

12

©1993 г.

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЗАРЯЖЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

В.Л.Бычков

Исследованы полимерные сетки, образованные и заряженные в газовой фазе. На основе данных о фрактальных свойствах полимеров определен максимально возможный заряд сетки, образованной при агрегации. Оценено изменение поперечного размера сетки, вызванное давлением зарядов, накопленных ею. Предложенная модель позволяет объяснить результаты ряда экспериментов с полимерными добавками в плазму, эрозионными разрядами, полимерными пленками в плазме и металлоэлектретами.

В связи с развитием физики получения полимерных пленок в газоразрядной плазме, созданием полимерных электретных покрытий, исследованиями эрозионных разрядов с разрушающимися стенками из полимерных материалов представляет интерес изучение полимерных структур-сеток, образованных и заряженных в газовой фазе, а также изменений поперечных размеров таких сеток.

Оценим максимально возможный заряд полимерной сетки, которая образуется в газовой фазе в результате агрегации и последующей полимеризации молекул. При этом будем считать, что частицы полимера заряжены в результате случайных столкновений с электронами и ионами находящимися в газе. В образованной заряженной сетке находятся заряженные звенья полимера и ловушки, представляющие собой субцепи полимера, в которых находятся частицы, заряженные противоположно по отношению к звеньям. Из-за случайного характера заряжения в такой структуре могут существовать области с преобладанием заряда одного знака (подобно таким областям в электретных пленках [1]), хотя в целом структура электронейтральна. При столкновениях с зарядами одного знака сетка может зарядиться униполярно, если в окружающем газе отсутствуют противоположно заряженные частицы, однако ввиду частного характера мы этот случай в работе не рассматриваем.

Как известно [1-3], в полимерных диэлектриках, сеткам из которых посвящено данное рассмотрение, время существования зарядов велико и составляет от единиц до 10^4 с, что объясняется туннельным характером переноса зарядов. Соответственно будем предполагать таким же время существования заряженной сетки.

Для определения величины заряда сетки можно использовать экспериментальные данные по накоплению заряда тонкими полимерными плен-

ками [1,2]. При спроектированной на поверхность пленки плотности заряда σ , толщине пленки l и плотности полимера ρ_0 заряд на единицу массы можно определить как $Q_1 = \sigma/(l\rho_0)$. Другая оценка получается при использовании формулы для внутренней поверхности S пористой структуры, состоящей из шариков радиуса r_0 [4], $S = 3/(\rho_0 r_0)$. Тогда величина заряда на единицу массы равна

$$Q_2 = \frac{6\sigma}{l\rho_0} (l = 2r_0).$$

Эти выражения являются оценками снизу и сверху на заряд полимерной сетки, имеется в виду заряд каждого знака. Первой оценке соответствует заряд, размазанный по полимерной структуре равномерно, второй — по поверхности элементарных ячеек полимера (сферолитов или кристаллитов), образующих сетку. Согласно представлениям физики электретных полимеров [1,2], заряды располагаются в ловушках, распределенных по глубине диэлектрика по экспоненциальному закону с максимальным значением у поверхности. Реальное значение заряда будет находиться между Q_1 и Q_2 , и для оценок будем использовать их среднее значение $(Q_1 + Q_2)/2$.

Для того чтобы найти полный заряд полимерной объемной структуры-сетки, полученной в результате агрегации и последующей полимеризации, воспользуемся результатами физики фракталов, согласно которой полимерные структуры обладают фрактальными свойствами [4-6].

Фрактальные кластеры, так же как и полимерные макромолекулы, представляют собой системы частиц, образованных таким образом, что каждая частица соединена с двумя или тремя ближайшими к ней частицами. При этом они имеют рыхлую, ветвистую структуру, для которой выполняется ряд свойств [5,6]. Одно из них такое, что если на расстоянии $R/2$ от точки кластера провести сферу, то средняя масса в ней изменяется с размером сферы [4,6] по закону

$$m = m_0(R/r_0)^D, \quad (1)$$

где m_0 — масса мономера; r_0 — его размер; D — фрактальная размерность, которая для полимеров равна $D = 2.5 \mp 0.1$ [5,6]. Соответственно число звеньев номера в структуре при данной средней массе будет $N_{ст} = m/m_0$. С учетом (1) заряд полимерной сетки можно определить по формуле

$$Q = (Q_1 + Q_2)m_0(R/r_0)^D/2. \quad (2)$$

Для полимеров, таких как полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиметилметакрилат (ПММА) и др., величина удельного заряда, полученная на основе данных по спроектированной на поверхность пленки плотности заряда [1,2] и формул для Q_1 и Q_2 , оказывается равной $(Q_1 + Q_2)/2 \approx 10^{-2} \cdot (1 \mp 0.3)$ Кл/г, что позволяет определить зависимость максимально возможного заряда полимерной сетки от ее поперечного размера. На рис. 1 представлены результаты расчета по формулам (1) и (2) для заряда, массы и числа звеньев полимерной сетки в зависимости от поперечных размеров для сеток, образованных из мономеров

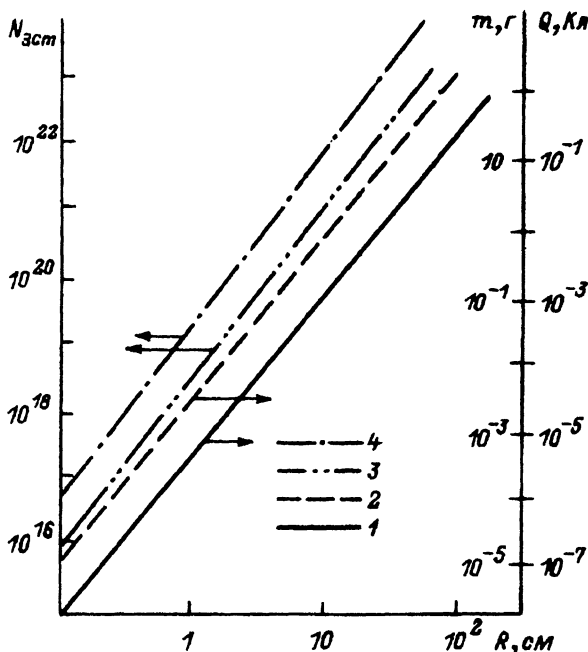


Рис. 1. Зависимость числа звеньев $N_{ст}$ полимера, его массы m (г), и зарядов каждого знака Q (Кл) от поперечного размера сетки R (см).

1, 2 — Q и m для сеток из мономеров метана и целлюлозы соответственно; 3 — $N_{ст}$ для сеток из мономеров метана; 4 — $N_{ст}$ из мономеров целлюлозы.

метана и целлюлозы, при этом выбор мономеров был произвольным. Из расчета следует, что полимерные сетки являются неожиданно электрически емкими структурами. Так, если оценить энергию, запасенную таким сложным трехмерным заряженным клубком по формуле для энергии заряженного шара, учитывая при этом, что заряды каждого знака вносят вклад в энергию независимо, то получим, например, для энергии сетки с поперечным размером ~ 10 см величину $\sim 5 \cdot 10^5$ Дж. Такая энергия может быть накоплена только в полимерном диэлектрике, где невозможна быстрая рекомбинация зарядов, а механическая деструкция полимера существенно ослаблена благодаря механизму растяжения сетки, описание которого дано ниже.

Перейдем к анализу влияния заряжения на изменение линейных размеров полимерной сетки. Как и раньше, будем рассматривать полимерную сетку, в которой находятся заряженные звенья, а в ловушках-субцепях противоположно заряженные частицы. Заряженные звенья и частицы взаимодействуют между собой, частицы в субцепях оказывают давление на макромолекулы полимера, а звенья полимера при этом взаимодействуют между собой.

Аналогичная ситуация известна из задачи о полиэлектrolитической сетке в растворе [7], у которой в растворе происходит диссоциация молекул полимера с образованием заряженных звеньев и контрионов. Подчеркнем, что в рассматриваемом нами случае образование заряженных звеньев и заряженных частиц электронов и ионов происходит в результате заряжения в газовой фазе. Для оценки его влияния на изменение линейного размера сетки воспользуемся теорией [7], развитой для заряженных сеток в растворе, согласно которой изменение размера определяется на основе варьирования свободной энергии заряженной сетки по переменной, характеризующей изменение линейных размеров.

Свободная энергия F сетки имеет вид [7]

$$F = F_{el} + F_{int} + F_0 + F_c, \quad (3)$$

где $F_{el} = 3/2 N_{cc} T (\alpha^2 - 1)$ — свободная энергия сетки при ее деформации; α — характерное изменение размера сетки (α^2 — фронт-фактор), связывающее изменение объема V , занятого сеткой с равновесным V_0 ; $V = \alpha^3 V_0$; $0 < \alpha$; N_{cc} — число субцепей в сетке; T — температура;

$$F_{int} = N_{zc} \cdot T \left(\frac{N_{ct} B}{\alpha^3 V_0} + \frac{N_{ct}^2 C}{\alpha^6 V_0^2} \right)$$

— свободная энергия взаимодействия звеньев в сетке, N_{zc} — число звеньев в субцепи, N_{ct} — число звеньев в сетке, B и C — вириальные коэффициенты для мономеров, из которых состоит полимерная сетка [7,9],

$$F_0 = - \sum_i N_i T \ln \left[\frac{e V_0 \alpha^3}{N_i} \left(\frac{m_i T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} Z_i \right]$$

представляет собой идеальную часть (без учета электростатического взаимодействия) свободной энергии зарядов N_i i -го сорта, массой m_i ; e — элементарный заряд; \hbar — постоянная Планка; Z — статистическая сумма.

Наличие свободной энергии F_0 может приводить к изменению размера сетки за счет дополнительного давления зарядов [7].

Слагаемое F_c связано с кулоновским взаимодействием заряженных звеньев и зарядов

$$F_c = -\frac{2}{3} e^3 \sqrt{\frac{\pi}{T \alpha^3 V_0}} \left(\sum_i N_i \right)^{3/2} \quad (N_i \ll (T/e)^3)$$

и отвечает эффективному притяжению противоположно заряженных звеньев и заряженных частиц.

Минимизация свободной энергии (3) приводит к уравнению

$$\alpha^5 - s \alpha^3 + \lambda \alpha^{3/2} - y / \alpha^3 - X = 0. \quad (4)$$

В отличие от задач о заряженных сетках в растворе, где известны параметры сетки в равновесных условиях при $\alpha = 1$, в данном случае это неизвестно, однако на основании (4) можно судить о максимально возможном растяжении сетки, разрешив (4) относительно максимального и минимального значений переменной и поделив их друг на друга. Полученное соотношение примет вид

$$\frac{r_{\max}}{r_{\min}} \equiv \alpha_{\max} / \alpha_{\min} = \sqrt{\frac{N_i}{N_{cc}}} \left(\frac{|B| / V_0}{2 N_{ct} C / V_0^2} \right)^{1/3},$$

где α_{\max} и α_{\min} — соответственно максимальное и минимальное значения α , а r_{\max} и r_{\min} — соответственно максимальное и минимальное значения поперечного размера сетки.

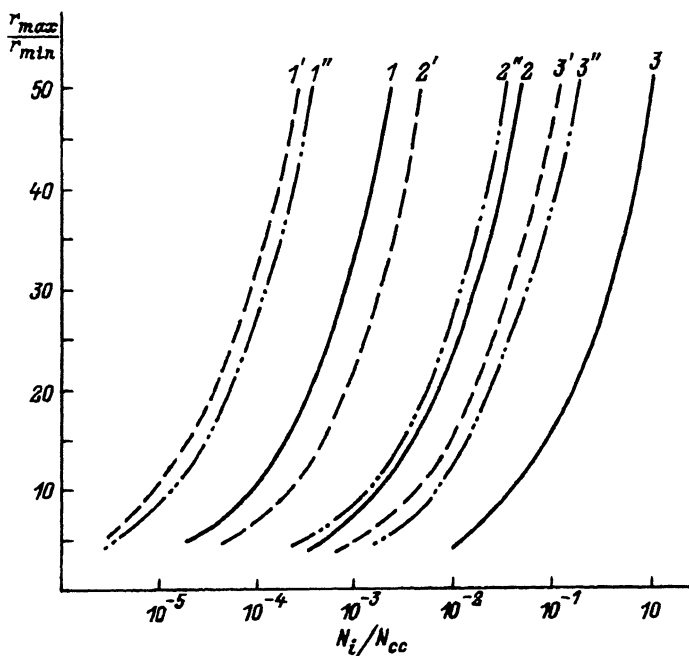


Рис. 2. Зависимость растяжения сетки r_{\max}/r_{\min} от степени ее заряженности N_i/N_{cc} . Число звеньев сетки N_{ct} : 1, 1', 1'' = 10^{17} ; 2, 2', 2'' = 10^{19} ; 3, 3', 3'' = 10^{21} ; 1-3 = CH_4 ; 1'-3' = C_2H_2 , 1''-3'' = C_2H_4 .

Это выражение показывает, во сколько раз может произойти увеличение размеров сетки из первоначально сжатого состояния в зависимости от степени заряженности сетки N_i/N_{cc} (т.е. числа зарядов, приходящихся на субцепь) при данных числе звеньев и температуре, которая определяет величины B и C . На рис. 2 представлены расчеты величины r_{\max}/r_{\min} для заряжения полимерных сеток, состоящих из мономеров CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 , для которых имеется информация по вириальным коэффициентам [8]. Из рис. 2 видно, что у полимерных сеток может происходить многократное увеличение размеров, а свойства полимеров влияют на степень увеличения. Из формулы (5) следует, что с уменьшением числа зарядов на сетке, например, в результате рекомбинации зарядов r_{\max}/r_{\min} уменьшается и сетка может вернуться в исходное состояние. Этот коллапс сетки в газовой фазе аналогичен коллапсу Тонаки в растворе [7], однако он облегчен в связи со значительно меньшей вязкостью окружающей среды.

Использованный выше подход [7] относится к линейной стадии растяжения сеток; по нелинейной стадии сеток, образованных в газовой фазе, в настоящее время информации нет. Поэтому качественно оценим, при каких значениях n_{\max}/r_{\min} может происходить переход в нелинейную стадию на основе данных о полимерной глобуле [9] и полимерного фрактального кластера [4].

Размер полимерной глобулы r_g — полимерного клубка с исключенным свободным объемом равен [9] $r_g = r_0(N)^{1/3}$, где r_0 — размер мономер-

ра (звена), N — их число. Размер полимерного фрактального кластера R , образованного в результате диффузионно-лимитированной агрегации [4], имеет вид $R = r_0(N)^{1/D}$, где r_0 — размер мономера; N — их число; D — фрактальная размерность, определенная выше. Увеличение размера полимерной глобулы до равновесного размера фрактального клубка поэтому будет $R/r_g = N^{(3-D)/3D}$. Так, при $N \sim 10^{18}$ $R/r_g \sim 10$, а при $N \sim 10^{22}$ $R/r_g \sim 15$. При переходе из равновесного состояния в растянутое максимальное увеличение размеров клубка достигает 2–3 раз [7] а значит, максимальное увеличение линейных размеров клубка из глобулярного состояния в растянутое может находиться в диапазоне от 20 до 50 раз, очевидно, такого же порядка будет и растяжение сетки. При больших значениях растяжения полимерная структура будет переходить в нелинейную стадию.

Очевидно, приведенные рассуждения относятся к сеткам, состоящим из клубков длинных цепочек молекул, в случае же коротких цепочек, когда сетка сильно сжата и выполняется соотношение $r_{\max}/r_{\min} \gtrsim 1$, структура просто переходит в напряженное состояние со всеми соответствующими явлениями.

В условиях газовой фазы в электрическом поле или низкотемпературной плазме образование длинноцепочечных агрегатов облегчено в связи с тем, что в электрическом поле под действием поля на частицах структуры наводятся заряды, приводящие в взаимному притяжению частиц [4]. Особенно эффектно это проходит при взаимодействии цилиндрической (в нашем случае цепочка мономеров) и сферической (в нашем случае одиночный мономер) частиц [4], что в конечном итоге приводит к хорошо известному эффекту роста длинных цепочечных агрегатов в электрическом поле.

Растяжение, вызванное зарядением полимера, будет сопровождаться [1,2] увеличением локальной упорядоченности структуры, увеличением размеров упорядоченных областей и увеличением расстояния между элементарными полимерными ячейками. В нелинейной стадии растяжения, при которой развивается деструкция полимера, эти процессы, а также пьезоэлектрический вынос заряда на поверхность полимерных ячеек приводят к облегчению условий пробоя как самого полимера, так и окружающего газа разрядами [1,2], поэтому при высокой степени растяжения возможно свечение сетки.

Подтверждением предложенной модели служат результаты экспериментов [3,10–13]. Так, в работе [11] во время действия импульсного разряда в воздухе атмосферного давления с добавками 1.9% этана и 1.5% метана, а также 2.7% этана и 3.3·10⁻³ объемн.% хлопковых волокон наблюдалось появление светящихся шарообразных образований, которые существовали в течение ~ 2 с. В рамках модели их появление является результатом агрегации и полимеризации с образованием заряженной сетки и переходом ее в растянутое коронирующее состояние.

Аналогичным образом можно объяснить, почему в экспериментах с эрозионными разрядами [10], в которых происходило разрушение стенок, сделанных из ПММА, появлялись светящиеся образования, которые первоначально имели продолговатую форму со слоистой структурой в поперечном сечении. В определенных условиях они имели шарообразную форму, а их время жизни достигало 10⁻² с. С точки зрения физики газо-

вых разрядов появление таких структур и время их жизни объяснить не удается.

В работе [3] наблюдалось увеличение на 16–20% прочности связующего полимера из полиамида при термообработке в контакте с короткозамкнутыми обкладками. В рамках нашей модели при заряджении полимера происходит его растяжение с упорядочением микроструктуры, что в свою очередь приводит к увеличению кристалличности полимера при термообработке и изменению его прочностных свойств.

В работе [12] при обработке полимерных пленок из ПЭТФ, ПЭ, полиамида и целлюлозы в низкотемпературной плазме, в аргоне и кислороде отмечено изменение угла смачиваемости полимера водой. В [13] в экспериментах с политетрафторэтиленовыми пленками в плазме коронного разряда было показано, что изменение краевого угла смачиваемости связано с заряджением сетки. Приведенное выше объяснение изменения микроструктуры полимерной сетки под действием накопленных зарядов применимо и в этом случае, а его макроскопическим проявлением служит изменение смачиваемости полимерной поверхности.

Более подробное сравнение результатов теории и эксперимента требует выпуска отдельной работы, поэтому дальнейшее обсуждение мы оставляем до соответствующей работы.

Следует отметить, что предоставленная выше модель заряженной полимерной сетки может служить основой для модели шаровой молнии, поскольку удовлетворяет важнейшим для теории шаровой молнии критериям: 1) полимерная сетка может накапливать большую электрическую энергию; 2) время жизни такой заряженной структуры составляет несколько секунд и много больше времени жизни шаровых молний в плазменных моделях. В рамках полимерной модели свечение шаровой молнии является результатом пьезоэффекта, возникающего при растяжении заряженной сетки с последующим возникновением разрядов в областях с высокой локальной напряженностью электрического поля. Прохождение шаровых молний через маленькие отверстия в этом случае является проявлением высокоэластичных свойств полимерных сеток, состоящих из длинных цепочечных молекул, которые растягиваются в течениях с поперечным градиентом скорости [14].

Проведенный анализ влияния заряджения на свойства полимерных сеток в газовой фазе, особенно если они образованы в низкотемпературной плазме, показывает, что такие структуры обладают рядом особенностей, присущим как полимерным электретам, так и полимерным клубкам; такие структуры чрезвычайно электроемки, а накопленный ими заряд может приводить к изменению их размеров и соответствующим электромеханическим эффектам.

В заключение автор выражает благодарность Г.А.Луцейкину и А.Ю.Гроссбергу за консультации по физике полимеров и электретов, В.А.Марковцу и С.К.Нечаеву за полезные дискуссии и Б.М.Смирнову за поддержку работы.

Список литературы

- [1] Луцейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.
- [2] Электреты / Под ред. Г.Сесслера. М.: Мир, 1983. С. 11–104.
- [3] Гольдаде В.А., Пиччук Л.С. Электретные пластмассы: физика и материаловедение / Под ред. А.В.Белого. Минск: Наука и техника, 1987. 231 с.

- [4] *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 135 с.
- [5] *Чабра А., Герман Г., Ландау Д.* // Фракталы в физике / Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 179-183.
- [6] *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
- [7] *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
- [8] *Таблицы физических величин. Справочник* / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
- [9] *Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // УФН. 1979. Т. 127. № 3. С. 353-389.
- [10] *Авраменко Р.Ф., Баттин Б.И., Николаева В.И.* и др. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 12. С. 57-64.
- [11] *Ofuruton H., Ohtsuki Y.H.* // *Il Nuovo Cimento*. 1990. Vol. 13C. N 4. P. 761-768.
- [12] *Иванов С.И.* // ХВЭ. 1983. Т. 17. № 3. С. 253-257.
- [13] *Гольдштейн Д.В., Гильман А.Б., Помапов В.К.* // ХВЭ. 1990. Т. 24. № 2. С. 188-189.
- [14] *Лодж А.* Эластичные жидкости. М.: Наука, 1969. 464 с.

Институт высоких температур
Москва

Поступило в Редакцию
21 января 1992 г.
В окончательной редакции
26 мая 1992 г.