ Кл/м}^2$. Исследование стабильности полученных короноэлектретов проводили в изотермическом режиме, когда регистрируется зависимость величины поверхностного потенциала от времени при фиксированных температуре (T) и относительной влажности (W). В наших экспериментах $T = 293\text{ К}$, а $W = 98\%$. В ходе эксперимента две партии образцов (модифицированные и немодифицированные), по 11 штук в каждой, помещались в эксикатор с водой. Для проведения измерений поверхностного потенциала образцы через определенные промежутки времени извлекались из эксикатора на время $t_{\text{и}} \sim 1\text{--}2$ минуты, которое мало по сравнению с общим временем нахождения электрета в жестких климатических условиях.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 5, представляют собой средние значения измерений для каждой партии образцов. Доверительные интервалы указаны при надежности 0,95. Хорошо видно, что стабильность поверхностного потенциала короноэлектретов, изготовленных из пленок ПТФЭ с поверхностными наноструктурами (кривая 2), существенно выше, чем у электретов из немодифицированной пленки (кривая 1). Так, если у последних $t_{0,5}$ — время полуспада потенциала в указанных жестких условиях эксплуатации составляет всего 15–20 суток, то у электретов из пленок со встроенными в поверхность фосфорсодержащими группировками $t_{0,5}$ превосходит 300 суток.

Полученный результат оказывается настолько значительным, насколько и удивительным. Дело в том, что в работе [11] было обнаружено уменьшение квазистационарного угла смачивания Θ модифицированной поверхности водой до

57° по сравнению со значением $\Theta = 92^\circ$ для немодифицированных образцов. Обычно [2, 15–17] рост гидрофильности поверхности полимеров приводит к снижению стабильности электретного заряда. В нашем же случае ситуация прямо противоположная и требует специального обсуждения. При этом основ-

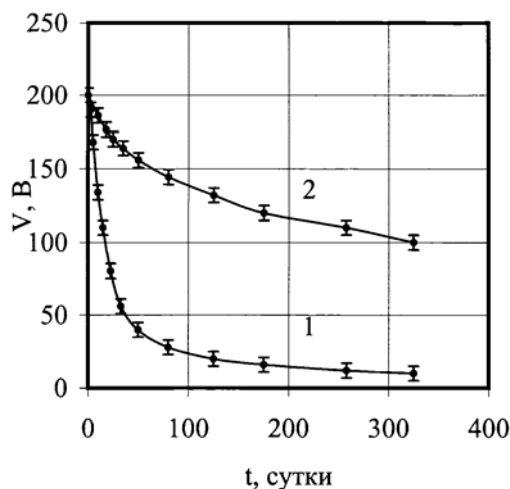


Рис. 5. Изотермический спад потенциала коронозэлектретов из пленки Ф4ЭА при температуре 20 °С и относительной влажности 98%: 1 — исходные образцы; 2 — образцы с модифицированной поверхностью

ная трудность состоит в том, что в настоящее время отсутствуют молекулярные модели, описывающие релаксацию заряда электретов при их взаимодействии с окружающей средой. Поэтому нами была предпринята попытка проанализировать полученные данные, исходя из феноменологических представлений [18].

В общем случае [1, 18] «внешние» релаксационные процессы, приводящие к разрядке электретов из неполярных полимерных пленок, обусловлены следующими механизмами:

1. Натеканием на поверхность заряженной пленки компенсирующего заряда из окружающей среды. При этом может происходить как экранировка гомозаряда компенсирующим зарядом, так и их взаимная рекомбинация.

2. Релаксацией гомозаряда, стимулированной действием влаги. При этом пары воды, проникая в полимер за счет диффузии, оказывают на него пластифицирующее воздействие. В результате это стимулирует активацию заряда с ловушек вследствие увеличения интенсивности молекулярных движений в поверхностных слоях пленок.

К отмеченным механизмам следует также добавить релаксационный процесс, обусловленный поверхностной проводимостью заряженной полимерной пленки. Роль этого процесса, как правило, возрастает в ряду полимеров по мере увеличения гидрофильности их поверхности и на электреты из пленок ПТФЭ не оказывает существенного влияния [1]. Поэтому сочетание низкой гидрофобности поверхности и высокой временной стабильности потенциала коронозэлектретов из пленок ПТФЭ с поверхностными наноструктурами можно объяснить в рамках механизма, отмеченного в пункте 2. Для этого достаточно предположить, что полученный результат есть следствие двух конкурирующих факторов.

С одной стороны, поверхностные наноструктуры на основе фосфора увеличивают гидрофильность ПТФЭ. Это приводит к росту интенсивности молекулярной подвижности за счет пластифицирующего действия влаги, проникающей в полимер, что, как следствие, должно приводить к снижению стабильности. С другой стороны, центры захвата электретного заряда, связанные с наноструктурами, оказываются столь энергетически глубокими, что последний фактор оказывается доминирующим.

Таким образом, формирование на поверхности полимеров элементоксидных наноструктур позволяет значительно повысить стабильность электретоного состояния в жестких климатических условиях. Этот факт, наряду с высокой термостабильностью, позволяет сделать вывод, что полимеры с поверхностными наноструктурами представляют собой новый класс электретоных материалов, перспективных для использования в современных высокотехнологичных устройствах.

Электретоные свойства волокнитов, полученных при пневмодиспергировании расплава полимеров

В последние несколько лет стали активно прорабатываться технические устройства, реализация которых предполагает использование волокнистых полимерных материалов, например, в качестве фильтрующих элементов [9, 10]. При этом, хорошо известно, что эффективность фильтрации существенно возрастает при формировании в волокнитах электретоного состояния. Следовательно, изучение электретоных свойств и, в частности, исследование механизмов релаксации неравновесного заряда и поляризации в волокнистых полимерах, становится актуальной научной задачей, прикладная значимость которой очевидна.

Для выявления механизмов электризации полимерных волокон при аэродинамическом распылении расплава и для разработки методов регулирования и стабилизации электретоного заряда было проведено исследование природы центров захвата гомозаряда в волокнах из неполярных полимеров, а также релаксаторов, ответственных за поляризационные явления в полярных волокнах.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовались волокниты, полученные при помощи технологии пневмодиспергирования полимерного расплава производства НИИ металлополимерных систем (г. Гомель, республика Беларусь). Исследования проводились на образцах волокнитов из неполярных (полиэтилен, полипропилен) и полярных (полиамид) полимеров, которые различались по своей структуре и свойствам. А именно: диаметр волокон варьировался от 1-5 до 60-80 мкм. Кроме того, текстура образцов, определяемая порядком взаимного расположения и связывания волокон, также была различной.

При выборе метода формирования электретоного состояния в волокнах мы исходили из следующих соображений. Известно [1, 19], что точность количественной информации о микроскопических параметрах релаксаторов в термоактивационных экспериментах существенно зависит от воспроизводимости зарядового состояния исследуемых образцов. Поскольку наилучшая воспроизводимость зарядового состояния достигается при поляризации в коронном разряде, именно этот метод использовался для заполнения ловушек, удерживающих гомозаряды в волокнитах. Таким образом, был использован оригинальный подход, при котором электризация в процессе получения волокон экспериментально моделировалась инъекцией зарядов из коронного разряда. В итоге для исследований были получены образцы, имеющие начальное значение поверхно-

стного потенциала $V_0 = \pm 2000$ В. Исследование электретных характеристик волокнитов проводили методом ТСРПП и методом токов термостимулированной деполяризации (ТСД) с закороченными электродами.

Результаты и их обсуждение

На рис. 6 представлены результаты дифференциально-термического анализа (ДТА), а на рис. 7 — данные ТСРПП образцов волокнитов из неполярных полимеров. Из сопоставления и анализа полученных результатов можно сделать вывод, что сформированное при изготовлении волокнитов электретное состояние является стабильным благодаря захвату гомозарядов ловушками, локализованными на поверхности волокон. Релаксация электретных зарядов обусловлена активацией носителей с поверхностных ловушек и происходит в интервале температур, зависящем, в основном, от полимерного материала, из которого изготовлены волокна.

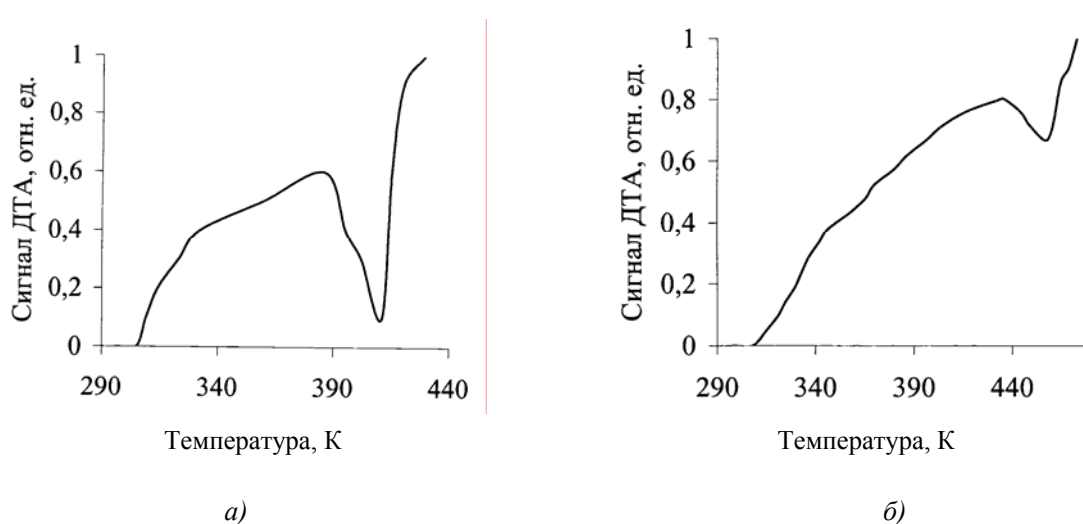


Рис. 6. Данные ДТА волокнитов, изготовленных по технологии «melt-blowing»:
а — из полиэтилена, б — из полипропилена

Действительно, кривые ДТА показывают, что в волокнитах на основе неполярных полимеров релаксационные процессы развиваются при температурах, когда аморфная фаза уже находится в высокоэластическом состоянии. Так, в образцах на основе полиэтилена (рис. 7, а) максимальная скорость релаксации поверхностного потенциала развивается при температурах 380–390 К, что весьма близко к температуре плавления кристаллитов. Для полипропиленовых волокон (рис. 7, б) этот интервал находится вблизи 430 К. В последнем случае наблюдаемый релаксационный процесс нельзя однозначно связать с разрушением кристаллической структуры волокна, так как из данных ДТА (рис. 6, б.) следует, что температура плавления кристаллитов в этом материале составляет 462 К. Сделанные выводы находятся в хорошем согласии с результатами ранее проведенных исследований [9].

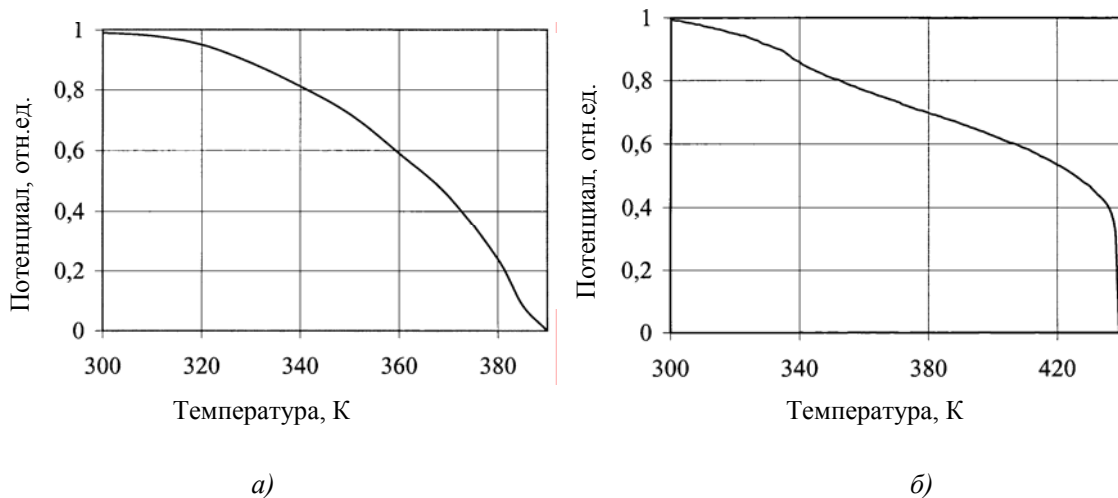


Рис. 7. Кривые ТСПП для волокнитов, поляризованных в поле коронного разряда:
а — полиэтилен, *б* — полипропилен

На основании данных ТСПП и токов ТСД, полученных при различных скоростях нагрева, в рамках метода слабой регуляризации Тихонова [19] были восстановлены микроскопические параметры спектра центров захвата, удерживающих гомозаряд. Соответствующие результаты представлены на рис. 8.

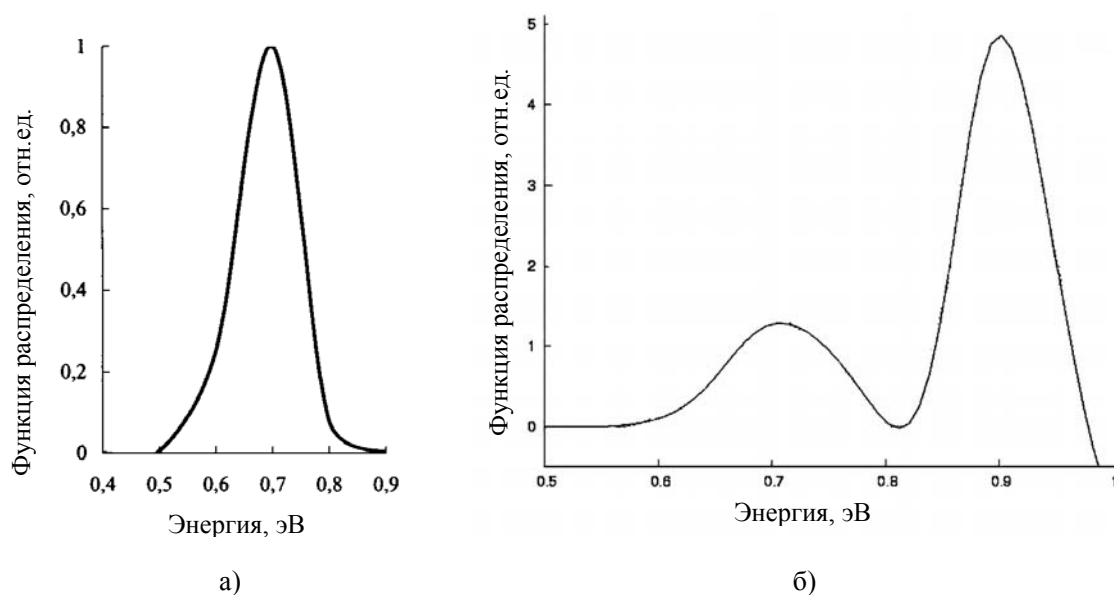


Рис. 8. Функции распределения поверхностных ловушек в волокнитах:
а — из полиэтилена, *б* — из полипропилена

Как оказалось, в волокнитах на основе полиэтилена указанные центры захвата имеют частотный фактор $1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и энергию активации в максимуме распределения 0,72 эВ. Центры захвата электретоного заряда в волокнитах на основе полипропилена имеют частотный фактор $1 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и энергию активации в

максимуме распределения 0,9 эВ. Таким образом, по своим электретым свойствам волокна полипропилена превосходят волокна полиэтилена.

В волокнитах на основе полярного полимера (полиамид) методами ДТА (рис. 9) и ТСРПП (рис. 10) было установлено, что релаксационные процессы в этом материале наиболее интенсивно развиваются при температуре 330 К, то есть в окрестности перехода аморфной фазы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В отличие от материалов с неполярными волокнами, в волокнитах из полиамида механизм релаксации трибоэлектретного состояния не определяется исключительно гомозарядами, но, кроме того, существенно зависит от процессов ориентации и разориентации молекулярных диполей. При этом релаксаторы, участвующие в этих процессах, имеют широкое квазинепрерывное распределение по временам жизни.

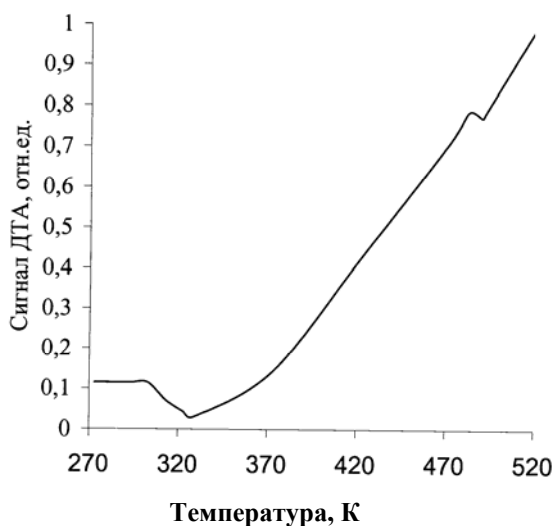


Рис. 9. Данные ДТА волокнитов, изготовленных по технологии «melt-blowing» из полиамида

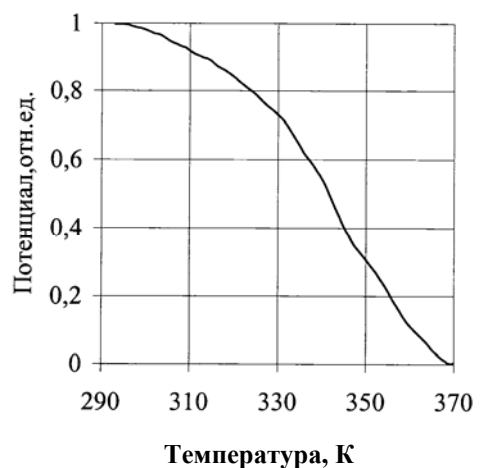


Рис. 10. ТСРПП волокнитов из полиамида, поляризованных в поле коронного разряда

В первую очередь это относится к диполям аморфной фазы. Исследования ТСРПП и токов ТСД с закороченными электродами позволили выделить среди системы диполей две подгруппы, которые условно можно определить как «медленные» и «быстрые». Например, в режиме ТСД решающую роль играют «быстрые» диполи, процесс разупорядочения которых в условиях закороченных электродов определяет релаксацию электреты состояния. Напротив, в экспериментах по ТСРПП на начальных этапах релаксации спад потенциала обусловлен группой «медленных» диполей, ориентирующихся в поле гомозаряда. С учетом экспериментальных данных, в рамках предложенной выше модели, с помощью метода регуляризирующих алгоритмов Тихонова были определены микроскопические параметры релаксаторов, управляющих электреты состоянием в волокнитах на основе полиамида. Соответствующие результаты представлены на рис. 11. Как оказалось, наиболее подвижные «быстрые» дипо-

ли имеют частотный фактор $1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и распределены по энергиям активации с максимумом распределения при 0,89 эВ. Группа «медленных» молекулярных диполей полиамидных волокон имеет частотный фактор $1 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и энергию в максимуме распределения 0,67 эВ.

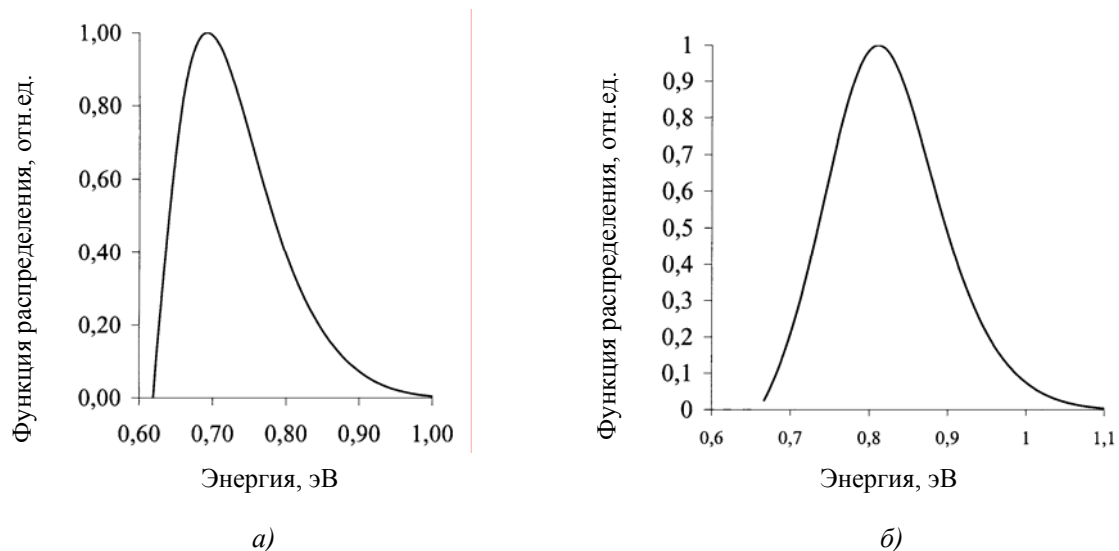


Рис. 11. Функции распределения релаксаторов в волокнитах из полиамида:
а — «медленные» диполи, б — «быстрые» диполи

Если сопоставить полученные результаты с данными для неполярных волокнитов, можно сделать вывод, что полярные полиамидные волокниты уступают им по стабильности электретного состояния. Вместе с тем имеется принципиальная возможность стабилизировать электретное состояние в полярных волокнитах за счет поляризации при повышенной температуре. С учетом данных о частотном факторе и энергии активации «медленных» молекулярных диполей можно ожидать, что оптимальная температура поляризации полиамидных волокнитов должна находиться в окрестности 330–340 К. Подробное изучение проблемы стабилизации электретного состояния в полярных волокнитах выходит за рамки данной работы и составляет тему отдельного исследования.

* * *

В работе была поставлена задача исследования электретных свойств волокнитов, полученных по технологии «melt-blowing», а также полимерных пленок, модифицированных фосфорсодержащими наноструктурами, встроенными в поверхность. По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- По своим электретным свойствам «melt-blown»-волокниты представляют собой весьма перспективный материал для создания промышленных фильтров тонкой очистки технологических сред.
- Результаты термоактивационной спектроскопии свидетельствуют о том, что наибольшей стабильностью электретного заряда обладают волокниты на основе полипропилена.

- Для повышения стабильности электретного состояния полярных волокнитов (полиамид) технология поляризации должна быть усовершенствована. В частности, представляется целесообразным производить термополяризацию в коронном разряде в температурном интервале 330...340 К.

- Наиболее существенное улучшение электретных свойств полимерных пленок достигается за счет модификации поверхности фосфорсодержащими наноструктурами.

- Модифицированные пленки ПТФЭ, в поверхностные макромолекулы которых встроены фосфорсодержащие группировки, наряду с высокой термостабильностью обладают временной стабильностью (в том числе и в жестких климатических условиях), существенно превышающей стабильность заряда немодифицированных пленок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб., 2000.
2. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. М., 1983. С. 25–104.
3. Bauer-Gogonea S., Gerhard-Multhaupt R. Nonlinear Optical Polymer Electrets // Electrets /third edition. Laplacian Press. California, 1999. P. 260–328.
4. Kressman R., Sessler G. M., Gunter P. Space-Charge Electrets // Electrets / Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 1–40.
5. Bauer S., Lang S. B. Pyroelectric Polymer Electrets // Electrets / Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 129–192.
6. Eberle G., Schmidt H., Dehlen B., Eisenmenger W. Piezoelectric Polymer Electrets // Electrets / Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 81–128.
7. Electrets / Third edition in two volumes. Vol. 2 / Edited by R. Gerhard-Multhaupt. Laplacian Press. Morgan Hill. California, 1999.
8. Малыгин А. А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
9. Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э., Кужельная О. В., Рычков А. А. Электретный эффект волокнистых полимерных электретов // Известия РГПУ. 2002. С. 12–24.
10. Пинчук Л. С., Кравцов А. Г., Громыко Ю. В. Электретный эффект при диспергировании расплава полиэтилена // ВМС, сер. «Б». 1997. Т. 39. С. 30–35.
11. 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.
12. Рычков А. А., Рычков Д. А., Трифонов С. А. Электретные свойства политетрафторэтилена с элементсодержащими наноструктурами на поверхности // Мат-лы X Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики—2004). СПб., 2004. С. 308–311.
13. Simmons J. G., Tam M. C. Theory of Isothermal Currents and Direct Determination of Trap Parameters in Semiconductors and Insulators Containing Arbitrary Trap Distributions // Phys. Rev. B: 1973. Vol.7. № 8. P. 3706–3713.
14. Филатов И. С. Диэлектрические свойства полимерных материалов в различных климатических условиях. Новосибирск, 1979.
15. Луццейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.
16. Лучников А. П., Фомин В. А. Исследование стабильности полимерных электретов в условиях пребывания их в среде с повышенной проводимостью // Материалы 2-го симпозиума по физике диэлектрических материалов. М., 1976. С. 146–162.
17. Соколова И. М. Влияние рельефа поверхностного потенциала на стабильность электретов при повышенной влажности // Известия ЛЭТИ. 1985. Вып. 322. С. 74–77.

18. Rychkov A. A., Cross G. H., Gonchar H. G. A method for discriminating between «external» and «internal» processes leading to voltage decay from electrets in humid conditions // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 522–524.

19. Горюховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.

*A. Rychkov, D. Rychkov, A. Kuznetsov,
Y. Geraschenko, N. Kojevnikova, O. Kujelnaya.*

NOVEL ELECTRET MATERIALS BASED ON POLYMERS WITH MODIFIED SURFACE AND POLYMERIC FIBERS

Electret properties of both «melt-blown» fibrous materials and polymer films with surface phosphorus-containing nanostructures were investigated. The results of thermally stimulated and isothermal spectroscopy made it possible to determine energy spectrum parameters of relaxators responsible for the electret state in these materials. It has been shown that the electret properties of non-polar modified films and melt-blown fibrous materials are determined by surface traps. A relatively low stability of the electret state in polar polymer fibers is due to the orientation of molecular dipoles in a homocharge electric field.