Г. А. Бордовский, И. Ю. Гороховатский, Ю. А. Гороховатский

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №08-02-90051_Бел_А)

В работе рассматриваются методы повышения стабильности электретного состояния в полимерных пленках путем внесения в них наноразмерных включений. Показано, что при внесении различных форм диоксида кремния в пленки на основе ПЭВД стабильность электретного состояния резко возрастает. В работе приводятся результаты исследования методами термостимулированной релаксации поверхностного потенциала и инфракрасной спектроскопии, а также предлагается модель, описывающая подобное поведение.

Ключевые слова: композитные полимеры, электретное состояние, ПЭВО-полиэтилен высокого давления, термостимулированная релаксация потенциала, ИК-спектроскопия.

G. Bordovskiy, I. Gorokhovatskiy, Yu. Gorokhovatskiy

SPECIFICS OF ELECTRET STATE OF COMPOSITE POLYMER FILMS ON THE BASIS OF LAW DENSITY POLYETHYLENE

Methods aimed at increase of stability of electrets state via injection of nanosized particles have been studied. It is shown that the injection of different forms of silicon dioxide in LDPE films results in a significant increase of stability of electrets state. The results of thermally stimulated relaxation of surface potential and infra red spectroscopy as well as proposed model of such behavior are shown.

Key words: composite polymers, electret state, LDPE-law density polyethylene, thermally stimulated relaxation of superficial potential, IR-spectroscopy

Физические свойства полимерных пленок с наноразмерными включениями различных материалов (так называемых композитных полимерных пленок) могут существенно отличаться от соответствующих свойств в исходных пленках без включений [12].

Например, установлено, что стабильность электретного состояния пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) существенно увеличивается при введении в эти пленки наноразмерных (~100 нм) включений как кристаллической, так и аморфной двуокиси кремния [3, 4]. Исследование природы указанного изменения электретных свойств пленок ПЭВД представляет как научный, так и практический интерес. Так, например, в работе [2] было показано, что упаковка продуктов питания в электретированную пленку ПЭВД благодаря лучшим бактерицидным свойствам этих пленок позволяет увеличивать срок хранения упакованных продуктов питания по сравнению с упакованной неэлектретированной пленкой из того же материала.

В данной работе приводятся результаты исследования термостимулированной релаксации поверхностного потенциала электретированных в коронном разряде исходных пленок ПЭВД и пленок ПЭВД с наноразмерными включениями белой сажи (диоксид кремния в кристаллической фазе), а также аэросила (диоксид кремния в аморфной фазе). Согласно изложенному в работах [7, с. 77; 9, с. 77] аэросил и белая сажа относятся к наиболее распространенным видам дисперсных минеральных наполнителей полимерных композиционных материалов. Аэросил — аморфная форма диоксида кремния, получаемая в процессе гидролиза тетрохлорида кремния в токе кислородно-водородного пламени [7, с. 77; 9, с. 77]. Благодаря такому способу получения аэросил имеет сравнительно высокую чистоту: содержание примесей хлоридов и оксидов (Fe_2O_2, TiO_2) не превышает 0,03% [9, с. 77]. Аэросил характеризуется максимальной удельной поверхностью (площадь поверхности — 1 г наполнителя) из всех порошкообразных наполнителей, величина которой может достигать 380 м²/г [7, с. 77]. В данной работе исследовались композитные пленки ПЭВД с аэросилом марки А-300 (т. е. с удельной поверхностью 300 м²/г. Белая сажа согласно работе [9, с. 77] является более загрязненным и менее дисперсным (удельная поверхность не превышает 120 м²/г) порошкообразным наполнителем. Содержание ионов хлора в белой саже может составлять 0,3-1,0%, а оксидов кальция и магния — 0,5-7% [9, с. 77]. В данной работе исследовались композитные пленки ПЭВД с белой сажей марки БС-100 (т. е. с удельной поверхностью 100 м²/г).

Для выявления возможной природы релаксации электретного состояния в указанных пленках привлекаются данные ИК-спектроскопии этих пленок.

Релаксация поверхностного потенциала исходных пленок ПЭВД, электретированных в коронном разряде

Исследовались пленки ПЭВД толщиной d = 100 мкм. Электретирование проводилось в коронном разряде при нормальных условиях. Во всех случаях в электретированных материалах наблюдался гомозаряд. Исследование проводилось с использованием методов термоактивационной спектроскопии [5], в частности, методами термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП).

На рис. 1 приведены температурные зависимости релаксации поверхностного потенциала пленок ПЭВД при двух скоростях нагрева. Видно, что спад поверхностного потенциала имеет термостимулированный характер.



Рис. 1. Температурные зависимости релаксации поверхностного потенциала пленок ПЭВД для двух (0,067 К/с и 0,034 К/с) скоростей нагрева

На рис. 2 приведено сравнение кривых спада поверхностного потенциала для различных полярностей коронного разряда. Видно, что с учетом знака эти кривые совпадают в пределах погрешности измерения. Такая симметрия от знака короны позволяет предположить, что спад поверхностного потенциала электрета обусловлен либо нейтрализацией заряда, находящегося на глубоких поверхностных центрах за счет объемной проводимости материала пленки, либо опустошением поверхностных центров захвата, заполняемых при электретировании с обеих сторон диэлектрической пленки. Исключить двустороннюю инжекцию носителей заряда на поверхность диэлектрической пленки можно путем односторонней металлизации этой пленки.

На рис. 3 приведены кривые спада поверхностного потенциала структуры диэлектрик—металл (на поверхность пленки ПЭВД наносилась алюминиевая пленка), электретированных в коронах обоих знаков. Наблюдаемая на опыте симметрия кривых спада поверхностного потенциала от знака короны исключает



Рис. 2. Температурные зависимости релаксации модуля поверхностного потенциала пленок ПЭВД для двух знаков корны при одной (0,034 К/с) скорости нагрева



Рис. 3. Температурные зависимости релаксации модуля поверхностного потенциала структуры диэлектрик-металл (ПЭВД + алюминий) для двух знаков короны, при скорости нагрева 0,034 К/с

версию о двусторонней инжекции носителей заряда. Таким образом, спад поверхностного потенциала пленок ПЭВД, предварительно электретированных в коронном разряде (а значит, и стабильность электретного состояния), обусловлен нейтрализацией заряда, находящегося на глубоких поверхностных центрах за счет объемной проводимости диэлектрической пленки.

Используя известную [10] процедуру численного восстановления энергетического спектра релаксаторов по кривым термостимулированной релаксации поверхностного потенциала, измеренных при разных скоростях нагревания, были получены следующие параметры релаксационного процесса (т. е. объемной проводимости исходных пленок ПЭВД):

Энергия активации	$W = (0, 44 \pm 0, 02)$ 9B
Эффективный частотный фактор (погрешность определе-	$10^9 e^{-1}$
ния частотного фактора не превышает полдекады)	$\omega = 10 c$

Характеристики релаксационного процесса

Спад поверхностного потенциала при нагреве предварительно электретированных композитных пленок (ПЭВД + белая сажа, ПЭВД + аэросил)

Исследовались пленки ПЭВД толщиной 100–150 мкм с наноразмерными (50–90 нм) включениями (2 и 4 объемных процента) белой сажи (диоксид кремния в кристаллической фазе с примесями [6]) и аэросила (диоксид кремния в аморфной фазе).

Атомно-силовая микроскопия поверхности композитных пленок показала, что нано-размерные включения в среднем равномерно расположены по объему ПЭВД [3]. Стабильность электретного состояния пленок оценивалась по температуре начала спада поверхностного потенциала при нагреве пленок.

На рис. 4 приведены кривые спада потенциала в пленках чистого ПЭВД и ПЭВД с включениями диоксида кремния (белой сажи, 2 объемных процента). Результаты проведенного исследования показали, что в образцах ПЭВД с включениями диоксида кремния стабильность электретного состояния существенно повысилась по сравнению с образцами из чистого ПЭВД (спад потенциала начинается, в районе 360–370 К, что на 40–50 К выше, чем у исходных чистых пленок ПЭВД). Было установлено [4], что спад потенциала в композитных пленках практически не зависит от скорости нагревания, то есть этот спад не является термоактивационным процессом.



Рис. 4. Температурные зависимости релаксации поверхностного потенциала пленок ПЭВД и ПЭВД с включениями диоксида кремния (белой сажи, 2 объемных процента)

Величина объемного процента белой сажи (от 2% до 4%) существенно не влияет на температуру начала спада поверхностного потенциала композитных



пленок [4]. Однако с ростом процента белой сажи скорость спада потенциала возрастает (см. рис. 5).

Рис. 5. Температурные зависимости релаксации поверхностного потенциала пленок ПЭВД с 2- и 4-процентными включениями диоксида кремня (белой сажи)

На рис. 6 представлены кривые спада потенциала пленок чистого ПЭВД и ПЭВД с включениями аэросила (диоксида кремния в аморфной фазе). Как видно, спад потенциала в пленках ПЭВД с включениями аэросила происходит при температурах существенно более высоких по сравнению с пленками ПЭВД с включениями белой сажи (температура начала спада потенциала у пленок ПЭВД с включениями аэросила ~390–400 К, а у пленок ПЭВД с включениями белой сажи ~360–370 К). Эта температура хорошо согласуется с температурой удаления физически адсорбированной воды с поверхности диоксида кремния (~390 K) [8, с. 273].



Рис. 6. Температурные зависимости релаксации поверхностного потенциала пленок ПЭВД и ПЭВД с включениями диоксида кремния (аэросил, 2 объемных процента)

ИК-спектры исследуемых пленок и возможный механизм влияния наноразмерных включений диоксида кремния на стабильность электретного состояния

Для выявления причин увеличения стабильности электретного состояния в пленках ПЭВД при внесении наноразмерных включений диоксида кремния был использован метод ИК-спектроскопии. На рис. 7 приведен ИК-спектр поглощения исходной пленки ПЭВД. На этом спектре с наличием воды связаны



Рис. 7. ИК-спектр поглощения исходной пленки ПЭВД

полосы: 3894 см⁻¹, 3804 см⁻¹ [4]. На рис. 8 приведен ИК-спектр поглощения композитной пленки ПЭВД (с белой сажей). Видно, что введение в полимер мелкодисперсной белой сажи привело к существенному уменьшению интенсивности полос поглощения, связанных с водой в пленке. Широкие полосы в интервале 3700-3300 см⁻¹ и полоса 1640 см⁻¹ всегда возникают при адсорбции в молекулы воды на оксиде кремния [11]. Таким образом, в спектре на рис. 8 эти полосы следует отнести к воде, адсорбированной на включениях диоксида кремния как исходной, так и дополнительно адсорбированной из полиэтилена.



Рис. 8. ИК-спектр поглощения композитной пленки ПЭВД (с белой сажей)

Предлагаемая модель увеличения стабильности электретного состояния состоит в следующем: как было показано ранее, релаксация электретного состояния осуществляется путем компенсирования гомозаряда, захваченного на глубокие ловушки за счет собственной проводимости. Из приведенных выше ИК-спектров видно, что в исходной пленке ПЭВД присутствует вода. Молекулы воды, взаимодействуя с полиэтиленом, образуют гидроксоний (H_3O +) и вакансию водорода, которая и является основным носителем заряда и обеспечивает собственную проводимость образца. В композитных пленках ПЭВД количество воды уменьшается за счет гидратации включениями диоксида кремния, а следовательно, уменьшается проводимость пленок, что, в свою очередь, приводит к увеличению стабильности электретного состояния композитной пленки. Спад поверхностного потенциала композитной пленки (ПЭВД + аэросил) при температурах ~400 К можно объяснить переходом адсорбированных на диоксиде кремния молекул воды в объем полиэтилена (т. е. процессом десорбции) и соответственно — увеличением проводимости этих пленок.

Тот факт, что спад потенциала в композитных пленках ПЭВД + белая сажа начинается при более низких температурах, чем спад потенциала в композитных пленках ПЭВД + аэросил (~360 К и 390-400 К соответственно) можно объяснить, предположив, что в загрязненном оксиде кремния, каковым является белая сажа, заметная доля физически адсорбированной воды приходится на примеси других оксидов (например, оксид магния). По данным термогравиметрического анализа [1, с. 308, рис. 15] десорбция воды у оксида магния начинается именно при температуре ~360 К. Увеличение объемного процента белой сажи в композитной пленке должно в рамках предполагаемой модели стабильности электретного состояния вести к увеличению количества воды, уходящей с наполнителя (в том числе с оксида магния) в объем полимерной пленки при достижении соответствующей температуры дегидратации. Однако такое увеличение количества воды в полимерной пленке, как отмечалось ранее, ведет к увеличению проводимости этой пленки и соответственно к более быстрому спаду поверхностного потенциала пленки, не влияя на температуру начала этого спада (т. е. температуру дегидратации оксида). Именно такие закономерности наблюдаются экспериментально (см. рис. 5).

Релаксация электретного состояния в пленках ПЭВД обусловлена компенсацией гомозаряда, захваченного на глубокие ловушки при электретировании образца за счет внутренней проводимости полимерной пленки. Существенный вклад во внутреннюю проводимость пленок ПЭВД вносит вода, которая, взаимодействуя с молекулами полиэтилена, образует гидроксоний и вакансии водорода. Именно вакансии водорода, перемещаясь вдоль цепей макромолекул, определяют проводимость пленок. В композитных пленках (ПЭВД + диоксид кремния) вода адсорбируется на включениях диоксида кремния, что приводит к уменьшению собственной проводимости пленки и соответственно к увеличению стабильности электретного состояния в этих материалах.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что внесение наноразмерных вкраплений диоксида кремния в полимерную пленку ПЭВД приводит к увеличению стабильности электретного состояния этих композитных пленок, причем использование в качестве дисперсного наполнителя аэросила дает наилучший результат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влеесхоуэр В. Ф. Н. М. де. Активная окись магния // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Линсена. — М: Мир, 1973. С. 285–331.

2. Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Крыницкая А. Ю. и др. Влияние активного упаковочного материала на качество молока // Известия вузов. Пищевая технология. 2005. № 2–3. С. 71–73.

3. Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю., Гулякова А. А., Бурда В. В. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках ПЭВД с наноразмерными включениями аэросила // Физика диэлектриков (Диэлектрики — 2008): Материалы XI Международной конференции. Санкт-Петербург, 3–7 июня 2008 г. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. М. Герцена, 2008. Т. 2. С. 347–349

4. Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЭВД с различным содержанием белой сажи // Физика диэлектриков (Диэлектрики — 2008): Материалы XI Международной конференции. Санкт-Петербург, 3–7 июня 2008 г. — СПб.: Изд-во РГПУ им. А. М. Герцена, 2008. Т. 2. С. 344–346.

5. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1991.

6. Еремеев Д. А., Галиханов М. Ф., Дебердеев Р. Я. Изучение композиционных коронэлектретов на основе полиэтилена и белой сажи // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. Х. Ч. 1. С. 122–125.

7. *Кербер М. Л., Головкин Г. С.* Основные виды наполнителей армирующих элементов композитных материалов // Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. А. А. Берлина. — СПб.: Профессия, 2008. С. 73–159.

8. *Оккерсе К*. Пористый кремнезем // Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б. Г. Линсена. — М.: Мир, 1973. С. 233–284.

9. Сайфулин Р. С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. — М.: Химия, 1990. — 240 с.

10. Темнов Д. Э., Кожевникова Н. О., Иванова Н. В., Горохватский И. Ю., Петрова А. А. Исследование волокнистых полимеров методами изотермической и термостимулированной релаксации потенциала // Известия РГПУ имени А. И. Герцена: Научный журнал: Физика. 2006. № 6 (15). С. 192–201.

11. Шипилова Д. Р., Сумилин А. Д., Яковлев О. И. Спектроскопическое изучение плазмохимических пленок окислов кремния // Вопросы молекулярной спектроскопии / Отв. ред. А. В. Сечкарев, А. В. Коршунов. — Новосибирск: Наука, 1974. С. 23–232

12. Bordovsky G. A., Gorokhovatsky I. Yu., Temnov D. E. Electret properties of polyethylene films with nano-dimension inclusions of SiO_2 // Proceedings of Third international Conference on Advances in Processing. Testing and Application of Dielectric Materials (APTADM). Wroclaw, Poland, 2007. P. 194–197.