

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 (« 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 $4,2 \times 10^4$ и удельным объемным электрическим сопротивлением 1×10^{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 УЭРП 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 $s_{эф}$ рассчитывали по формуле [14]: $s_{эф} = U_k \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 / d$, где U_k – компенсирующее напряжение (УЭРП), В; ϵ – диэлектрическая проницаемость композиции; ϵ_0 – электрическая постоянная, равная $8,854 \times 10^{-12}$ Ф/м; d – толщина образца, м. Время релаксации зарядов t 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 короноэлектретов на основе полиэтилена и его композиций с оксидом цинка проводили в термошкафу при 150 °С в течение 30 минут. Результаты и их обсуждение Короноэлектреты 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 УЭРП и сэф, 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 УЭРП 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) короноэлектретов на основе исходного полиэтилена и полиэтиленовых композиций (рис. 2).

Рис. 2 Спектры токов термостимулированной деполяризации короноэлектретов 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 УЭРП и сэф 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 термо-обработки через 14 суток после термо-обработки УЭРП, кВ сэф, мкКл м2 УЭРП, кВ сэф, мкКл м2 УЭРП, кВ сэф, мкКл м2 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 УЭРП и сэф 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.