

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 $195 \pm 5^\circ\text{C}$ 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

g, 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 g - доля наполнителя; d - межплоскостные расстояния, рассчитанные для угла рассеяния $2Q = 21,9^\circ$; 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 электретного состояния в исследуемых образцах при температуре 70°C от доли наполнителя в объеме полимера

Исследование релаксации электретного 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 электретного 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 электречных 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 электречных 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: , где T_{m1} и T_{m2} - температуры, соответствующие максимумам токов деполяризации спектров, полученных при двух скоростях нагревания; b_1 и b_2 - скорости нагревания; E - энергия активации электрически активных дефектов (ЭАД). Значения энергий активации, рассчитанные для пиков с максимумами в области $50-60^\circ C$, приведены в таблице 2. Таблица 2 - Энергия активации электрически активных дефектов в исследуемых образцах г, 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 инжектированных носителей зарядов при введении талька наблюдалось и ранее [3, 10, 11]. Заключение Таким образом, добавление талька в полиэтилен высокого давления приводит к увеличению стабильности электречного 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.