

УДК621.315.61

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

К.Б.ГУРБАНОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г.Джавида 33*

В статье представлены результаты исследований процессов, происходящих на поверхности линейных полимерных систем, подвергнутых воздействию электрических разрядов. Выявлено, что процессы, происходящие на поверхности материалов существенно влияют на их физико-химические свойства.

Основные результаты данной работы связаны с теоретическими и экспериментальными исследованиями зарядового состояния диэлектрических материалов, подвергнутых воздействию сильных электрических полей и разрядов, и использованием полученных результатов для выявления физического механизма процессов электризации материалов в целях управления этими процессами. Исследованию подвергались в основном кристаллизующиеся полимерные материалы, содержащие в своем составе в качестве наполнителя определенное количество мелкопористого силикагеля марки КСМ и атомы кристаллического йода.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в поверхностных слоях изученных диэлектриков при воздействии на них электрических разрядов в газах имеет место сочетание следующих основных механизмов: внедрение объемного заряда в диэлектрики, химические реакции продуктов разряда и вещества поверхностного слоя, приводящие к изменению химического состава слоя и микрогеометрии поверхности, изменение дефектности поверхностного слоя из-за внедрения ионов, генерируемых в разряде.

Показано, что при активации разрядами в средах с окислителем имеет место совместное воздействие зарядового компонента разряда и активных продуктов разряда; установлено взаимовлияние различных механизмов.

Установлено, что введение определенного количества наполнителя - силикагеля в состав композиции способствует повышению количества накопленного заряда в исследуемых материалах. Зафиксировано, что наличие в композиционном материале неорганического пористого компонента способствует процессу сохранения зарядового состояния в материале в течение длительного времени и стабилизирует это состояние при изменениях различных технологических параметров. Выявленный факт позволяет рекомендовать исследуемый материал в качестве нового композиционного электретного материала с улучшенными свойствами.

Активированные электрическим разрядом пористые адсорбенты могут применяться либо в чистом виде по прямому назначению, либо как компонент композиционных структур. И в том, и в другом случае для оценки их поведения в электрических полях необходимо знание коэффициентов диффузии и подвижности ионов в структуре пористого адсорбента. В [1] на основе решения уравнения диффузии и сравнения результатов расчета с экспериментальными данными по скорости внедрения ионов в силикагель при его обработке коронным разрядом бы-

ло показано, что значения коэффициента диффузии ионов D_i в силикагеле составляет величину порядка $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. В [2] для коэффициента диффузии нейтральных молекул даются значения $D_0(1-20) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Данные [2] и [1] не противоречат друг другу, т.к. относятся к нейтральному или ионному состоянию адсорбата. В [2] отмечается роль поверхностей миграции нейтральных молекул, или поверхностной диффузии. Очевидно, что в случае поверхностной диффузии ионов соответствующие коэффициенты D_i вообще говоря, должны быть меньше D_0 из-за более сильной связи ионов с поверхностью. Таким образом, тот факт, что $D_i \ll D_0$ на один-два порядка, может указывать на преобладающую роль именно поверхностной диффузии в самом процессе транспорта ионов внутри силикагеля. Теория диффузии и подвижности ионов вдоль поверхности, граничащей с плотным газом, в такой сложной среде, как адсорбированный слой, пока что не создана из-за трудностей адекватного описания самого слоя. Действительно, в слое плотность среды меняется на расстояниях, характерных для межмолекулярных взаимодействий, а граничные условия не удается точно сформулировать ввиду неясности самого понятия границы между неупорядоченной структурой стекла и плотным газом. В то же время ясно, что такие понятия, как коэффициент диффузии и подвижность ионов, сохраняют свой физический смысл поскольку оно

$$\frac{\mu_s}{D_{is}} = \frac{e}{kT} \quad (1)$$

получено в независимости от конкретного механизма столкновений при диффузионном дрейфе. Таким образом, если возможно оценить значения D_{is} адсорбированного слоя, это даст и значения подвижностей μ_s . В [1] величина D_{is} оценена в $(0,8-1) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что дает для эквивалентной подвижности ионов значения $\mu_s = (0,3 \div 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В.с.}$ при 25°C . Эти данные получены для процесса внедрения зарядов при непрерывном их поступлении из внешней зоны коронного разряда, т.е. в сильном внешнем электрическом поле. Величину D_i в отсутствие внешних полей возможно вычислить по экспериментально измеренным характерным временам движения зарядов в структуре при отсутствии внешнего поля, напр., по спектрам термостимулированной релаксации (ТСР) внедренного заряда. В качестве теоретической основы воспользуемся решением уравнения диффузии:

$$\frac{dn}{dt} = D_i \Delta n, \quad (2)$$

полученным в [1, 3] для сферических зерен в виде:

$$n = n_0 \left\{ 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} \sin \frac{k\pi r}{a} e^{-t/\tau} \right\}, \quad (3)$$

где n_0 - концентрация зарядов на поверхности, a - радиус зерна. Из значения постоянной времени процесса

$$\tau = \frac{a^2}{D_i k^2 \pi^2}$$

в первом приближении ($k=1$) получим:

$$D_i = 0,1 \frac{a^2}{\tau} \quad (4)$$

в экспериментах по ТСП внедренных зарядов фронт и спад пиков формируется при одновременном воздействии температурной активации зарядов и их диффузионного дрейфа к нанесенным электродам; разделить влияние этих факторов в суммарном токе при нарастании температуры затруднительно. Однако если вблизи максимума пика образец термостатировать, то с достаточной степенью точности можно считать, что дальнейший выход зарядов к электродам носит чисто диффузионный характер. Некоторая количественная погрешность может возникать в силу того, что заряды дрейфуют по поверхности "транспортных" пор [2], т.е. мезопор и макропор, хотя сама адсорбция ионов может иметь место и в макропорах. В данной работе эта погрешность не учитывается, что эквивалентно факту преобладающей роли мезопор в адсорбции силикагелем.

Согласно соотношению (4) для оценки D_i достаточно знать характерный размер зерна a и постоянную времени τ . Эксперимент проводился следующим образом: отобранные зерна силикагеля регенирировали для создания равных условий, взвешивали, измеряли как эллипсоида вращения, и далее обрабатывали коронным разрядом, после чего на зерна наносились электроды поперек короткой оси. Затем на установке ТСП зерна нагревали и перед выходом на максимум первого пика нагрев отключали и образец термостатировали при температуре максимума. По кривым тока ТСП измеряли постоянную времени спада тока.

Типичные кривые тока ТСП представлены на Рис.1.

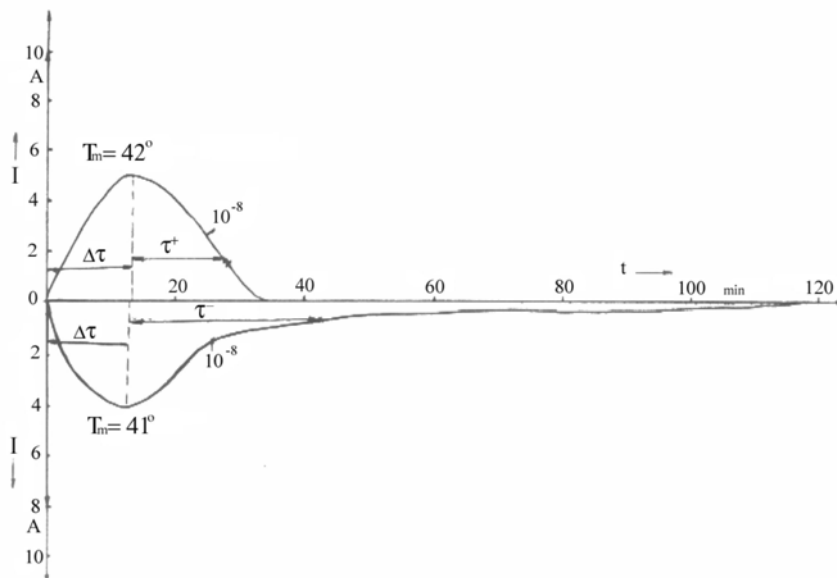


Рис.1.

Кривая тока ТСП при термостатировании образца для получения расчетных данных.

Кроме различия в численных значениях D_i и μ_s на спектрах ТСП заметны качественные "знаковые" различия. Спад τ^+ и τ^- начинается не сразу по экспоненте, а содержит некоторую "площадку", обязанную своим происхождением термоинерции при выходе активированных зарядов. В то же время спад τ^- во времени значительно больше, чем τ^+ . Соответственно значения D_i^- и μ_s^- в дальнейшем должны быть исправлены в два три раза в сторону уменьшения.

Для изученных образцов знак вышедшего заряда соответствует знаку ионов, поступивших из короны на образец. Величина заряда хотя и велика, но обычна для ТСП силикагеля. Время дрейфа слабо зависит от знака, для положительных ионов $\tau^+ \approx 12$ мин, для отрицательных $\tau^- = 20$ мин. Соответственно различаются и

вычисленные по (4) и (2) коэффициенты диффузии и эквивалентные подвижности. Отметим, что полученные значения D_i при выходе зарядов из силикагеля при температуре около $40^\circ\text{C} \div 45^\circ\text{C}$ по порядку величины совпадают со значениями D_i , полученными в [1] для внедряющихся ионов при комнатной температуре. Температурный фактор из-за малого различия в температурах экспериментов в данном случае несущественен [2]. Совпадение значений, полученных при внедрении и при выходе зарядов показали, что в обоих случаях действует один и тот же механизм диффузионного дрейфа. Отметим при этом, что внутренние электрические поля силикагеля довольно велики. Эквивалентная подвижность ионов равна $(1,2 \div 2,7) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Вс}$, при этом заметно некоторое различие в подвижности положительных и отрицательных ионов. Как отмечено в [1], такие подвижности соответствуют энергиям активации зарядов в сотые и десятые доли электрон вольта. Как известно, крупнопористые силикагели имеют размер мезопор около 10нм, мелкопористые $2 \div 3 \text{ нм}$ [2]. Из соотношения истинной плотности (плотности твердой фазы) силикагеля ($2,25 \text{ г/см}^3$) и кажущейся плотности ($1,1 \text{ г/см}^3$) зерен силикагеля следует, что почти в любом модельном представлении линейные размеры пор должны быть равны толщинам "стенок" между ними [2, 4]. Для таких моделей можно получить:

$$\frac{2d_{cl}}{d_n + d_{ct}} = \frac{D_i}{D_{is} - D_i}$$

где d_{cl} - толщина адсорбированного слоя, $d_n + d_{ct}$ - сумма линейных размеров поры и стенки. Обозначив $2d_{cl} / (d_n + d_{ct}) = z$ получим:

$$D_{is} = D_i + D_i / z. \quad (5)$$

Если в (5) $z \approx 0,5$, что соответствует полимолекулярной адсорбции в $5 \div 10$ слоях и практически полному заполнению адсорбированным слоем всего пространства мезопор, то $D_{is} = 3D_i$ и $\mu_s \approx 3\mu_s$. Если же заполнение относительно невелико, например, при $d_{cl} \approx 0,3 \text{ нм}$ $z \approx 0,1$, что соответствует мономолекулярному или же близкому к нему слою, то $D_{is} \approx 10D_i$ и, соответственно, значения поверхностной подвижности μ_s примерно на порядок выше, чем эквивалентная подвижность μ_s в таблице, т.е. $\mu_s^+ \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В.с}$ для положительных и $\mu_s^- < 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В.с}$ отрицательных ионов. Таким образом, эксперименты по ТСП образцов силикагеля, подвергнутых обработке коронным разрядом, позволяют измерить значения коэффициента диффузии в силикагеле, а также количественно оценить диффузию в адсорбированный слой и подвижности ионов вдоль поверхности при наличии на ней адсорбированного слоя.

Показано, что контрастирование композиционных образцов тяжелыми атомами кристаллического йода способствует повышению их зарядового состояния в случае электризации материала коронным разрядом отрицательной полярности, что связано с образованием в материале дополнительных центров захвата электрических зарядов.

Установлены конкретные взаимосвязи между надмолекулярной структурой исследуемых материалов и характеристиками зарядового состояния в них. В частности, путем изменения структурных особенностей исследуемых материалов и контрастирования образцов пленок из полиамида –б атомами йода, однозначно выявлено определяющее значение аморфных областей структуры в процессах образования зарядового состояния.

Установлено, что накопление заряда в исследуемых материалах обусловлено как поляризационными процессами, так и инжекцией носителей извне через электроды.

Проведен теоретический анализ, позволяющий оценить величины эффективной плотности заряда на поверхности различных диэлектрических структур, подвергнутых электромодификации.

Разработана и опробована методика, позволяющая по измеренному значению краевого угла смачивания устанавливать степень электрической зарядки компонентов композиционного материала. Предложена модель процесса электрической зарядки исследуемых диэлектрических материалов, объясняющая экспериментальные факты изменения величины заряда, высвобождаемого при термостимулированной релаксации.

В заключение следует отметить, что установленные в работе новые физические представления о механизме процессов электрической зарядки поверхности твердых тел могут быть использованы при постановке и развитии научных основ технологии и эксплуатации полимерных электретов.

1. Ч.М.Джуварлы, Г.В.Вечхайзер. К.Б.Курбанов, Ф.Т.Рзаев, М.А.Гасанов, *Рукопись деп. В ВИНТИ* 08.09.88, Баку, (1988) 8.
2. И.В.Келцев, *Основы адсорбционной техники*, (1984) 262.
3. Мак-Даниель, *Процессы столкновений в ионизованных газах*, М.-МИР., (1967) 832.
4. С.Брунауэр, *Адсорбция газов и паров*, I (1978) 208.

ELEKTRİK QAZBOŞALMALARININ TƏCİRİNƏ MƏRUZ QALAN DİELEKTRİKLƏRİN BƏZİ XÜCUCİYYƏTLƏRİ

K.B.QURBANOV

Məqalədə elektrik qazboşalmalarının təsirinə məruz qalan xətti quruluşla malik olan polimerlərin səthində reallaşan fiziki proseslərin tədqiqindən əldə edilmiş nəticələr verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, səth hadisələri materialların fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinə əhəmiyyətli təsirlər göstərir.

SOME PROPERTIES OF DIELECTRIC MATERIALS SUBJECTED BY ELECTRICAL DISCHARGES EFFECT

K.B.GURBANOV

Results of researches of processes occurring on a surface of linear polymeric systems subjected to the electrical discharges effect are described. It was revealed, that the processes occurring on materials surface essentially influence their physical and chemical properties.

Редактор: С.Мехтиева