9. *Schonhals A., Kremer F.* Analysis of dielectric spectra // Schonhals A., Kremer F., ed. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer-Verlag, 2003. P. 91.
10. *Sherman D. M., Vergo N.* Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 140–144.
11. *Varlet J., Cavaille J. Y., Percz J.* // J Polym Sci: Part B: Polym Phys. 1990. V. 28. P. 2691–2705.

Ю. А. Гороховатский, И. А. Загидуллина,
О. В. Чистякова, Е. А. Карулина

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА (РУТИЛ) НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ*

Приведены результаты исследования образцов пленки чистого полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и ПЭВД с наполнителем TiO_2 (модификация рутил) методами термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) и изотермической (ИТРП) релаксации потенциала, а также ИК-спектроскопии и диэлектрической спектроскопии: анализировались спектры образцов ПЭВД с различным процентным содержанием рутила TiO_2.

Установлено, что при концентрации TiO_2 в процентном содержании 2–4% стабильность электретного состояния ПЭВД существенно повышается вследствие уменьшения концентрации носителей заряда в полимере из-за их захвата на глубокие ловушки в оксиде.

Ключевые слова: дисперсный наполнитель диоксид титана, электреты, композитные пленки, ИК-спектроскопия, пленки полиэтилена низкой плотности.

Yu. Gorokhovatsky, I. Zagidullina,
O. Chistyakova, E. Karulina

THE INFLUENCE OF THE DISPERSED FILLER OF TITANIUM DIOXIDE (RUTILE) ON ELECTRET PROPERTIES OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE FILMS (LDPE)

The results of the investigation of film samples of pure low-density polyethylene (LDPE) and LDPE films with inclusions of TiO_2 (rutile modification) are presented. The investigation was conducted by methods of thermally stimulated relaxation of the surface potential and isothermal relaxation of potential, and IR spectroscopy and dielectric spectroscopy: spectra of the LDPE samples with different percentages of rutile TiO_2 were analyzed.

It was found that when the concentration of TiO_2 in the percentage is 2–4%, the stability of the electret state of LDPE is significantly increased because of the concentration of charge carriers reducing in the polymer due to their capture by deep traps in the oxide.

Keywords: particulate filler titanium dioxide, electrets, the composite film, IR spectroscopy, LDPE film.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах», и проекта № 2.4.1 Программы стратегического развитии РГПУ им. А. И. Герцена, проекта 46/12-ГЗП «Исследование электретного состояния в биоразлагаемых и биосовместимых полимерах».

Введение

В последнее время получение электретных материалов с заданными свойствами стало особенно популярным. Для этих целей чаще всего применяют композиции, состоящие из полимерного связующего и наполнителей различной природы (полимерные композитные материалы). Однако общие закономерности изменения свойств полимеров при наполнении не определены и природа электрических процессов в них до конца не изучена.

Исследуемые образцы и экспериментальное оборудование

Для исследования пленок ПЭВД с дисперсным наполнителем TiO_2 (рутил) использовались методы термостимулированной (ТСРП) и изотермической (ИТРП) релаксации потенциала, а также диэлектрической и ИК-спектроскопии.

Пленки ПЭВД изготавливались из гранул прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 170 ± 5°С. В качестве наполнителя использовался дисперсный диоксид титана (модификация рутил) марки Р-01 (ГОСТ 9808-65) с удельной поверхностью 15 $м^2/г$, средний размер частиц наполнителя 0,1–0,8 мкм. Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при температуре 165 ± 5°С, время смешения 3 мин. Образцы ПЭВД были предоставлены Казанским государственным технологическим университетом (КГТУ).

Методом ТСРП снимались зависимости поверхностного потенциала от температуры при линейном режиме нагревания образцов. Образцы поляризовались при комнатной температуре в поле положительного или отрицательного коронного разряда. Методом ИТРП определялось влияние наполнителя на временную стабильность электретного состояния исходного полимера, затем снималась временная зависимость поверхностного потенциала при разных температурах [3].

ИК-спектры пропускания были получены на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 в диапазоне 400–5000 $см^{-1}$ при 20°С.

Измерения диэлектрических параметров проводились в диапазоне частот от 10^{-1} Гц до 10 МГц на спектрометре «Concept 41» (Novocontrol Technologies) в температурном диапазоне 20–100°С. При измерениях температура стабилизировалась с точностью порядка 0,3°С и изменялась с шагом 10°С. На исследуемые образцы подавалось переменное напряжение 1 В. Использовались медные прижимные электроды диаметром 1 см.

Результаты исследования

Методы ТСРП и ИТРП

Исследования композитных образцов методами ТСРП и ИТРП показали, что электретные свойства материала сильно зависят от содержания рутила в полиэтилене. Из рисунка 1 видно, что добавление рутила в количестве 2–4 об.% существенно повышает временную и температурную стабильность электретного состояния полиэтилена. Стоит отметить, что в образцах, содержащих рутил в количестве 2 и 4 об.%, поверхностный потенциал начинает спадать только при достижении температуры плавления полиэтилена. В исследованном нами композите наблюдается существенное повышение максимальной температуры стабильности электретного состояния, а также временных изотермических стабильностей этого состояния при разных температурах.

Полученные результаты качественно согласуются с работами по исследованию влияния наполнителей на электретные свойства композиционных полимеров с другими наполнителями [2, 4]. В частности, при исследовании композита ПЭВД с рутилом, так же как и

во всех перечисленных работах, отмечается возможность существенного повышения стабильности электретного состояния композитов при обоих знаках поляризации. Эти эффекты можно объяснить более глубокой очисткой полимерной матрицы от носителей заряда и молекул воды вследствие их захвата на глубокие ловушки на поверхности оксида.

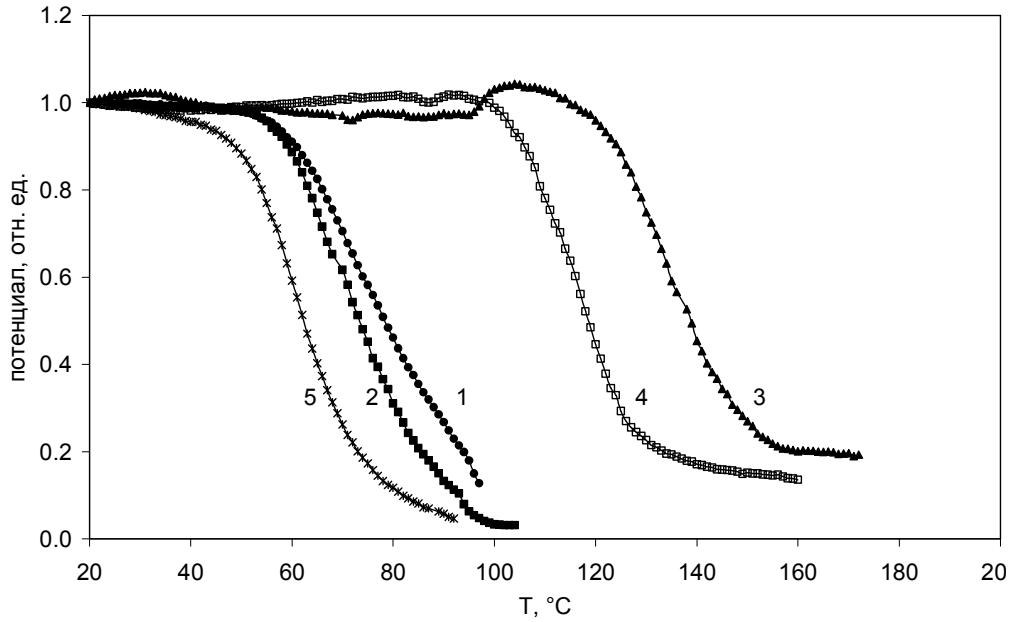

Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного потенциала для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда. Скорость нагревания 5°С/мин. *1* — чистый ПЭ; *2* — ПЭ + 0,5 об.% TiO_2; *3* — ПЭ + 2 об.% TiO_2; *4* — ПЭ + 4 об.% TiO_2; *5* — ПЭ + 5 об.% TiO_2

ИК-спектроскопия

В ИК-спектрах исследованных образцов наблюдается корреляция фундаментальных полос полимерной матрицы со стандартным спектром чистого ПЭВД, а также характерные полосы рутила 423 см$^{-1}$, 544 см$^{-1}$ и 665 см$^{-1}$, соответствующие плазменным колебаниям ионов Ti^{4+} и ионов O^{2-} в структуре рутила.

Сравнивая ИК-спектры образцов ПЭВД с различным процентным содержанием рутила, можно сделать вывод о том, что с введением рутила возрастает концентрация глубоких ловушек носителей заряда, связанных с заряд-дипольными комплексами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

Частоты полос в спектрах пропускания пленок ПЭВД, связанные с заряд-дипольными комплексами

$\boxed{+}$–H_2 и $\boxed{-}$–H_2	$\sim CH_2 - C^{+}H - C \equiv C - CH_2$ или $\sim CH_2 - C^{-}H - C \equiv C - CH_2 \sim$ (1)
4098,5 см$^{-1}$ 4193,0 см$^{-1}$	2150,5 см$^{-1}$ 2275,9 см$^{-1}$

По литературным данным, энергия заряд-дипольной связи в этих комплексах многократно превышает энергию слабых водородных и других межмолекулярных связей и находится в пределах 0,5–2,0 эВ [6]. Энергия, вычисленная нами для обоих комплексов, составляет около 1 эВ.

Введение рутила в ПЭВД приводит к ослаблению широкой полосы поглощения (около 3400 $см^{-1}$), связанной с адсорбированными в полимерной матрице молекулами воды. Таким образом, произошло уменьшение концентрации свободных носителей заряда (вакансии протонов и гидридионов) в полимерных цепях вследствие их захвата на глубокие ловушки (табл. 1) и уменьшение концентрации молекул воды.

Известно [4], что вблизи зерен наполнителя формируются области, обогащенные носителями заряда, как связанными, так и свободными. Можно предположить, что снижение стабильности электретного состояния композита при содержании дисперсного наполнителя более 4 об.% связано с возможностью образования проводящих кластеров и утечки заряда областей, обогащенных носителями заряда.

Диэлектрическая спектроскопия

Методом диэлектрической спектроскопии измерялись зависимости диэлектрической проницаемости (ε') и тангенса диэлектрических потерь ($tg\delta$). Зависимости диэлектрической проницаемости от частоты $\varepsilon'(\nu)$ при разных температурах для всех образцов ПЭВД с различным содержанием дисперсного наполнителя TiO_2 носят одинаковый характер, при низких частотах (0,1–100 Гц) имеет место слабый спад диэлектрической проницаемости и значительное уменьшение диэлектрических потерь, что согласуется с теоретическими представлениями (аномальная дисперсия в пределах полосы поглощения [5]).

Во всем измеряемом диапазоне температур (20–100°С) наблюдается характерный для полимеров спад $\varepsilon'(\nu)$, связанный с уменьшением плотности полимерной матрицы.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение рутила в полимерную матрицу приводит к незначительному увеличению диэлектрической проницаемости.

Для объяснения экспериментальных данных работоспособной является предложенная нами ранее модель полимерного диэлектрика полиэлектролита [1]. Таким образом, существенное повышение электретной стабильности изучаемых образцов можно объяснить более глубокой очисткой полимерной матрицы вследствие захвата носителей заряда и молекул воды на глубокие ловушки на поверхности оксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анискина Л. Б., Викторович А. С., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В.* Применение полиэлектролитной модели для объяснения механизма выпрямления полимерных цепей волокнитов на основе полиэтилена и полипропилена // Физика диэлектриков (Диэлектрики — 2011): Материалы XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г. Т. 2. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. С.161–163.

2. *Галиханов М. Ф., Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А., Темнов Д. Э., Фомичева Е. Е.* Исследование стабильности электретного состояния в композитных полимерных пленках с дисперсным наполнителем // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2011. № 138. С. 25–34.

3. *Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э.* Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала и термостимулированные токи короткого замыкания в предварительно заряженном диэлектрике // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2007. № 8(38). С. 24–34.

4. *Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Бурда В. В., Галиханов М. Ф., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А., Чистякова О. В.* О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO_2 // Известия РПГУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2009. № 95. С. 63–77.

5. *Орешкин П. Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.

6. *Стид Д. В., Этвуд Д. Л.* Супрамолекулярная химия: В 2 т. / Пер. с англ. М.: Академкнига, 2007. Т. 1. 480 с.

REFERENCES

1. *Aniskina L. B., Viktorovich A. S., Karulina E. A., Tazenkov B. A., Temnov D. Je., Chistjakova O. V.* Primenenie polijelektrolitnoj modeli dlja ob#jasnenija mehanizma vyprjamlenija polimernyh cepej voloknitov na osnove polijetilena i polipropilena // Fizika dijelektrikov (Dijelektriki-2011): Materialy XII Mezhdunarodnoj konferencii, Sankt-Peterburg, 23–26 maja 2011 g. T. 2. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gercena, 2011. S. 161–163.

2. *Galihanov M. F., Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A., Temnov D. Je., Fomicheva E. E.* Issledovanie stabil'nosti jelektretnogo sostojanija v kompozitnyh polimernyh plenkah s dispersnym napolnitelem // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. 2011. N 138. S. 25–34.

3. *Gorohovatskij Ju. A., Temnov D. Je.* Termostimulirovannaja relaksacija poverhnostnogo potenciala i termostimulirovannye toki korotkogo zamykanija v predvaritel'no zarjazhennom dijelektrike // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. 2007. N 8(38). S. 24–34.

4. *Gorohovatskij Ju. A., Aniskina L. B., Burda V. V., Galihanov M. F., Gorohovatskij I. Ju., Tazenkov B. A., Chistjakova O. V.* O prirode jelektretnogo sostojanija v kompozitnyh plenkah polijetilena vysokogo davlenija s nanodispersnymi napolniteljami SiO_2 // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. 2009. № 95. S. 63–77.

5. *Oreshkin P. T.* Fizika poluprovodnikov i dijelektrikov. M.: Vysshaja shkola, 1977. 448 s.

6. *Stid D. V., Jetvud D. L.* Supramolekuljarnaja himija: V 2 t. / Per. s angl. M.: Akademkniga, 2007. T. 1. 480 s.

Н. П. Степанов, А. А. Калашников,
И. И. Худякова, В. Ю. Наливкин

СПЕКТРЫ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ*

Представлены результаты экспериментального исследования спектральных зависимостей коэффициента отражения кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, содержащих 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 и 100 мол.% Sb_2Te_3 в твердом растворе. Измерения проводились в поляризованном и неполяризованном длинноволновом инфракрасном излучении в диапазоне температур от 80 до 300 К.Исследования спектральной зависимости коэффициента отражения при различных ориентациях вектора напряженности электрического поля электромагнитного излучения указывают на возможное влияние дополнительной группы носителей заряда в валентной зоне. Этот вывод подтверждается данными температурных измерений плазменного отражения.

Изучение закономерностей изменения плазменных частот с температурой открывает возможность исследования процесса перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны.

Ключевые слова: спектр отражения, край фундаментального поглощения, плазменная частота.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах».