

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИНКА НА СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ

Ключевые слова: Полиэтилен, оксид цинка, короноэлектрет, инжектированные носители заряда.

Исследованы короноэлектреты на основе композиции полиэтилена высокого давления и оксида цинка. Введение до 6 об. % оксида цинка в полиэтилен высокого давления на 10 – 20 % повышает его электретные характеристики. Это связано с наличием ловушек инжектированных носителей зарядов, находящихся на границе раздела фаз «полимер – наполнитель», обладающих высокой энергией захвата. Показана возможность получения электретных изделий непосредственно из электретных полимерных композиционных пленок или пластинок обычными методами переработки пластмасс: вакуум-, пневмоформованием, штампованием.

Keywords: polyethylene, zinc oxide, corona electret, injected charge carriers.

Corona electrets based on compositions of low density polyethylene and zinc oxide have been studied. Addition of zinc oxide up to 6 vol.% to low density polyethylene increases its electret properties by 10 – 20 %. It occurs due to appearance of injected charge carriers traps at the “polymer-filler” interface boundary that have high capture energy. Production of electret items was shown to be feasible directly from electret polymer composite films or plates using common processing techniques: vacuum, blow or impact molding.

Введение

В последнее время полимерные пленки широко используются в качестве материалов для создания электретов – материалов, способных длительно сохранять электрический заряд на своей поверхности и тем самым являться источником постоянного электрического поля. Электреты находят применение в электронных устройствах, в современных оптических системах, в биомедицинской технологии и т.д. [1 – 3]. Открываются и новые перспективы применения электретов, например, для упаковки пищевых продуктов [3 – 5]. Для различного применения электретных пленок требуется понимание изменений их свойств от химической и надмолекулярной структуры полимеров, наличия добавок различной природы, влияния различных факторов, вызывающих спад заряда заряженной поверхности. Поэтому изучение электретного эффекта в полимерных материалах представляет интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения.

В качестве материала для изготовления электрета зачастую используют полиэтилен [3, 6, 7], являющийся современным материалом. Полиэтилен способен повышать уровень эффективности любых систем, создаваемых с его применением, к тому же цена этого полимера за счет невысокой себестоимости и экономичности логистических работ, относительно невысока. Немаловажно, что полиэтилен широко применяется в качестве сырья для производства упаковки пищевых продуктов, контейнеров для замороженных продуктов, крышек и т.д.

Для электретирования полиэтилена, как неполярного полимера, целесообразно применять униполярный коронный разряд, как один из самых простых и широко распространенных методов получения полимерных электретов. Когда полимеры подвергаются коронному разряду в воздухе образуются различные ионы и ионные группы, которые ускоряются электрическим полем короны и взаимодействуют с поверхностью образцов. Если

происходит электретирование полимеров в отрицательном коронном разряде на воздухе образуются, в основном, ионы CO_3^- , тогда как при 50% относительной влажности 10% всех ионов составляют ионы типа $(\text{H}_2\text{O})_n\text{CO}_3^-$ [2]. Некоторые из заряженных частиц рекомбинируются на поверхности полимера, вызывая в нем химические изменения, оставшиеся ионы проникают в объем материала, попадая в так называемые энергетические ловушки. Предполагается, что заряд проникает в тонкий слой полимера (порядка 10 – 90 Å), лишь малая его часть ($\approx 4\%$) может проникнуть на глубину порядка 400 Å [2]. Кислородосодержащие ионы, проникаемые в образец в процессе электретирования, образуют постоянное электрическое поле в объеме образца, что создает дополнительное распределение зарядов или ориентацию полярных структур в объеме полимера.

Однако, электреты на основе полиэтилена не всегда отличаются высокими значениями и стабильностью электретных характеристик. Поэтому в настоящее время в научной литературе активно ведется поиск дисперсных наполнителей, модификаторов, добавок, способных существенно повысить электретные свойства крупнотоннажных термопластов [3, 8 – 11]. В литературе встречаются отдельные статьи посвященные электретам на основе композиций полимеров с оксидом цинка [12, 13]. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование влияния оксида цинка на электретные свойства полиэтилена.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭ) марки 11503-070 (ГОСТ 16337-77) с плотностью 0,918 г/см³, средневязкостной молекулярной массой $4,2 \cdot 10^4$ и удельным объемным электрическим сопротивлением $1 \cdot 10^{16}$ Ом·см. В качестве наполнителя использовался оксид цинка ZnO (цинковые белила) с диаметром

первичных частиц 2 – 4 мкм и удельной поверхностью 3 – 4 м²/г.

Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при 135±5 °С, время смешения составляло 3 мин. Образцы в виде пластин толщиной 0,8–1,2 мм готовили прессованием по ГОСТ 12019-66 при 170±5 °С. Поляризацию образцов осуществляли в поле коронного разряда с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации 35 кВ, время поляризации 90 сек. Перед поляризацией образцы выдерживали в термошкафу 10 мин при 90 °С.

Измерение потенциала поверхности электретов $U_{ЭРП}$ проводили периодически (через каждые 24 ч) бесконтактным индукционным методом с помощью вибрирующего электрода по ГОСТ 25209-82. Время от поляризации пластинки до первого измерения потенциала ее поверхности составляло 1 час. Хранение электретных образцов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре и влажности. Эффективную поверхностную плотность зарядов $\sigma_{эф}$ рассчитывали по формуле [14]:

$$\sigma_{эф} = U_k \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / \delta,$$

где U_k – компенсирующее напряжение ($U_{ЭРП}$), В; ε – диэлектрическая проницаемость композиции; ε_0 – электрическая постоянная, равная 8,854·10⁻¹² Ф/м; δ – толщина образца, м.

Время релаксации зарядов τ определяли как время уменьшения потенциала поверхности образцов в e ($\approx 2,71$) раз.

Спектры термостимулированных токов электретов регистрировали при нагревании образцов со скоростью 5° С/мин с помощью специальной измерительной ячейки, снабженной блокирующими алюминиевыми электродами и тефлоновой прокладкой [1].

Термообработку коронозлектретов на основе полиэтилена и его композиций с оксидом цинка проводили в термошкафу при 150 °С в течение 30 минут.

Результаты и их обсуждение

Коронозлектреты на основе полиэтилена обладают начальными значениями электретной разности потенциалов 2,4 кВ, эффективной поверхностной плотности зарядов 59 мкКл/м². Однако уже на 6 сутки электретные характеристики спадают практически в 2 раза, а время релаксации заряда полиэтиленового электрета составляет 12 суток. В зависимости от условий хранения образцов время полной релаксации их заряда колеблется от 90 до 500 суток.

Для композиционных материалов на основе полиэтилена и оксида цинка характер спада электретных свойств во времени аналогичен – в первые сутки хранения наблюдается резкое снижение значений $U_{ЭРП}$ и $\sigma_{эф}$, а затем наступает период

условной стабилизации заряда. Сравнение электретной разности потенциалов композиций полиэтилена с различным содержанием наполнителя на 30-е сутки хранения показано на рисунке 1. Видно, что зависимость $U_{ЭРП}$ композиций от состава носит экспоненциальный характер с максимумом при 1 – 2 об. % наполнителя. Общий ход зависимости электретной разности потенциалов от содержания наполнителя характерен для систем полимер-наполнитель [3, 13, 15].

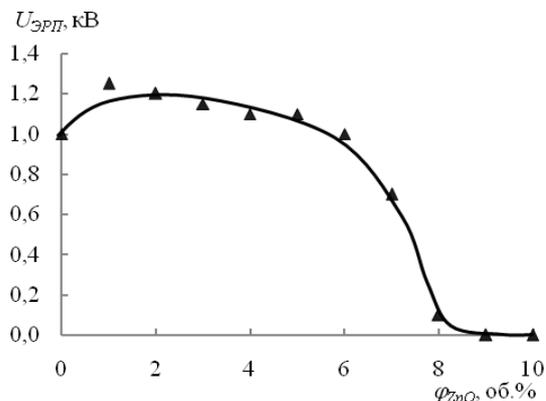


Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов полиэтилена от содержания оксида цинка. Срок хранения электретов – 30 суток

Повышенные значения электретных характеристик композиций полиэтилена с 1 – 6 об. % оксида цинка по сравнению с полиэтиленовыми образцами может быть связано с наличием в композициях глубоких энергетических ловушек, способных к захвату инжектированных носителей зарядов, например, границы раздела фаз «полимер – наполнитель». Для подтверждения данной гипотезы была проведена термостимулированная деполяризация (ТСД) коронозлектретов на основе исходного полиэтилена и полиэтиленовых композиций (рис. 2).

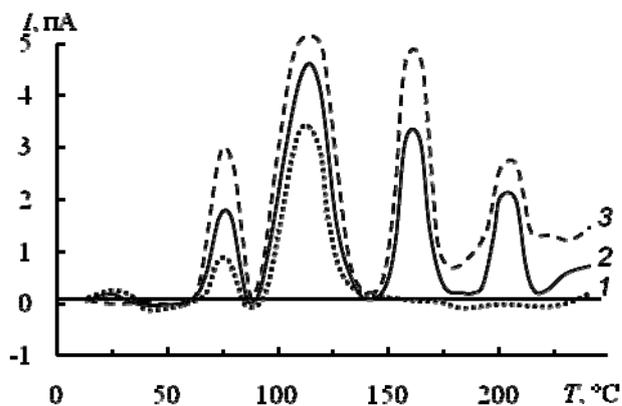


Рис. 2 - Спектры токов термостимулированной деполяризации коронозлектретов на основе полиэтилена (1) и его композиций с 2 об. % (2) и 4 об. % (3) оксида цинка

Видно, что наряду с пиками, характерными для исходного полиэтилена (при $\sim 80^\circ\text{C}$ и $\sim 110^\circ\text{C}$), на спектрах ТСД наблюдаются высокотемпературные пики (для полиэтилена – два пика при $\sim 165^\circ\text{C}$ и $\sim 205^\circ\text{C}$). Энергии активации процесса релаксации заряда, соответствующих этим пикам в полимерных композициях, в 2-3 раза больше, чем энергия активации релаксации заряда в исходном полиэтилене. Подобную картину наблюдали и ранее [3, 9, 13].

Снижение $U_{ЭРП}$ и $\sigma_{эф}$ композиционных короноэлектретов при концентрации наполнителя выше 7 об. %, вероятно, связано с определяющим влиянием электропроводности композиций, которая увеличивается. В наших условиях порог перколяции (или порог протекания, т.е. концентрация оксида цинка, при котором композиция приобретает свойство проводника) для наполненного ПЭВД составляет 8 об. %. Композиции с концентрацией ZnO выше этого значения не электретируются в коронном разряде. Также, уменьшение электретных характеристик полимерных композиций может быть объяснено простым снижением в них количества электретируемого компонента, т.е. полиэтилена.

Анализируя данные ТСД, можно предположить, что, короноэлектреты на основе композиций ПЭВД с ZnO устойчивы к действию повышенных температур. Для выяснения этого вопроса образцы на основе полиэтилена и его композиций были подвергнуты термообработке. Изменения электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности зарядов за это время показаны в таблице 1.

Таблица 1 - Изменение электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности зарядов полиэтиленовых композиционных короноэлектретов при термообработке при 150°C

| электретные композиции | начальные значения | | через 1 час после термообработки | | через 14 суток после термообработки | |
|------------------------|--------------------|---|----------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| | $U_{ЭРП}$, кВ | $\frac{\sigma_{эф}}{\text{мкКл}} \text{ м}^2$ | $U_{ЭРП}$, кВ | $\frac{\sigma_{эф}}{\text{мкКл}} \text{ м}^2$ | $U_{ЭРП}$, кВ | $\frac{\sigma_{эф}}{\text{мкКл}} \text{ м}^2$ |
| ПЭВД | 2,4 | 59,0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ПЭВД с 2 об. % ZnO | 4,5 | 102,0 | 4,0 | 91,0 | 2,1 | 48,0 |
| ПЭВД с 4 об. % ZnO | 2,7 | 65,0 | 2,4 | 58,0 | 1,5 | 36,0 |
| ПЭВД с 6 об. % ZnO | 2,7 | 73,0 | 1,8 | 49,0 | 0,6 | 16,0 |

Видно, что при термообработке короноэлектретов на основе ПЭВД, не обладающего высокотемпературными уровнями захвата инжектированных носителей зарядов, происходит полная релаксация заряда. В то же время, величины $U_{ЭРП}$ и $\sigma_{эф}$ композиционных электретов не спадают до нулевых значений, что подтверждает сделанное предположение.

Таким образом, открывается возможность получения электретных изделий непосредственно из электретных полимерных композиционных пленок и пластинок обычными методами переработки пластмасс – вакуум-, пневмоформованием, штампованием и т.п., а не электретированием уже готовой продукции. Это может существенно повысить производительность производства, облегчить технологический процесс получения электретных изделий и, следовательно, удешевить их.

Заключение

Таким образом, в ходе работы выяснилось, что введение до 6 об. % оксида цинка в полиэтилен высокого давления на 10 – 20 % повышает его электретные характеристики. Это связано с наличием ловушек инжектированных носителей зарядов, находящихся на границе раздела фаз «полимер – наполнитель», обладающих высокой энергией захвата. Разрушение этих ловушек, а, следовательно, и высвобождение из них инжектированного заряда, происходит при температурах выше температуры плавления полиэтилена.

Литература

1. Пинчук Л. С. Электретные материалы в машиностроении / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде. - Гомель: Инфотрибо. 1998. - 288 с.
2. Yovcheva T. Corona charging of synthetic polymer films. – New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. – 60 p.
3. Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Полимерные короноэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения. // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 45–57.
4. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я., Крыницкая А.Ю. Активная упаковка для масла. // Пищевая промышленность. – 2005. – № 7. – С. 18–19.
5. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я. Бактериостатическая упаковка для мясных продуктов. // Пищевая промышленность. – 2006. – № 12. – С. 42–43.
6. Jiang J., Xia Z., Zhang H., Wang Z. Charge storage and transport in high density polyethylene and low density polyethylene // Proc. of 9th Int. Symp. on Electrets. – Shanghai, China, 1996. – P. 128–132.
7. Mizutani T., Taniguchi Y., Ishioka M. Charge decay and space charge in corona – charged LDPE // Proc. of 11th Int. Symp. on Electrets. – Melbourne, Australia, 2002. – P. 15–18.
8. Li X., Wang C., Li L.J., Zhao Y.Y., Wang H.Y., Yang Y. Preparation and Dielectric Property Investigation of Ferrocene/Poly(vinyl pyrrolidone) Composite Membranes // J. of Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – V. 9 (2). – P. 704–708.
9. Godzhaev E.M., Magerramov A.M., Osmanova S.S., Nuriev M.A., Allakhyarov E.A. Charge State of Composites Based on Polyethylene with Semiconductor Filler TlInSe₂ // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2007. – V. 43, № 2. – P. 148–151.
10. Carradò A., Sokolova O., Donnio B., Palkowski H. Influence of Corona Treatment on Adhesion and Mechanical Properties in Metal/Polymer/Metal Systems // J. of Appl. Polymer Science. – DOI 10.1002. – P. 3709 – 3715.
11. Гороховатский Ю.А., Гулякова А.А., Муслимова А.А. О природе электретного состояния в композитных полимерных пленках на основе ударопрочного

- полистирола. // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2011. – № 8. – С. 97–101.
12. *Shaoqing Chen, Rong Huang, Zongren Peng, Xia Wang, Xia Cheng.* The Effect of Nano-ZnO on Withstanding Corona Aging in Low-Density Polyethylene // Proc. of Int. Conf. on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, July 4-9, 2010 – P. B2-22.
13. *Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я.* Коронозлектреты на основе композиций сополимера винилхлорида с винилацетатом и цинковых белил. // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 3. – С. 502–505.
14. *Луццейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия. 1984, 184 с.
15. *Hamidov E.M., Kerimov M.K., Magerramov A.M., Gadzjjeva N.N.* The investigation of morfology and conformation changes of the thin polymeric film, filled by the thin-dispersion ferroelectric particles. // Fizika. – 2004. – V. 10. – № 3. – P. 79–83.

© **М. Ф. Галиханов** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, mgalikhanov@yandex.ru.