

Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева, В. М. Стожаров

ВЛИЯНИЕ ТАЛЬКА НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Ключевые слова: композиционный полимер, электрет, полиэтилен, тальк.

Исследовано влияние талька на структуру и электретные свойства полиэтилена высокого давления. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что добавление талька в полимерную матрицу приводит к увеличению доли кристаллической фазы полимера с одновременным ростом среднего размера кристаллитов. Исследования методом термостимулированной деполяризации и изотермической релаксации потенциала показали увеличение стабильности электретного состояния полимера, что можно объяснить изменением структуры полимера, появлением новых электрически активных дефектов и уменьшением проводимости полимера при добавлении в полимерную матрицу талька.

Keywords: composite polymer, electret, polyethylene, talc.

The impact of talc on the structure and electret properties of high-pressure polyethylene has been investigated. Adding talc in the polymer matrix leads to an increase in the share of crystalline phase polymer with a simultaneous increase in the average size of crystallites was established by x-ray structure analysis. Thermally stimulated depolarization and isothermal relaxation potential has shown increasing stability electret state of the polymer, which can be explained by the change in the structure of the polymer, the new electrically active defects and decrease in the conductivity of the polymer adding in polymeric matrix of talc.

Введение

Сфера применения полимерных электретных материалов в современном мире очень широка. Постоянно развивающееся приборостроение, медицина, производство упаковочных материалов требуют применения материалов, лучше сохраняющих электретное состояние, чем простые полимеры типа полиэтилена, полипропилена, полистирола и т.д. Одним из способов изменения электретных свойств полимерных материалов является введение в них дисперсных наполнителей [1-3]. В данной работе было исследовано влияние талька на электретные свойства полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись пленки полиэтилена высокого давления марки 11503-070 с различным содержанием талька (0-10 об. %). Толщина пленок порядка 250 мкм. Частицы талька марки ПМК-27 имели пластинчатую форму с линейным размером поперечного сечения несколько микрон и длиной порядка 10-40 мкм. Смешение полимера с наполнителем осуществлялось в течение 5 мин при температуре 130°C. Пленки изготавливались прессованием при температуре 195±5°C под давлением 15 МПа.

Исследование структуры представленных образцов осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «ДРОН-7». Исследование электретных свойств осуществлялось методами изотермической релаксации потенциала (ИТРП) при помощи измерителя параметров электрического поля ИПЭП-1 и термостимулированной деполяризации (ТСД) на анализаторе термостимулированных токов TSC-II ("Setaram"). Электретирование образцов осуществлялось в поле коронного разряда или в электростатическом поле двух плоских электродов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования структуры образцов показали, что дифракционные спектры исходного полимера соответствовали полиэтилену орторомбической кристаллической системы [4].

При добавлении в полимерную матрицу талька наблюдались следующие изменения структуры (таблица 1):

- межплоскостные расстояния с ростом процентного содержания талька не изменяются;
- степень кристалличности полимеров с ростом процентного содержания талька возрастает;
- средний размер кристаллитов также возрастает с ростом процентного содержания наполнителя.

Таблица 1 – Характеристики структуры композитных образцов полиэтилена, наполненных тальком

γ , об. %	d , Å	n , %	a , нм
0	4,08	24,3	23,8
2	4,04	36,0	36,0
4	4,04	45,6	42,5
8	4,07	48,4	44,7
10	4,08	51,2	49,1

Здесь γ – доля наполнителя; d – межплоскостные расстояния, рассчитанные для угла рассеяния $2\Theta = 21,9^\circ$; n – степень кристалличности; a – средний размер кристаллитов

При исследовании электретных свойств композитных образцов было обнаружено, что увеличение содержания наполнителя приводит к изменению времени релаксации электретного состояния (рис. 1). Зависимость времени релаксации от процентного содержания наполнителя носит также немонотонный характер, достигая максимума

при определенном процентном содержании талька (рис. 2).

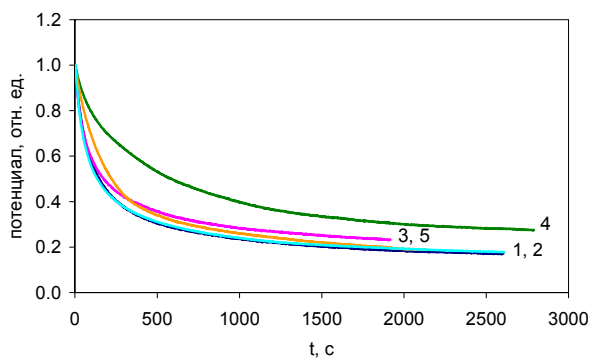


Рис. 1 – Изотермическая релаксация потенциала образцов полиэтилена, наполненного тальком. Температура поляризации – 70°C. Поляризация проводилась в отрицательном коронном разряде. 1 – ПЭВД; 2 – ПЭВД + 2 об.%; 3 – ПЭВД + 4 об.%; 4 – ПЭВД + 8 об.%; 5 – ПЭВД + 10 об.% талька

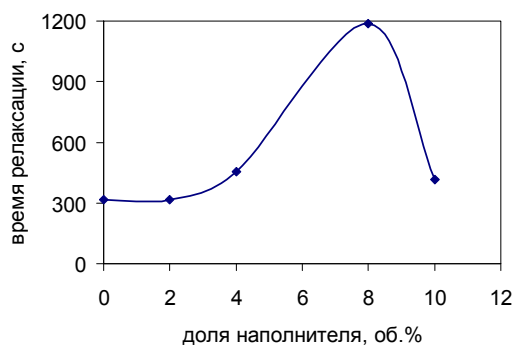


Рис. 2 – Зависимость времени релаксации электретоного состояния в исследуемых образцах при температуре 70°C от доли наполнителя в объеме полимера

Исследование релаксации электретоного состояния исходного и композитного полимерных материалов методом термостимулированной деполяризации обнаружило существенное влияние введения наполнителя на спектры токов деполяризации (рис. 3).

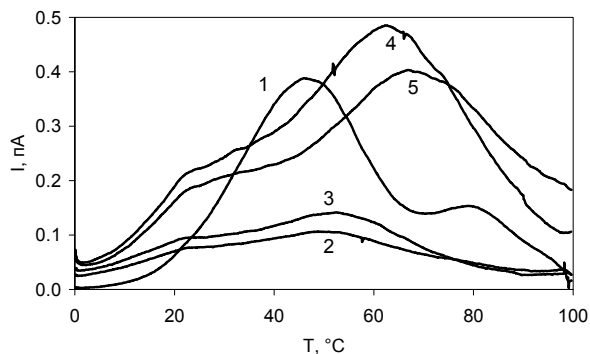


Рис. 3 – Температурные зависимости токов деполяризации для композитных образцов с тальком. Температура поляризации – 70°C. 1 – ПЭВД; 2 – ПЭВД + 2 об.%; 3 – ПЭВД + 4 об.%; 4 – ПЭВД + 8 об.%; 5 – ПЭВД + 10 об.% талька

На спектре ТСД исходного полимера наблюдаются два релаксационных процесса, максимумы которых находятся при температурах 45°C и 80°C. За первый пик, скорее всего, отвечает высвобождение заряда с ловушек, находящихся в объеме полимера. Возникновение таких ловушек может быть связано с целым рядом структурных аномалий, таких как наличие примесей, дефектов мономерных единиц, нерегулярности в цепях. Также локализация заряда может происходить на границе кристаллической и аморфной фаз полиэтилена. Второй пик связан с высвобождением заряда, происходящим при размягчении полимера при температурах, близких к температуре плавления.

На спектрах ТСД композитных образцов виден релаксационный процесс с максимумом в области температур около 20°C, протекающий и в исходном полимере тоже. В области 50–60°C наблюдается еще один процесс, положение максимума которого сдвигается в область более высоких температур при увеличении доли наполнителя. При этом пик, соответствующий этому процессу, достаточно широк, что может говорить о широком распределении электрически активных дефектов по энергии активации и/или частному фактору.

Величина деполяризационных токов в системах полимер/тальк коррелирует с величиной времени релаксации поверхностного потенциала (рис. 4). При этом в образцах с лучшей стабильностью электретоного состояния протекает больший ток.



Рис. 4 – Зависимость времени релаксации при температуре 70°C и максимумов токов деполяризации от содержания талька в полиэтилене

Объяснить такое поведение тока и потенциала можно появлением новых электрически активных дефектов при добавлении в полимерную матрицу талька. Роль таких дефектов может играть граница фаз полимер-наполнитель, на которой происходит накопление заряда. Увеличение содержания наполнителя приводит к увеличению площади этой границы, а, следовательно, и к увеличению заряда, накапливающегося на ней. Релаксация этого заряда с одной стороны приводит к увеличению тока, текущего через образец, а с другой стороны может увеличиться и количество зарядов, остающихся на границе. Если при этом также уменьшается и проводимость полимера, то

мы наблюдаем и увеличение тока при повышении доли наполнителя, и улучшение электретных свойств полимера.

Проводимость полимера при добавлении в него талька может уменьшаться за счет наличия ОН-групп на краевых участках частиц наполнителя. В работах [5, 6] установлено, что сорбция воды полимером из окружающей среды приводит к существенному увеличению удельной электропроводности полимеров.

Авторами работ [7, 8] была обоснована модель проводимости полимеров, согласно которой носителями заряда в полимере являются отрицательно и положительно заряженные вакансии водорода в цепях полимера. Такие вакансии возникают, например, при взаимодействии молекул воды H_2O и ее ионов H_3O^+ и OH^- с атомами водорода, входящими в структурные группы цепей – CH_2 –, $-CH-$, $-CH_3$ –. Соответственно, при сорбции воды, находящейся в объеме полимера, частицами наполнителя, уменьшается количество образующихся вакансий водорода в цепи полимера, и, как следствие, уменьшается его проводимость. Соответственно, частично улучшение электретных свойств полиэтилена может быть связано с адсорбцией молекул воды краевыми участками частиц наполнителя.

Спектры ТСД были обработаны методом Богуна-Буса (способ «варьирования скорости нагревания») [9]. Если пренебречь температурной зависимостью эффективного частотного фактора, то для двух скоростей нагревания можно записать следующее выражение для вычисления энергии активации:

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m2} - T_{m1}} \cdot \ln \frac{\beta_2 T_{m1}^2}{\beta_1 T_{m2}^2},$$

где T_{m1} и T_{m2} – температуры, соответствующие максимумам токов деполяризации спектров, полученных при двух скоростях нагревания; β_1 и β_2 – скорости нагревания; E – энергия активации электрически активных дефектов (ЭАД).

Значения энергий активации, рассчитанные для пиков с максимумами в области 50–60°C, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Энергия активации электрически активных дефектов в исследуемых образцах

γ , об. %	0	2	4	8	10
E , эВ	1,38	1,71	1,87	2,09	1,17

Из таблицы 2 видно, что добавление талька приводит к появлению в полиэтилене новых, более глубоких ловушек. Это согласуется с литературными данными – появление в различных полимерах новых энергетических ловушек с высокой энергией захвата инжестированных носителей зарядов при введении талька наблюдалось и ранее [3, 10, 11].

Закключение

Таким образом, добавление талька в полиэтилен высокого давления приводит к увеличению стабильности электретного состояния полимера. Этот результат можно объяснить увеличением доли кристаллической фазы полимера с одновременным ростом среднего размера кристаллитов, появлением новых электрически активных дефектов и уменьшением проводимости полимера при добавлении талька в полимерную матрицу.

Литература

1. Shaoqing Chen, Rong Huang, Zongren Peng, Xia Wang, Xia Cheng, *Proc. of Int. Conf. on Solid Dielectrics*, Potsdam, Germany, July 4-9, B2-22 (2010).
2. Ю.А. Гороховатский, А.А. Гулякова, А.А. Муслимова, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 97–101 (2011).
3. М.Ф. Галиханов *Материаловедение*, 7, 15-29 (2008).
4. M. Butler, A. Donald, W. Bras, G. Mant, *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6383-6393 (1995).
5. Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская, М.П. Эйдельмант, С.Н. Койков, В.П. Шуваев, М.Э. Борисова, *Электрические свойства полимеров*. Л.: Химия, Ленинград 1986, 224 с.
6. В.Н. Манин, А.Н. Громов, В.П. Григорьев, *Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов*. – Л.: Химия, Ленинград, 1986, 184 с.
7. Ю.А. Гороховатский, Л.Б. Анискина, А.С. Викторович, И.Ю. Гороховатский, Е.А. Карулина, Б.А. Тазенков, Д.Э. Темнов, О.В. Чистякова, *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*, 79, 47-61 (2009).
8. Л.Б. Анискина, А.С. Викторович, М.Ф. Галиханов, Д.Э. Темнов, *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*, 135, 24-36 (2010).
9. Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский, *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков*. – М.: Наука: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1991, 248 с.
10. М.Ф. Галиханов, В.А. Гольдаде, Р.Я. Дебердеев, *Высокомолекулярные соединения*, 47, 2, 264-269 (2005).
11. М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев, *Вестник Казанского технологического университета*, 4, 45-57 (2010).

© Д. Э. Темнов – доц., зам. директора НИИ физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, tde@herzen.spb.ru; Е. Е. Фомичева – зав. лаб. «Цифровых образовательных ресурсов и педагогического проектирования» РГПУ им. А.И. Герцена, e.e.fomicheva@gmail.com; В. М. Стожаров – инженер-исследователь НИИ физики РГПУ им. А.И. Герцена.

© D. E. Temnov - associate professor, deputy director of Scientific Research Institute of physics of Herzen State Pedagogical University, tde@herzen.spb.ru; E. E. Fomicheva - head of a laboratory Digital Education Resource and Pedagogical planning, e.e.fomicheva@gmail.com; V. M. Stojarov - research engineer of Scientific Research Institute of physics of Herzen State Pedagogical University.