

УДК 621.315 (075.8)

М. Э. Борисова, З. Д. Курамшина, Ю. К. Осина

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА С МИКРО- И НАНОДИСПЕРСЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Ключевые слова: полиэтилен, короноэлектрет, диатомит, цеолит, стабильность, электретное состояние, проводимость.

Исследовано влияние микродисперсных добавок диатомита и цеолита на электретные свойства полиэтилена высокой плотности. Состав образцов контролировался путем измерения пропускания лазерного излучения с длиной волны 0,63 мкм через пленки полиэтилена с наполнителями. Изучены стабильность электретного состояния композиций при комнатной температуре и температурная зависимость проводимости композиционных материалов. Показано, что введение диатомита и цеолита увеличивает стабильность электретного состояния полиэтилена. Установлено, что при повышенной температуре роль проводимости пленок в процессе релаксации заряда возрастает.

Keywords: polyethylene, corona electret, diatomite, zeolite, stability, electret state, conductivity.

The influence of dispersed nanoparticles of diatomite and zeolite on electret properties of high density polyethylene was studied. The composition of samples was checked by the transmission measuring of laser radiation with a wavelength of 0.63 micron through a film of polyethylene with nanoparticles. The stability of the electret state and temperature dependence of electrical conductivity of these materials was investigated. It was shown that including of dispersed nanoparticles increases of electret state stability. It was established that the influence of electrical conduction on charge relaxation process with rising of temperature increases.

Введение

Полимерные композиционные электреты нашли широкое применение в различных областях: в электротехнике, медицине, биотехнологиях, при изготовлении упаковок [1, 2]. Большое внимание в науке уделяется изучению влияния микро- и нанодисперсных наполнителей на электретные свойства композиционных материалов [2-5].

В настоящей работе изучено влияние наполнителей на стабильность электретного состояния в композиционных полимерных материалах, изготовленных на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). В качестве наполнителей использовались диатомит и цеолит. Диатомит – это осадочная горная порода (натуральный диоксид кремния), состоящая преимущественно из останков диатомовых водорослей, их химический состав $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он применяется как адсорбент и фильтр в пищевой промышленности, в производстве антибиотиков, бумаги, различных пластических материалов и т.д. Цеолиты – это природные минералы (алюмосиликаты) сложного химического состава: $\text{M}_2\text{mO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, где М – катион, имеющий валентность m; n – коэффициент, характеризующий тип цеолита, иногда называемый силикатным модулем; k – количество молекул воды. Частицы цеолита аморфны и изотропны, их форма приближается к сферической, диаметр частиц составляет 1,6...4 мкм. В порошке отдельные частицы образуют ассоциаты от 10 до 100 мкм. Цеолиты относятся к классу нанодисперсных наполнителей за счет наличия нанопор (3,5-4,1 нм), являющихся функциональными структурными элементами данного модификатора [6].

Целью настоящей работы является сравнение стабильности электретного состояния композиционных пленок ПЭВП с цеолитом и ПЭВП с диа-

томитом и изучение температурной зависимости проводимости пленок с разным процентным содержанием наполнителей.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был выбран ПЭВП марки ПЭНТ11-285Д. Нанопористые наполнители имели следующие характеристики: плотность диатомита – 1,9 г/см³, плотность цеолита – 2,4 г/см³, размер частиц диатомита и цеолита не превышал 50 мкм.

Смешение полимера с наполнителем осуществлялось на смесителе «Brabender Plastograph EC Plus» при (170±5)°С. Время смешения составляло 7 минут. Приготовление пластинок размером 6,7×6,7×0,4 мм (площадь S=11,2 см²) производилось прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре (170±5)°С и времени выдержки 5 мин. Толщины пластинок приведены в таблице 1.

Образцы поляризовались в коронном разряде при отрицательной полярности коронирующего электрода. Напряжение между иглой и плоским электродом $U_{\text{кор}}$ составляло 6 кВ, напряжение на сетке – 400 В, образец заряжался в течение 30 секунд, так как уменьшение времени зарядки приводило к уменьшению стабильности электретного состояния. Поток ионов из области коронного разряда устремляется сквозь сетку к образцу. В процессе зарядки потенциал поверхности электрета повышается. Как только потенциалы поверхности получаемого электрета и сетки сравниваются, электрическое поле между сеткой и электретом исчезает, и дальнейшее накопление заряда в электрете прекращается. Таким образом, применение сетки позволяет зарядить электрет до заданного значения поверхностного потенциала.

Таблица 1 - Толщины исследуемых образцов композиционных материалов

Образец	Толщина, мкм
исходный ПЭВП	280
ПЭВП + 2% диатомита	420
ПЭВП + 4% диатомита	440
ПЭВП + 6% диатомита	380
ПЭВП + 2% цеолита	320
ПЭВП + 4% цеолита	440
ПЭВП + 6% цеолита	390

Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводилось методом компенсации с вибрирующим электродом по ГОСТ 25209-82 [7]. Электретные образцы хранились при нормальных атмосферных условиях.

Известно [8], что стабильность электретного состояния в высокоомных полимерных диэлектриках определяется, в основном, захватом носителей на локализованные состояния (ловушки), которые могут быть как в сравнительно тонком приповерхностном слое, так и в объеме диэлектрика. Из-за физико-химических особенностей строения поверхности полимерных пленок ловушки в приповерхностном слое часто оказываются энергетически более глубокими, чем ловушки в объеме. В результате чего гомозаряд, образованный в процессе получения коронозлектретов из тонких полимерных пленок, часто накапливается на поверхностных ловушках [9, 10], в то время как в образцах толщиной в сотни микрометров может иметь место более сложное распределение заряда по толщине диэлектрика.

Измерение малых токов в изотермическом режиме производилось в интервале температур 90-110°C. При достижении постоянной температуры на образец подавалось напряжение 300 В. Точность определения температуры составляла 2 градуса. Ток зарядки $I_{зар.}$ и ток разрядки $I_{раз.}$ измерялись электротроном марки ЭМ-1, а зависимости $I_{зар.}(t)$ и $I_{раз.}(t)$ регистрировались с помощью планшетного двухкоординатного потенциометра ПДП4-002.

Контроль качества образца с введенными наполнителями осуществлялся оптическим методом (рис.1).

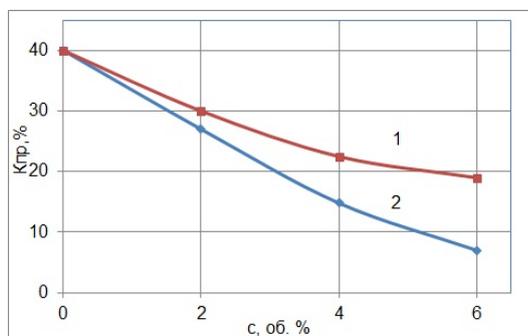


Рис. 1 - Зависимость коэффициента пропускания света с длиной волны 0,63 мкм от концентрации наполнителя: 1 – цеолит, 2 – диатомит

Установлено, что прохождение лазерного излучения с длиной волны 0,63 мкм через пленку ПЭВП с пористыми нанодобавками в виде диатоми-

та и цеолита зависит от концентрации наполнителей «с». Показано, что коэффициент пропускания $K_{пр}$ уменьшается при увеличении концентрации наполнителей в пределах от 0 до 6 % по объему, как для линейно-, так и для эллиптически-поляризованного света, что связано с поглощением и рассеянием излучения. Характер зависимости $K_{пр}(c)$ практически не зависит от вида поляризации излучения. Для композитов с цеолитом наблюдается более слабая зависимость $K_{пр}(c)$, чем для композитов с диатомитом (рис. 1). По-видимому, причиной этого является различие в составе, размере и форме частиц наполнителей, что сказывается на механизме рассеяния и поглощения света [11].

Предложенный оптический метод позволяет контролировать концентрацию частиц наполнителя при изготовлении композиционного материала указанного состава посредством измерения $K_{пр}$ света.

Результаты и их обсуждение

Кинетика релаксации заряда в композиционных пленках ПЭВП с объемной концентрацией от 2 до 6 % диатомита и цеолита изучалась путем измерения электретной разности потенциалов от времени. Зависимости $U_{ЭРП}=f(t)$ измерялись при хранении образцов в комнатных условиях. Ранее было установлено [12, 13], что стабильность электретного состояния исходного ПЭВП ниже, чем ПЭВП, наполненного диатомитом или цеолитом.

В рамках данной работы проведено сравнение стабильности электретного состояния композиционного ПЭВП с цеолитом и ПЭВП с диатомитом. Объемная концентрация наполнителей менялась от 2 до 6 %. Зависимости $U_{ЭРП} = f(t)$ для всех композиционных материалов описываются спадающими с течением времени кривыми. Эти зависимости характеризуются быстрым спаданием $U_{ЭРП}$ при малых временах хранения и относительно стабильным участком при больших временах.

Например, на рисунке 2 приведены кривые $U_{ЭРП}=f(t)$ образцов ПЭВП + 6% цеолита и ПЭВП + 6% диатомита. Как видно из рисунка, времена релаксации τ на относительно стабильном участке близки и составляют для образцов с цеолитом и диатомитом $3,6 \times 10^7$ с и 2×10^7 с, соответственно. Однако у образцов с цеолитом величина заряда больше, чем у образцов с диатомитом (рис. 2). Следовательно, стабильность электретного состояния при введении цеолита оказывается выше, чем при введении диатомита в количестве 6% объемной концентрации. Для образцов ПЭВП с концентрацией наполнителя 4 об.% существенного различия зависимостей $U_{ЭРП}(t)$ не наблюдается.

На основании этого можно сделать вывод о том, что наиболее стабильными оказываются электреты из пленки ПЭВП с объемной концентрацией цеолита 6 %.

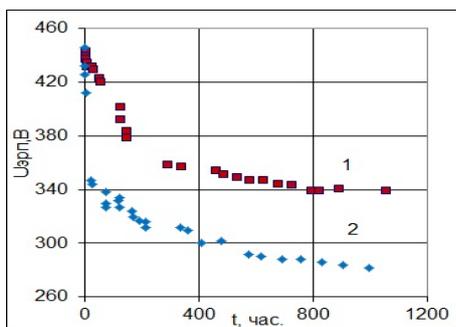


Рис. 2 - Зависимость $U_{эpp}=f(t)$ пленок ПЭВП + 6% наполнителя при комнатной температуре хранения: 1 – цеолит, 2 – диатомит

Для уточнения роли проводимости и возможных процессов, происходящих в диэлектрике при релаксации заряда, исследовались токи зарядки $I_{зар.}=f(t)$ и токи разрядки $I_{раз.}=f(t)$ в изотермических условиях в интервале температур 90-110°C. Напряжение, подаваемое на образец, составляло 300 В., площадь электродов – $2 \times 10^{-4} \text{ м}^2$.

У всех исследованных образцов в указанном интервале температур зависимости $I_{зар.}=f(t)$ и $I_{раз.}=f(t)$ практически симметричны (рис. 3), т.е. выполняется равенство:

$$I_{зар.}(t) - I_{скв} = -I_{раз.}(t) \quad (1)$$

Следует отметить, что это соотношение выполнялось во всем температурном интервале.

Такой характер зависимости, т.е. симметрия токов зарядки и разрядки, характерен, прежде всего, при поляризации Максвелла-Вагнера, когда заряд накапливается в приповерхностных слоях полимерной пленки, а диэлектрик неоднороден по величине проводимости. Однако необходимо иметь в виду, что в случае толстых образцов характер распределения заряда может существенно отличаться.

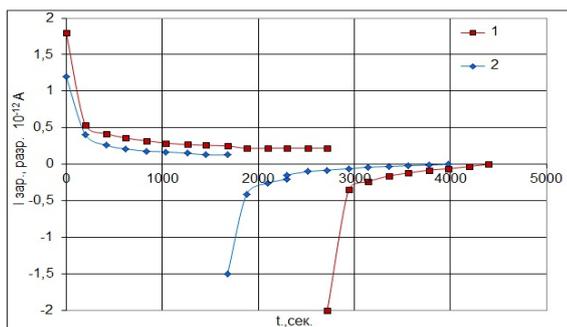


Рис. 3 - Зависимости $I_{зар.}=f(t)$ и $I_{раз.}=f(t)$ пленок ПЭВП + 2% наполнителя при температуре хранения 90°C: 1 – цеолит, 2 – диатомит

Из рисунка 3 видно, что при малых временах токи спадают с большой скоростью, после чего достигают стабильного значения. Такая зависимость тока от времени характерна для полимерных диэлектриков. Однако причины спадания тока могут быть разные. Симметрия токов зарядки и разрядки характерна для дипольно-ориентационной поляризации и для поляризации Максвелла-Вагнера, имеющей место в неоднородных по структуре диэлектриках [8].

Зависимости токов от времени для всех исследованных образцов хорошо описываются суммой двух экспонент с временами релаксации τ_1 и τ_2 :

$$I = I_{01}e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_{02}e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2)$$

По величине тока на относительно стационарном участке из кривых $I_{зар.}(t)$ рассчитывались значения максвелловских времен релаксации $\tau_m = \tau_2$ и удельной проводимости γ :

$$\tau_m = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\gamma} \quad (3)$$

Температурные зависимости проводимости $\gamma(T)$ пленки ПЭВП и композиционных пленок ПЭВП с разным процентным содержанием цеолита и диатомита приведены на рисунке 4. Из рисунка видно, что величина проводимости у образцов исходного ПЭВП существенно выше, чем у образцов с наполнителями диатомита и цеолита.

Если при релаксации заряда проводимость играет определяющую роль, то у исходного образца ПЭВП стабильность электретоного состояния существенно ниже, чем у композиционных пленок.

Зависимости $\lg \gamma = f(5040/T)$, а, следовательно, и $\lg \tau = f(5040/T)$ в интервале температур 90-110°C имеют прямолинейный характер, т.е. зависимости $\gamma(T)$ и $\tau(T)$ описываются экспоненциальным законом. Величина энергии активации проводимости W , определенная по наклону этих прямых, и следовательно, величина энергии активации максвелловских времен релаксации τ_m для разных композиционных материалов лежит в пределах 0,5 эВ (ПЭВП + 2% диатомита) – 1,7 эВ (ПЭВП + 2% цеолита). Для ПЭВП величина W составляет 1,8 эВ.

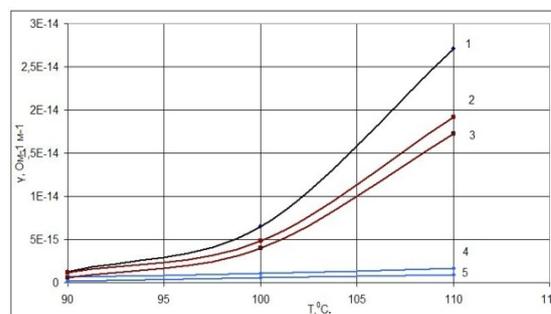


Рис. 4 - Зависимость $\gamma=f(T)$ пленок ПЭВП с различными наполнителями: 1 - исх. ПЭВП, 2 - ПЭВП+2%цеолита, 3 - ПЭВП+6%цеолита, 4 - ПЭВП+2%диатомита, 5 - ПЭВП+2%диатомита

Итак, наиболее стабильным электретоным состоянием обладает композит ПЭВП + 6% цеолита, что следует из зависимости $U_{эpp} = f(t)$. При этом он имеет наименьшую проводимость (рис. 4) и наибольшее время релаксации в области повышенных температур.

В общем случае, в полимерных электретах с гомозарядом релаксация заряда может происходить как за счет освобождения носителей с ловушек, так и за счет собственной проводимости диэлектрика. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что проводимость в исследованных композиционных материалах играет опреде-

ляющую роль в процессе релаксации электрнетного состояния.

Выводы

Стабильность электрнетного состояния ПЭВП с концентрацией цеолита 6 об.% оказывается выше, чем стабильность ПЭВП с такой же концентрацией диатомита.

Оптический контроль образцов показал, что прохождение лазерного излучения с длиной волны 0,63 мкм через пленку полиэтилена с пористыми нанодобавками в виде диатомита и цеолита зависит от концентрации наполнителей. Таким образом, метод оптического контроля целесообразно использовать для определения концентрации введенного наполнителя.

Зависимости токов $I_{зар}=f(t)$ и $I_{раз}=f(t)$, практически симметричны. Введение наполнителя приводит к уменьшению проводимости и к повышению стабильности электрнетного состояния.

Установлено, что зависимость проводимости от температуры описывается экспоненциальным законом, определены энергии активации проводимости и максвелловское время релаксации.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что проводимость диэлектрика играет определяющую роль в процессе релаксации электрнетного состояния при повышенной температуре.

Возможным механизмом накопления и релаксации заряда является поляризация Максвелла-Вагнера, которая обусловлена накоплением заряда в приповерхностном слое диэлектрика и на межфазных границах наполнителя и полимера.

Литература

1. Рычков Д.А., Кузнецов А.Е., Рычков А.А. Стабилизация заряда полимерных электретов: монография. Санкт-Петербург: изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. 159 с.
2. Галиханов М.Ф. Короноэлектреты на основе полимерных композиционных материалов: Монография. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. – 364 с.

3. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Борисова Р.В., Дебердеев Р.Я. Влияние дисперсного наполнителя на электрнетные свойства полиэтилена высокого давления // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 5. С. 89.
4. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Озерин А.Н. Электрнетные свойства нанокпозиционных материалов на основе полипропилена // Нанотехника. 2011. № 2. С. 83-86.
5. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Ахмедов Ф.И., Рустамова Д.Ф.Г., Садыгов Х.А. Особенности зарядового состояния композитов полипропилен – оксиды металлов // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 1. С. 57-60.
6. Челищев Н.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н.Ф. Челищев, Б.Г. Беренштейн, В.Ф. Володин. - М.: Недра, 1987. - 176 с.
7. ГОСТ 25209-82. Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов.
8. Борисова М.Э. Физика диэлектрических материалов, электроперенос и накопление заряда в диэлектриках / М.Э. Борисова, О.В. Галюков, П.В. Цацынкин. Учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехнического университета 2004. –62-75с.
9. Sessler G.M. Distribution and Transport of Charge in Polymers // Electrets. Third edition. – vol. 2. – Laplacian Press. – California. – 1999. – p. 1-80.
10. Рычков А.А. Эффект стабилизации электрнетного заряда в пленках политетрафторэтилена с химически модифицированной поверхностью / А.А. Рычков, В.Н. Пак, А.Е. Кузнецов, Д.А. Рычков, Р.В. Бенберя // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки.-2007. -№ 26 . том 7. с. 137
11. Лукин А.Я. Светорассеяние биологическими микрочастицами – метод экспресс-диагностики в биологии и медицине / А.Я. Лукин, Т.М. Перчанок, А.Э. Фотиади // Научно – технические ведомости СПбГПУ. – 2001. – Т. 2 (24). С. 122-126.
12. Курамшина З.Д. Электрнетные свойства композиций полиэтилена с нанопористым диатомитом / З.Д. Курамшина, М.Ф. Галиханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 1. – С. 124–126.
13. Курамшина З.Д. Влияние цеолита на свойства полиэтилена низкого давления / З.Д. Курамшина, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дербедеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 14. С. 126–128.

© **М. Э. Борисова** – д-р техн. наук, проф. каф. техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники (ТВН и ЭКТ), Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, vladimirl.borisov@gmail.com; **З. Д. Курамшина** – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, tppkm@kstu.ru; **Ю. К. Осина** – асп. каф. ТВН и ЭКТ, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, julia_npf@list.ru.

© **М. Е. Borisova** – Prof., St. Petersburg state polytechnic university, vladimirl.borisov@gmail.com; **Z. D. Kuramshina** - graduate stud., St. Petersburg state polytechnic university, tppkm@kstu.ru; **J. K. Osina** - graduate stud., St. Petersburg state polytechnic university, julia_npf@list.ru.