

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

А.И. Драчев, А. Б. Гильман, А.А. Кузнецов

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова*

Российской академии наук,

117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70, plasma@ispm.ru

Впервые наличие отрицательного электрического заряда на поверхности полимера было обнаружено нами при изучении воздействия тлеющего НЧ-разряда на ПТФЭ [1]. Систематические исследования этого явления и его роли в процессе плазмохимической модификации полимерных материалов были начаты в 1994 году. Для полимеров различной химической природы было установлено образование долгоживущего электретного состояния под воздействием тлеющего НЧ-разряда и разряда постоянного тока (см. табл. и рис.1) с временами жизни, не уступающими термоэлектретам (рис. 2).

Таблица.

Данные по краевым углам смачивания (θ), поверхностной энергии (γ) и плотности поверхностного заряда (Q) для полимерных пленок различной химической природы

Полимер	Плазма	θ , град (по воде)	Поверхностная энергия (γ), мДж/м ²	Плотность зарядов, Q , нКл/см ²
Полиимид	исходный	76	35.4	-0.38
	модифицированный	14.5	70.7	-4.5
Uplex-S	исходный	79	34.5	-0.45
	модифицированный	15	70.7	-4.7
Сополимер ТФЭ+ГФП	исходный	117	27.2	-0.2
	модифицированный	90	37.5	-9.8
ПЭТФ	исходный	76	32.8	-0.2
	модифицированный	15	70.6	-4.7
ПТФЭ	исходный	114.5	10.5	-0.23
	модифицированный	79	34.8	-9.7
Поликарбонат	исходный	82	25.1	-0.53
	модифицированный	21	68.1	-4.8
ПП	исходный	102.5	20.0	-0.4
	модифицированный	37	59.3	-3.5
Поливинилтриме-тилсилан	исходный	109	14.2	-0.3
	модифицированный	19	69.0	-10.4
Политриметилсиллилпропин	исходный	100	19.2	-0.2
	модифицированный	32	62.2	-10.0
Полисульфон	исходный	82.5	30.8	-0.3
	модифицированный	19	68.8	-4.5

Актуальность изучения образующихся полимерных электретов связана, прежде всего, с обнаруженной нами корреляцией между величинами краевых углов смачивания и плотностью поверхностного заряда, возникающего при воздействии плазмы тлеющего разряда на полимерные материалы. Такая корреляция была найдена, в частности, для полимеров, представленных в табл. 1.

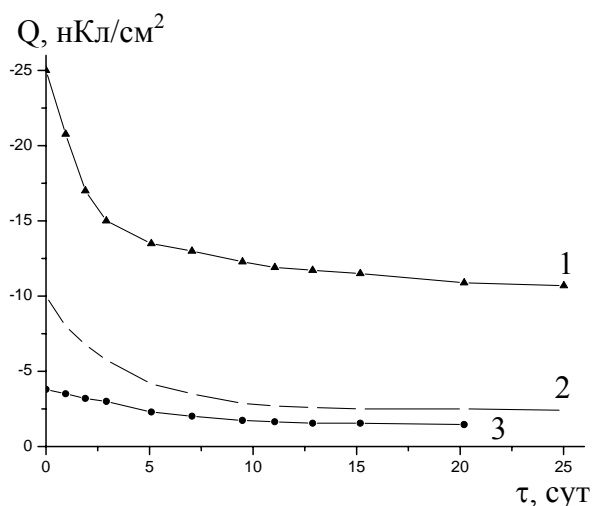


Рис. 1. Зависимость плотности поверхностного заряда (Q) от времени хранения (τ) пленок на воздухе: 1 – ПЭТФ, 2 – ПТМСП, 3 – ПП.

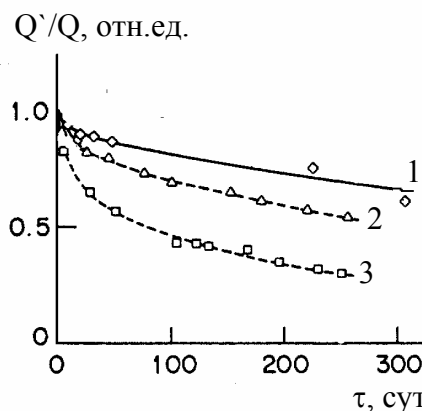


Рис. 2. Зависимость относительной плотности поверхностного заряда (Q'/Q) от времени хранения (τ) пленок на воздухе: 1 – ПК, 2 – ПП, 3 – ПЭТФ. Пленки заряжены термическим способом [2].

Нами было показано, что возникновение электрентного состояния связано с накоплением избыточного отрицательного заряда в поверхностных слоях полимеров. Образование данного заряда вызвано инжекцией электронов из плазмы и их последующим захватом на ловушках. В литературе известно несколько способов получения электрентных состояний в полимерах путем инжекции заряженных частиц. Это инжекция путем обработки поверхности полимеров электронным пучком [2], коронным разрядом [3] и инжекция из металлического электрода [4]. В случаях обработки электронным пучком и в коронном разряде полимер подвергается воздействию частиц высоких энергий (от 1 до 100 кэВ) [2]. В тлеющем разряде в зависимости от расположения образца энергия электронов плазмы составляет от 0.03 до 10эВ. В этой связи несомненный интерес вызывает сравнение механизмов образования и релаксации электрентных состояний.

Инжекция электронов в полимеры под действием электронного пучка и коронного разряда сопровождается деструкцией макромолекул и образованием значительного количества вторичных электронов и дырок. В результате на спектрах термостимулированной релаксации (ТСР) зарядов [2] наблюдается два максимума (рис. 3). Первый (низкотемпературный) максимум наблюдается в области стеклования полимера. Он традиционно объясняется высвобождением вторичных зарядов (электронов и дырок) и их последующей рекомбинацией в результате разрушения ловушек при размораживании молекулярной подвижности. Положение высокотемпературного максимума ТСР в полимерах соответствует обычно положению ρ -максимума термостимулированной деполяризации (ТСД), возникающему в результате межэлектродной поляризации образца при высокой температуре [2]. Высокотемпературный максимум интерпретируют как релаксацию объемного заряда в образце, связанную с прыжковым механизмом движения инжектированных электронов. Общепринято, что положение этого максимума зависит от распределения ловушек в материале. Из рисунков видно, что, значительная часть инжектированного в образец заряда находится в аморфной фазе полимера и релаксирует при температурах, близких к температуре стеклования.

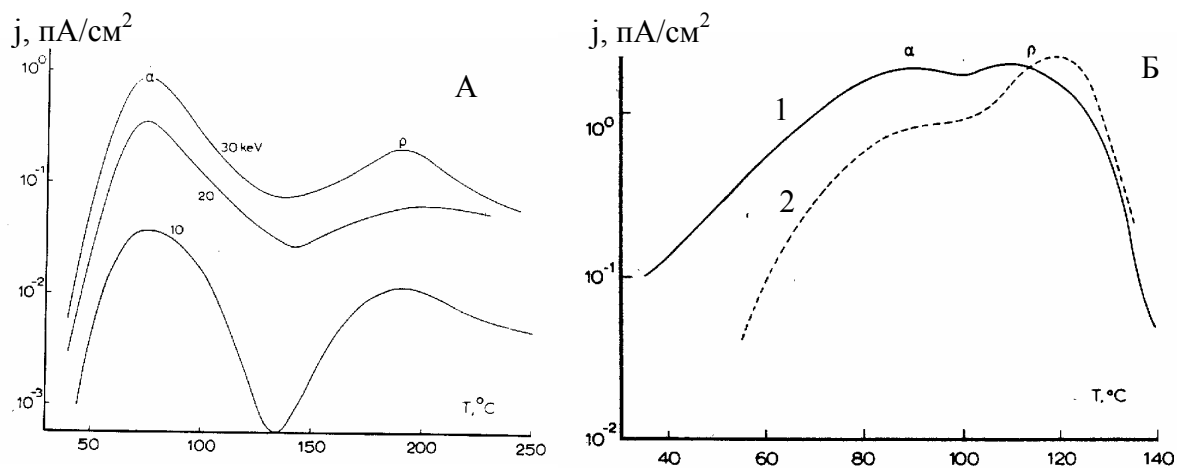


Рис. 3. Термограммы токов ТСР: А – для пленки сополимера ТФЭ+ГФП после воздействия электронного пучка с энергией от 10 до 30кэВ; Б – для пленки ПЭТФ, обработанной отрицательным компонентом коронного разряда (1 – сразу после обработки, 2 – через 24 часа) [2].

Для полимерных электретов, полученных путем инъекции электронов из плазмы тлеющего разряда в полимерный образец, характерным является отсутствие низкотемпературного максимума ТСР (рис.4).

Для полимерных электретов, полученных путем инъекции электронов из плазмы тлеющего разряда в полимерный образец, характерным является отсутствие низкотемпературного максимума ТСР (рис.4). Это связано с низкой энергией инжектированных электронов, которые не разрушают структуру материала и не вызывают образования вторичных зарядов. Из приведенных данных видно, что заряд в полимере, образованный под воздействием низкотемпературной плазмы, является более термически устойчивым, чем заряд, образованный под действием электронов высоких энергий из электронного пучка и коронного разряда.

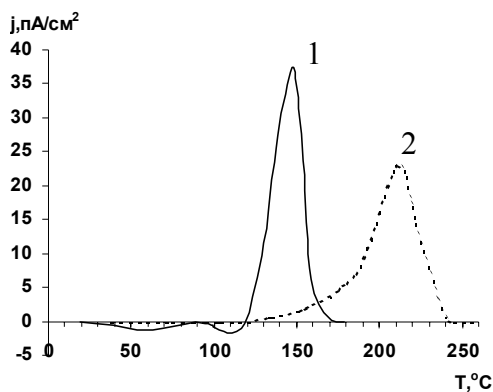


Рис. 4. Термограммы токов ТСР для пленок ПЭТФ (1) и сополимера ТФЭ+ГФП (2) после воздействия плазмы тлеющего разряда

неподвижны, а релаксация заряда проходит за счет инъекции дырок из металлического электрода, напыленного на противоположную поверхность пленки. Однако, при исследовании проводимости полиимидных (ПМ-1, полипиромеллитимид) и ламинированных полиимид-фторопластовых (ПМФ-351) пленок было показано, что при данной температуре электроны имеют достаточно высокую подвижность для перераспределения в объеме образца. В то же время, инъекция дырок в полиимид ПМ-1 из плазмы тлеющего разряда (пленку помещали на катод и обрабатывали положительными ионами) характеризуется ТСР, протекающей при более высоких температурах (170–190°C) (рис.6) [8].

В работе [7] полимеры различной структуры подвергали воздействию электронного пучка с энергией частиц 10–30кэВ. Изучение эволюции распределения инжектированных электронов по толщине пленок при повышенной температуре методом индуцированных лазерным импульсом показало, что, в отличие от других материалов, для полиимидной пленки Kapton H[®] (полипиромеллитимид) уменьшение отрицательного заряда при 120°C происходит без изменения ширины распределения электронного облака в объеме образца (рис.5). Из этих данных был сделан вывод о том, что инжектированные электроны, захваченные на ловушках,

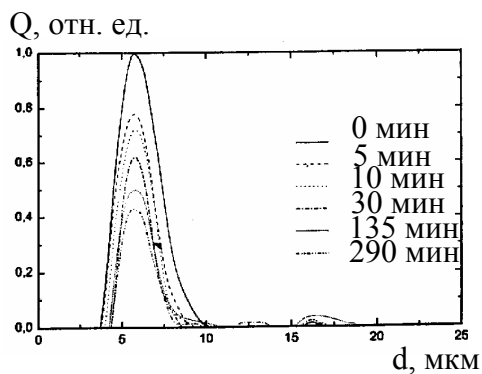


Рис. 5. Изменение распределения заряда по толщине (d) пленки ПИ (25 мкм) при хранении. Образец заряжен электронным пучком (20 кэВ) при 120°C [7].

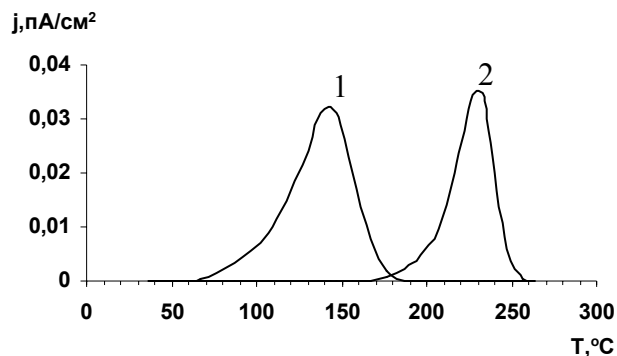


Рис. 6. Термограммы токов ТСП отрицательного (1) и положительного (2) зарядов для пленки ПИ после воздействия плазмы тлеющего разряда.

Из этих данных следует, что транспорт дырок в полиимиде при 120°C невозможен. По-видимому, инжектированные из электронного пучка электроны локализуются на более глубоких ловушках в пленке Kapton H[®]. Образование такого рода ловушек может быть связано с взаимодействием высокоэнергетических частиц с полимером. При температуре 120°C происходит постепенное высвобождение электронов из ловушек, связанное с разрушением последних, и быстрое перераспределение электронов в объеме по ловушкам, присутствующим изначально в структуре полимера.

Обработка в плазме тлеющего разряда позволяет инжектировать в полимер электроны, не вызывая разрушения структуры материала, что дало нам возможность использования этой методики для идентификации электронного транспорта в диэлектриках при изучении их проводимости и межэлектродной поляризации [5, 6]. Нами было показано наличие электронного транспорта для диэлектриков различной структуры: ПЭТФ, полиимид, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, ПП, поликарбонат, полидиметилсилоксан, слюда.

Таким образом, под действием низкотемпературной плазмы в полимерах наблюдается образование стабильного электростатического состояния, связанного с инжекцией в поверхностные слои материала электронов из плазмы и их локализацией на ловушках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдштейн Д.В., Гильман А.Б., Потапов В.К. // *Химия высоких энергий*. 1990. Т.24. №3. С.188.
2. *Electrets*. Ed. By G.M. Sessler. Berlin–Heidelberg–New York: Springer –Verlag. 1980. 404p.
3. Кочевринский В.В., Воробьева Г.А., Шкинев В.М. // *Журн. прикладной химии*. 1995. Т.68. №7. С.1111.
4. Драчев А.И., Пак В.М., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Электротехника 2002 (в печати)*.
5. Драчев А.И., Кузнецов А.А., Гильман А.Б., Валькова Г.А. // *Химия высоких энергий*. 2001. Т. 35. №3. С. 208.
6. Драчев А.И., Гильман А.Б., Пак В.М., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. 2002. Т. 36. №2. С. 143.
7. Sessler G.M., Yang G.M. // *Proceedings of 3th International Conference on Electric Charge in Solid Insulators*. Paris: SFV. 1998. P.38.
8. Гильман А.Б., Драчев А.И., Кузнецов А.А., Потапов В.К. // *Химия высоких энергий*. 1998. Т. 32. №1. С. 50.