

*А. А. Рычков, В. Н. Пак, А. Е. Кузнецов,
Д. А. Рычков, Р. В. Бенберя*

ЭФФЕКТ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

[Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-02-81034-Бел_а)
а также в рамках государственного контракта № 02.442.11.7531]

Рассматривается задача стабилизации электретного заряда в пленках политетрафторэтилена. Показано, что одним из перспективных направлений решения этой задачи является химическая модификация поверхности полимерной пленки. Было установлено, что обработка поверхности пленок политетрафторэтилена в среде тетраэтоксисилана, тетрабутилтитана и ортофосфорной кислоты приводит к формированию на поверхности полимера функциональных группировок, способных эффективно захватывать и удерживать электретный гомозаряд.

Как известно [1]–[5] стабильность электретного состояния в неполярных полимерных диэлектриках в решающей степени определяется локализованными состояниями (ловушками) на поверхности. В силу физико-химических особенностей строения поверхности этих материалов поверхностные ловушки в них часто оказываются энергетически более глубокими, чем объемные ловушки. В результате гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов, накапливается на поверхностных ловушках и эффективно удерживается ими.

Таким образом, в феноменологическом плане, механизм стабилизации электретного гомозаряда в неполярных полимерах вполне понятен. Однако молекулярная природа ловушек в полимерах изучена явно недостаточно. Имеющиеся в литературе сведения по существу сводятся к перечислению и классификации различных типов дефектов полимера, способных выступать в качестве центров захвата заряда [1]–[5]. К числу ловушек относят: всевозможные структурные аномалии, дефекты мономерных единиц, нерегулярности полимерной цепи, концевые группы макромолекул, долгоживущие свободные радикалы, границы раздела фаз, дефекты кристаллитов. Кроме того, ловушки на поверхности полимеров могут быть обусловлены специфическими поверхностными дефектами, а именно: обрывами цепей, адсорбированными молекулами, продуктами окисления. Так в полиолефинах захват зарядов в приповерхностных слоях может быть осуществлен двойными связями $-C=C-$ и карбонильными группами $-C=O$, образующимися при воздействии кислорода.

Столь широкий перечень дефектов, потенциально способных играть роль ловушек для электретного заряда, с одной стороны, конечно, сильно осложняет изучение их природы. Однако, с другой стороны, можно сделать важный вывод: за счет воздействий, модифицирующих поверхность неполярных полимеров, должна существовать принципиальная возможность управления стабильностью таких электретов. Действительно, данная идея была практически реализована. Например [6], был обнаружен эффект стабилизации положительного гомозаря-

да в короноэлектретах из неполярных фторполимеров с поверхностью, модифицированной при помощи жидкофазной гидратации. Еще более существенно роста термостабильности удалось добиться за счет газофазной модификации политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) парами трихлорида фосфора [7], [8]. При этом модификацию поверхности производили при помощи химической нанотехнологии, основанной на принципах метода молекулярного наслаивания [9]. Данная технология позволяет встраивать в поверхностные макромолекулы фосфорсодержащие наноструктуры, которые выступают в качестве энергетически глубоких центров захвата гомозаряда.

В данной работе предпринята попытка улучшения электретных свойств пленок ПТФЭ путем химического жидкофазного модифицирования их поверхности ортофосфорной кислотой и гидролизующимися органо-производными кремния и титана. Гипотезой исследования служило предположение о возможности прочной активированной формы сорбции указанных субстратов на структурно- и энергетически неоднородной поверхности полимера. Вероятность проявления такими поверхностными имплантатами, внедренными в гидрофобное фторуглеродное окружение, склонности к захвату положительного заряда достаточно высока и может быть в первом приближении соотнесена с особенностями их строения и химических свойств.

Цель данной работы состояла в исследовании электретных свойств пленок ПТФЭ, поверхность которых обработана методом химического жидкофазного модифицирования.

Эксперимент

В качестве модифицирующих реагентов использовали 60%-ную ортофосфорную кислоту (H_3PO_4), тетрабутилтитан ($Ti(-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_4$) и тетраэтоксисилан ($Si(-O-CH_2-CH_3)_4$) квалификации «химически чистые». При этом предполагалось, что данные реагенты могут проявлять высокую химическую активность во взаимодействии с дифторвинильными группами, присутствующими в поверхностных макромолекулах в качестве дефектов. Количество таких дефектов в пленках ПТФЭ, как известно [1], [2], оценивается величиной от нескольких единиц до десятков таких групп, приходящихся на каждую тысячу атомов углерода в основной цепи макромолекулы. Причем, как было показано в работе [7], при газофазной модификации поверхности ПТФЭ парами PCl_3 именно дифторвинильные группировки выступают в качестве активных центров, обеспечивающих химическую прививку фосфорсодержащих наноструктур.

Обработку пленок ПТФЭ осуществляли при комнатной температуре путем непосредственного контакта их поверхности с модифицирующими жидкостями в течение часа. Затем избыток реагентов удаляли промывкой в воде и сушили пленки на воздухе при температуре 60 °С.

Формирование электретного состояния в модифицированных и немодифицированных пленках ПТФЭ производили по известной методике [1]–[3], путем зарядки в положительном коронном разряде. Зарядка осуществлялась при комнатной температуре в течение 30 с. Пленочные образцы толщиной 13 мкм были заряжены до начальной величины поверхностного потенциала $V_0 = + 500$ В, что соответствует поверхностной плотности накопленного гомозаряда $\sigma = 6,8 \cdot 10^{-4}$ Кл/м².

Электретные свойства пленок ПТФЭ исследовали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП) [2] в режиме линейного нагрева образцов с постоянной скоростью 5,9 К/мин. При этом измерения поверхностного потенциала электретов проводили бесконтактным способом. Использовался метод динамического конденсатора, в котором емкость между измерительным электродом и заряженной поверхностью пленки модулировалась при помощи вращающегося диска с отверстиями.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены экспериментальные результаты исследования ТСРПП исходных и модифицированных пленок ПТФЭ. Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что химическая обработка поверхности ПТФЭ приводит к значительному увеличению термостабильности электретного состояния во всех случаях. При этом необходимо отметить, что смещение кривых ТСРПП в область более высоких температур определяется химической природой реагента-модификатора и возрастает в ряду тетраэтоксисилан (кривая 2), тетрабутилтитан (кривая 3), ортофосфорная кислота (кривая 4).

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Известно [2], [6]–[8], что в неполярных фторполимерах релаксация положительного гомозаряда практически полностью лимитируется процессами активации заряда с поверхностных ловушек. В результате производная от сигнала ТСРПП по температуре (после соответствующего преобразования шкал) фактически прямым образом отражает энергетический спектр этих ловушек [2], [10], [11]. Поэтому обнаруженный эффект стабилизации заряда в результате обработки поверхности ПТФЭ использованными реагентами следует связывать с формированием новых групп энергетически глубоких ловушек. Очевидно, роль последних выполняют низкоразмерные интеркаляты, внедренные в поверхностный слой полимера. При использовании тетраэтоксисилана, обладающего хорошо выраженной склонностью к гидролитической конденсации, имеет место образование оксида кремния. Специфической особенностью механизма захвата

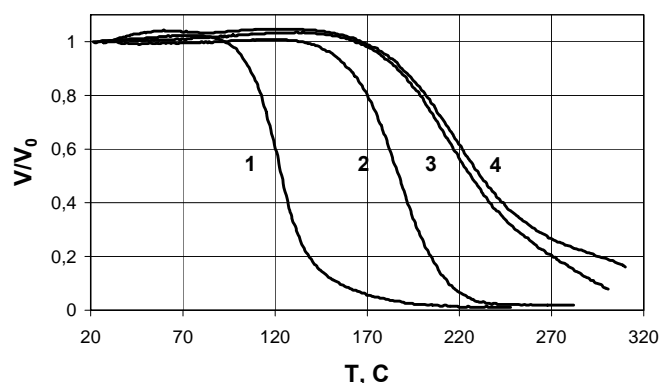


Рис. 1. Влияние химического модифицирования поверхности пленок ПТФЭ на термостимулированную релаксацию поверхностного потенциала коронозлектретов:

1 — исходный образец, 2 — обработка тетраэтоксисиланом,
3 — обработка тетрабутилтитаном, 4 — обработка ортофосфорной кислотой

положительных зарядов в этом случае может быть легко протекающая деформация оксидной структуры при зарядении, что связано как с малостью оксидных частиц, так и с хорошо известной гибкостью силоксановых связей. Размерный фактор, безусловно, играет роль и в определении электретных свойств пленок ПТФЭ, обработанных тетрабутилтитаном, гидролиз которого приводит к образованию наноразмерных интеркалятов оксида титана(IV). Роль дополнительного фактора, обеспечивающего повышение термической стабильности захваченного заряда, здесь может выполнять переход части атомов титана в низшее валентное состояние $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$. В свою очередь, результатом обработки ПТФЭ ортофосфорной кислотой и последующего прогрева пленки является конденсация частиц фосфорного ангидрида. Лабильность структуры оксидных интеркалятов в сочетании с возможностью формально интервалентных переходов $P(V) \rightarrow P(III)$ обеспечивают в этом случае наиболее заметное повышение устойчивости захваченного положительного заряда.

Вместе с тем учет индивидуальных физико-химических особенностей оксидов кремния, фосфора и титана позволяет вполне надежно предсказать обращение указанной выше последовательности изменения стабильности заряда модифицированных пленок под действием дополнительной обработки при повышенной температуре. Свойства оксида кремния при этом в основном сохраняются или улучшаются в связи с усилением его дегидратации, тогда как в случае оксида титана можно ожидать существенное повышение плотности наночастиц «на фоне» протекания фазового перехода анатаз—рутил. Что касается оксида фосфора, то повышение температуры должно неизбежно приводить к его постепенной сублимации.

С целью проверки сделанного прогноза термообработку пленок проводили при температуре 305–310 °С, что отвечает области предплавления кристаллитов ($T_{пл} = 327$ °С) в политетрафторэтилене [12]. В этой области, как известно [13], молекулярная подвижность проходных макромолекул аморфной фазы полимеров, а также цепей, уложенных в кристаллитах, резко возрастает, что должно стимулировать протекание ожидаемых нами процессов.

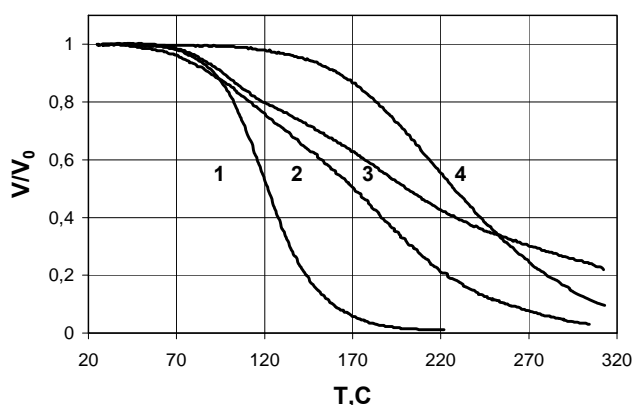


Рис. 2. Влияние термообработки модифицированных пленок ПТФЭ на термостимулированную релаксацию поверхностного потенциала короноэлектретов:
 1 — исходный образец, 2 — обработка тетрабутилтитаном,
 3 — обработка ортофосфорной кислотой, 4 — обработка тетраэтоксисиланом

Результаты соответствующих измерений представлены на рис.2. Видно, что термообработка действительно существенно влияет на электретные характеристики модифицированных образцов (кривые 2, 3 и 4), в то время как ТСРПП электретов из немодифицированных пленок ПТФЭ (кривые 1 на рис. 1 и рис. 2) практически не изменяется. Сравнение данных рис. 1 и 2 надежно подтверждает, что в результате жесткого термического воздействия стабильность электретов из пленок ПТФЭ, обработанных тетраэтоксисиланом (рис. 2, кривая 4), заметно возрастает, тогда как в случае пленок, модифицированных с использованием тетрабутилтитана и ортофосфорной кислоты (рис. 2, кривые 2 и 3) наблюдается снижение термостабильности.

В ы в о д ы

1. Обнаружен эффект стабилизации положительного гомозаряда коронно-электретов из пленок ПТФЭ с поверхностью, химически модифицированной в результате обработки каждым из трех реагентов-модификаторов: тетрабутилтитаном, тетраэтоксисиланом и ортофосфорной кислотой. Указанные реагенты-модификаторы, взаимодействуя с дефектами на поверхности ПТФЭ, формируют наноразмерные оксидные группировки, способные эффективно захватывать и удерживать положительный гомозаряд, внедряемый в поверхность при зарядке в коронном разряде.

2. Комбинированное воздействие на полимерную пленку, включающее обработку поверхности тетрабутилтитаном либо ортофосфорной кислотой с последующей термообработкой при температуре 305–310 °С, приводит к проявлению низкотемпературного релаксационного процесса, свойственного немодифицированным пленкам, и к уменьшению доли заряда, релаксирующей в высокотемпературной области. Жесткая термообработка пленок, модифицированных тетраэтоксисиланом, напротив, приводит к дополнительному росту термостабильности коронноэлектретов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Луцкейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984.
2. Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер—металл: Монография. СПб., 2000.
3. Сесслер Г. Основы физики электретов // Электреты. М., 1983. С. 25–104.
4. Kressman R., Sessler G. M., Gunter P. Space-Charge Electrets // Electrets / Third edition. Vol. 2. Laplacian Press. California, 1999. P. 1–40.
5. Тютнев А. П., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д., Костюков Н. С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М., 2005.
6. 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.
7. 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.
8. Рычков А. А., Гороховатский Ю. А., Рычков Д. А., Кузнецов А. Е. Электретные материалы на основе неполярных полимеров с поверхностными фосфорсодержащими наноструктурами // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 19–25.
9. Малыгин А. А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // Журнал прикладной химии. 1996. (69). № 10. С. 1585–1593.

10. *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.

11. *Simmons J. G., Taylor G. W., Tam M. C.* Thermally Stimulated Currents in Semiconductors and Insulators Having Arbitrary Trap Distributions // Phys. Rev. B: 1973. Vol. 7. № 8. P. 3714–3719.

12. *Катаев В. М., Попов В. А., Сажин Б. И.* Справочник по пластическим массам. М., 1975. Т. 1.

13. *Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С.* Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М., 1988.

A. Rychkov, V. Pak. A. Kuznetsov, D. Rychkov, R. Benberia

**PHENOMENON OF ELECTRET CHARGE STABILIZATION
IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILMS
WITH CHEMICALLY MODIFIED SURFACE**

The problem of electret charge stabilization in polytetrafluoroethylene films has been studied. It has been shown that one of the most promising solutions could be the implementation of polymer surface modification techniques. The treatment of polytetrafluoroethylene film surface with tetraethoxysilan, tetrabutyltitanium and phosphoric acid results in the formation of functional groups capable of effective trapping and storage of electret homocharge.