

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: $M_2mO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot kH_2O$, где M - 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 диатомитом и изучение температурной зависимости проводимости пленок с разным процентным содержанием наполнителей. Экспериментальная часть В качестве объектов исследования был выбран ПЭВП марки ПЭ2НТ11-285Д. 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 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$. 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 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$ 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 $U_{кор}$ 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 УЭРП 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 короноэлектретов 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 электрометром 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 диатомита 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 Кпр 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 $3,6 \cdot 10^7$ с и $2 \cdot 10^7$ 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 $U_{ЭРП}=f(t)$ 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 - 2×10^{-4} м². 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: $I_{зар}(t) - I_{скв} = -I_{раз}(t)$ (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 : (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 : (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 $U_{эрт} = f(t)$. 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 определяющую роль в процессе релаксации электретоного состояния. Выводы. Стабильность электретоного 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 электретного 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 электретного 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.