

Введение Практическая потребность получения электрических аналогов постоянных магнитов - электретов с заданными свойствами стимулировала и продолжает стимулировать физические исследования достаточно сложных явлений, лежащих в основе так называемого электретного состояния диэлектриков, в том числе полимеров [1]. Области использования электретов, полученных методом коронного разряда, являются: электроника и машиностроение, оптика и медицина, фильтрация и биотехнология [1-3]. Использование полиэтилена в качестве основы для создания электретов актуально и перспективно, в силу его дешевизны, распространенности, большого объема выпуска в России и в мире. Однако, электреты на основе полимеров не всегда отличаются высокими значениями и стабильностью своих характеристик. Поэтому в настоящее время в научной литературе активно ведется поиск дисперсных наполнителей (в т.ч. наноразмерных), модификаторов, добавок, способных существенно повысить электретные свойства крупнотоннажных термопластов. В литературе встречаются отдельные статьи посвященные электретным композициям полимеров с наночастицами, которые способны повысить электретные свойства полимеров в 1,5-3 раза [4-7]. Одним из перспективных наполнителей применяющихся в промышленности является диатомит общей формулы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Диатомит - осадочная горная порода, состоящая преимущественно из панцирей древних водорослей, - имеет природную нанопористую структуру с частицами в несколько микронов и пораами от одного до ста нанометров. Однако, несмотря на низкую стоимость диатомита, его использование в качестве наполнителя полимерных композиций весьма ограничено (около 10% от общего производства диатомита) [8, 9]. Целью настоящей работы является исследование влияния диатомита на электретные свойства полиэтилена. Экспериментальная часть В качестве объектов исследования был выбран полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки ПЭ293-285Д. В качестве наполнителя использовался диатомит с плотностью 1,9 г/см³, диаметром частиц меньше 50 мкм. Смешение полимера с диатомитом осуществляли на смесителе «Brabender Plastograph EC Plus» при $170 \pm 5^\circ\text{C}$ и времени смешения 7 минут. Приготовление пластинок размером 6,7×6,7×0,4 мм осуществляли прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре $170 \pm 5^\circ\text{C}$ и времени выдержки 5 мин. Распределение диатомита в полимере изучали на оптическом микроскопе. Измерение показателя текучести расплава было определено согласно ГОСТ 11645-93 на вискозиметре ИИРТ-5м. Электретирование полимерных пластинок осуществляли в коронном разряде с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пластинкой и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации - 30 кВ, время поляризации - 30 сек. Перед электретированием пластинки выдерживались 10 минут в термошкафу при температуре 100°C. Хранение

электретных образцов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре и влажности. Измерение электретной разности потенциалов проводили методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Время от поляризации пластинок до первого измерения значения их составляло 1 час. Инфракрасные спектры (ИК – спектры) пропускания композиций измерялись на инфракрасном Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» в диапазоне 1000 – 4000 см⁻¹ методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Качество распределения диатомита в полиэтилене изучалось под электронным сканирующим микроскопом с элементным анализом EVEX Mini SEM SX-3000. Результаты и их обсуждение

Процесс смешения полимера с диатомитом возможно проследить на персональном компьютере в виде зависимостей крутящего момента валков и температуры расплава от времени смешения. В момент, когда крутящий момент принимает постоянную величину, достигается полное, качественное распределение диатомита в полиэтилене, это означает, что диатомит в полиэтилене распределился. Качество распределения диатомита в полиэтилене изучалось на электронном сканирующем микроскопе. Исследования показали, что распределение диатомита равномерно по всему объему полимера, крупных агломератов не наблюдается. Частицы диатомита

Рис. 1 – Распределение диатомита в полиэтилене

Как известно, стабильность электретного состояния в полимерных диэлектриках в решающей степени определяется локализованными состояниями (ловушками) на поверхности. В силу физико-химических особенностей строения поверхности этих материалов поверхностные ловушки в них часто оказываются энергетически более глубокими, чем объемные ловушки. В результате гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов, накапливается на поверхностных ловушках и эффективно удерживается в них. Исследования электретных свойств полиэтилена с диатомитом показали, что присутствие диатомита влияет на проявление в полиэтилене электретного эффекта: повышение количества наполнителя увеличивает электретные характеристики композиций (рис. 2). В качестве ловушек – границ раздела фаз, в том числе нанопустоты из-за нанопористости диатомита, в которых удерживается гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов. В работе [5] увеличение электретных характеристик полиэтилена при введении диоксида кремния различных модификаций объяснили следующим образом. При введении наполнителя в полимер несколько снижается электропроводность композиций, что связали с уменьшением содержания «катализаторов» электропроводности: молекул H₂O (в пленках, содержащих диатомит), которые адсорбируются частицами наполнителя. Авторы [5] оптическими методами установили, что введение диоксида кремния в ПЭ приводит к повышению его плотности и степени кристалличности в составе композита и, вследствие этого, к снижению его влагопроницаемости, что ведет к уменьшению проводимости, а

значит, к повышению стабильности электретного состояния композитных пленок [5]. Подобное объяснение применимо и к исследуемым электретным композициям ПЭ с диатомитом. Рис. 2 - Зависимость электретной разности потенциалов полиэтилена от содержания диатомита в фазе стабилизации заряда. Также в работе были исследованы реологические свойства композиций. Показатель текучести расплава ПЭНД марки ПЭ293-285Д равен 0,67 г/10мин. При увеличении процентного содержания диатомита в полиэтилене, уменьшается значение показателя текучести расплава от 0,53 до 0,38 г/10мин. Понижение вязкости расплава композиций полиэтилена при введении диатомита объясняется тем, что твердые частицы наполнителя не деформируются в расплаве, что препятствует течению полимера. Также, при столкновении частиц наполнителя, увеличиваются затраты энергии на трение частиц, что затрудняет течение расплава, а чем больше содержания количества наполнителя в составе композиции, тем вероятность их столкновения выше. Так как диатомит имеет нанопористую структуру, то адсорбция более интенсивная, происходит диффузия макромолекул полимера к поверхности крупных, твердых частиц наполнителя. Для установления изменений химической структуры поверхности полиэтилена и его композиций с диатомитом при электретировании были изучены ИК спектры (МНПВО) исследуемых систем (рис. 3). Из спектров (рис. 3) видно, что пики, соответствующие колебаниям группы $-CH_2-$ (2925 см^{-1} , 1470 см^{-1} и 721 см^{-1}) полиэтилена, наполненного ПЭ и электретных материалов не отличаются. Однако видно, что интенсивность полосы 1096 см^{-1} , соответствующей колебанию $>C=O$ группы существенно изменяется. Увеличение содержания кислородосодержащих групп в составе полиэтиленовых композиций при наполнении объясняется тем, что сам наполнитель содержит кислород в своем составе. Содержание кислородосодержащих групп в электретах превышает 1, %, ν , см^{-1} . Рис. 3 - ИК - спектр пропускания пленок: 1 - полиэтилен, 2 - электретированный полиэтилен, 3 - полиэтилен с 6% диатомита, 4 - электретированный полиэтилен с 6% диатомита.

Содержание кислородосодержащих групп в незаряженных композициях. Это связано с тем, что при электретировании полимеров происходит окисление их поверхности. При зарядке в коронном разряде накопление гомозаряда осуществляется в поверхностном слое диэлектрика вследствие осаждения и инъекции носителей заряда. Ими при отрицательной короне являются, в основном, ионы O_2^- . Так в полиолефинах захват зарядов в приповерхностных слоях может быть осуществлен двойными связями $-C=C-$ и карбонильными группами $>C=O$, образующимися при воздействии кислорода. Инжектированные носители зарядов могут вступать во взаимодействие с молекулами полимеров. Захват инжектированных носителей зарядов происходит по следующему механизму. В результате бомбардировки ионами и электронами часть полимерных цепей превращается в макрорадикалы. Цепная реакция окисления может развиваться

по следующей схеме: при взаимодействии макрорадикала с кислородом возникает перекисный радикал который реагирует с полимерной цепью (или примесью) образуя гидроперекись которая затем распадается. При взаимодействии двух макрорадикалов происходит обрыв цепи, либо под действием электрического поля в ПЭ образуются радикалы, в которых связь $-\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2-$ имеет пониженную энергию активации разрыва. Именно по ней происходит разрыв одинарной связи с последующим образованием кислородосодержащих групп. Таким образом, в ходе работы выяснилось, что введение диатомита повышает электретные свойства полиэтилена низкого давления, что объясняется наличием ловушек на поверхности диэлектриков, которыми могут служить нанопоры диатомита, в которых удерживается гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов. В следствии нанопористости частиц диатомита, адсорбция более интенсивная, поэтому при наполнении ПЭ происходит снижение значения показателя текучести расплава. Показано, что при введении диатомита и электретировании содержание кислородосодержащих групп на поверхности полиэтиленовых пленок значительно возрастает. Разработанные композиционные материалы с высокими электретными характеристиками могут найти применение в традиционных и новых областях использования электретов.