

7. Tugov I. I., Kostrykina G. I. Himija i fizika polimerov: Uč. pos. dlja vuzov. M.: Himija, 1989. 432 s.
8. Uolli E. Infrakrasnye spektry l'da v diapazone ot 4000 do 15 sm^{-1} // Fizika l'da. L.: Fizmatlit, 1973. 156 s.
9. Shtil'man M. I. Polimery mediko-biologičeskogo naznachenija. M.: Akademkniga, 2006. 400 s.

A. A. Gužova, D. Э. Темнов, М. Ф. Галиханов

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРЕТИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Проанализировано влияние различных параметров получения короноэлектретов на электретные и поверхностные свойства пленок на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Показано, что отличия в свойствах отрицательно и положительно заряженных полимерных короноэлектретов обусловлены различной природой носителей зарядов, образующихся в короне и инжектируемых в полимерные пленки. Электретирувание при комнатной температуре повышает как суммарную поверхностную энергию полимера, так и ее составляющие независимо от знака заряда короны, тогда как повышение температуры предварительного нагрева ведет к снижению суммарной поверхностной энергии полиэтилентерефталата и ее дисперсной составляющей, однако при этом доля полярной составляющей возрастает даже у незаряженных образцов в результате протекания процесса окисления поверхности.

Ключевые слова: короноэлектрет, полиэтилентерефталат, угол смачивания.

A. Guzhova, D. Temnov, M. Galikhanov

Influence of Charge Conditions on Surface and Electret Properties of Polyethylene Terephthalate

The influence of different charge conditions on electrets and surface properties of PET films was analyzed. The differences in properties of negative and positive corona electrets were found to be determined by diverse charge carriers that are produced in corona discharge and injected into polymer film. Charging at room conditions increases total surface energy of PET as well as its constituent parts irrespective of corona polarity, while an increase of preheating temperature leads to a decrease of total surface energy and its dispersion constituent. However, the polar constituent increases even for uncharged samples due to the surface oxidation of heated PET films.

Keywords: corona electret, polyethylene terephthalate, contact angle.

Пленки из синтетических полимеров широко используются для производства электретов с устойчивым электрическим зарядом. Одним из простейших и самых распространенных методов электретирувания пленок является коронный разряд. В результате коронного разряда создаются кислородосодержащие частицы (ионы) с высокой энергией, которые ускоряются электрическим полем короны, а затем взаимодействуют с поверхностью полимерной пленки, что ведет к изменению ее химической структуры и свойств. Понимание изменений свойств заряженной поверхности полимеров требуется для их практического применения, например, в преобразователях различной природы, в системах герметизации, в фильтрах и мембранах, в биомедицинской технологии.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является широко применяемым полимерным материалом благодаря его высокому сопротивлению, низкой стоимости, легкости производства,

многообещающим технологическим потенциальным возможностям, высокой механической и термической стойкости, стойкости к коррозии, к низкому удельному весу и т. д. ПЭТФ пленки обладают очень хорошими диэлектрическими свойствами, такими как диэлектрическая проницаемость ($\epsilon=3,4$) и удельное объемное сопротивление ($\rho=10^{15}$ Ом·м). Однако присущая ПЭТФ пленкам низкая свободная поверхностная энергия, ведущая к низкой адгезии и пригодности для печати, что особенно важно в упаковочной промышленности, является главным препятствием для его полномасштабного промышленного использования.

В данной работе было изучено влияние различных параметров заряжения в короне на поверхностные и электретные свойства полиэтилентерефталатных пленок. Заряжение образцов проводилось методом коронного разряда с помощью точно-плоской трехэлектродной системы. Для исследования влияния знака заряда коронирующего электрода и температуры заряжения были получены положительно и отрицательно заряженные электреты при температуре 90 °С, что на 20 °С выше температуры стеклования ПЭТ, и при комнатной температуре. Электретный потенциал поверхности заряженных образцов V_s измерялся при помощи метода вибрирующего электрода с компенсатором, расчетная погрешность по которому не более 5%.

На рис. 1 представлен график зависимости потенциала поверхности от времени хранения ПЭТФ пленок. Из графика видно, что во всех случаях более высокие значения заряда и его лучшую стабильность проявляли отрицательно заряженные электретные пленки.

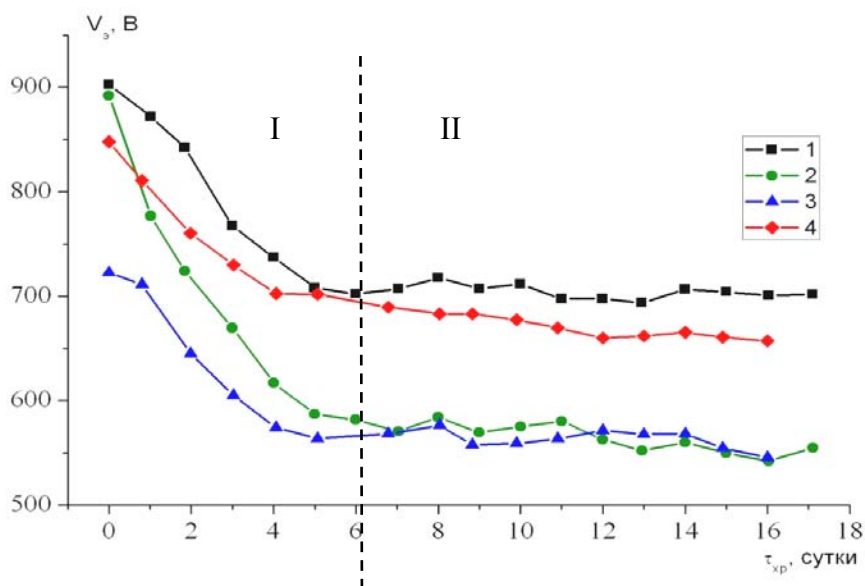


Рис. 1. Зависимость потенциала поверхности ПЭТФ пленок от времени хранения: 1 — отрицательно заряженная при 25°С; 2 — отрицательно заряженная при 90 °С; 3 — положительно заряженная при 25 °С; 4 — положительно заряженная при 90°С

Видно, что потенциал поверхности сначала экспоненциально уменьшается (область I), а затем стабилизируется на некотором значении (область II). Величина электретных характеристик полимеров зависит от количества инжектированных носителей зарядов, проникающих внутрь материала во время поляризации в коронном разряде и закрепляющихся на энергетических ловушках различной природы. В начальный период времени кривая спада потенциала поверхности имеет крутой отрезок, обусловленный высвобождением инжектированного заряда из мелких энергетических ловушек. Затем наступает фаза стабилизации

заряда, когда значения V_3 коронозлектретов при хранении меняются незначительно. Величина заряда в данном случае обусловлена количеством инжектированных носителей зарядов, попавших в глубокие объемные ловушки.

Отличия в свойствах отрицательно и положительно заряженных полимерных коронозлектретов обусловлены различной природой носителей зарядов, образующихся в короне и инжектируемых в полимерные пленки. В случае электретирования в положительной короне преобладают ионы типа $(H_2O)_nH^+$, и число n увеличивается с ростом относительной влажности. В случае низкой относительной влажности доминируют $(H_2O)_nNO^+$ и $(H_2O)_n(NO_2)^+$ группы. В случае электретирования в отрицательной короне превалируют CO_3^- ионы, при 50% относительной влажности десятую часть всех ионов составляют ионы типа $(H_2O)_nCO_3^-$ [9].

Так, для полярного полиэтилентерефталата самые стабильные значения потенциала поверхности наблюдаются у отрицательно заряженных электретов, полученных при комнатной температуре.

Так как релаксация заряда электрета при комнатной температуре обычно требует значительного количества времени, иногда до 10 лет, то во многих случаях для оценки релаксации заряда применяется метод термостимулированной релаксации потенциала. Он заключается в измерении потенциала поверхности электрета в процессе линейного нагрева сразу после поляризации. На рисунке представлены кривые ТСРП пленок ПЭТФ.

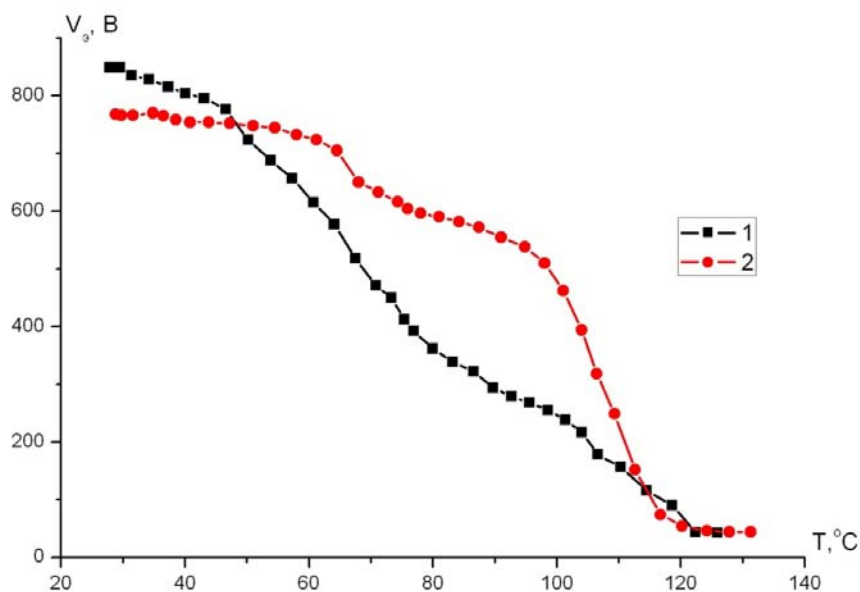


Рис. 2. Зависимость потенциала поверхности от температуры: 1 — отрицательно и 2 — положительно заряженных электретных ПЭТФ пленок при равномерном нагревании со скоростью 1,62°С/мин

Из анализа рис. 2 можно сделать следующие выводы. Во-первых, на кривых ТСРП можно выделить три области. В первой области наблюдается относительная стабильность потенциала поверхности, во второй области происходит резкий спад заряда, а в третьей — отмечается почти полная релаксация потенциала поверхности. Заметно, что для ПЭТФ полная релаксация заряда наблюдается приблизительно при 120 °С, что соответствует температуре теплостойкости. Близость температуры полной релаксации заряда в полимере к характерной температуре говорит о том, что в качестве ловушек служат в основном дипольные группировки макромолекул. При достижении этих температур преодолеваются

затруднения во вращении дипольных групп, что ведет к исчезновению дипольно-групповой либо дипольно-сегментальной поляризации. В работах [1; 2] показано, что электретный эффект в короноэлектретах на основе полимеров обусловлен совместным проявлением внешней (инжектированный заряд) и дипольно-групповой видами поляризации. Следовательно, при достижении температуры теплостойкости разрушение сформированной в полимере системы упорядоченных диполей ведет к высвобождению инжектированного заряда, т. е. к релаксации электретного состояния.

Во-вторых, видно, что положительно заряженные электреты обладают большей стабильностью заряда, хотя полная релаксация заряда для обоих типов короноэлектретов наступает при одной температуре. Это служит доказательством того, что носители положительных зарядов менее подвижны в среде полимера, чем отрицательные, особенно при повышенных температурах.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что в случае использования электретов на основе ПЭТФ в условиях повышенных температур целесообразно применять положительно заряженные электреты, обладающие большей стабильностью.

Одной из характеристик поверхностных свойств материала является поверхностное натяжение или свободная поверхностная энергия — это энергия, которую необходимо затратить для образования единицы новой поверхности. Оуэнс и Вендт [8] и, независимо от них Кайлбл и Ай [7] доказали, что суммарная поверхностная энергия твердого тела γ_T складывается из дисперсионной γ_T^d и полярной γ_T^p составляющих, которые можно определить по значениям угла смачивания θ полимера полярной и неполярной жидкостями с известными дисперсионной $\gamma_{ж}^d$ и полярной $\gamma_{ж}^p$ частями при помощи уравнения 1:

$$\gamma_{ж}(1 + \cos \Theta) = 2\sqrt{\gamma_{ж}^d \gamma_m^d} + 2\sqrt{\gamma_{ж}^p \gamma_m^p}. \quad (1)$$

В настоящей работе углы смачивания дистиллированной воды и йодистого метилена измерялись методом покоящейся капли, предложенным Биккерманом [6], по которому измеряется диаметр основания d нескольких капель различного объема V , экстраполируются значения d^3/V к $V=0$, и из уравнения (2) вычисляется θ :

$$\frac{d^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \Theta}{\pi(2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta)}. \quad (2)$$

Капли жидкости наносились микрошприцем объемом 10 мкл, диаметр капель определялся при помощи оптического микроскопа, снабженного измерительной шкалой. В качестве контрольного эксперимента измеряли поверхностные свойства неполяризованных ПЭТФ-пленок.

В результате электретирования в коронном разряде одновременно протекают два процесса: окисление поверхности пленки и образование постоянного электрического поля за счет инжекции носителей заряда. Обычно окисление пленок приводит к большей лиофильности поверхности, о чем можно судить по изменению краевого угла смачивания [4]. Электрическое поле, в свою очередь, действует противоположно, увеличивая угол смачивания полимера жидкостью [3]. От того, какой процесс будет превалировать при электретировании, будут зависеть поверхностные свойства пленок.

Из данных таблицы видно, что электретные свойства ПЭТФ пленки практически не зависят от знака напряжения, подаваемого на коронирующий электрод, и незначительно

увеличиваются с повышением температуры поляризации. Электретирование при комнатной температуре повышает как суммарную поверхностную энергию полимера, так и ее составляющие независимо от знака заряда короны. Это происходит вследствие того, что на поверхности полимеров, подвергнутых коронному разряду, образуются различные кислородосодержащие группы. Кроме этого, в отрицательной короне электрическое поле стимулирует осаждение ионов кислорода или кислородосодержащих соединений на поверхность полимера [10]. В положительной короне электрическое поле стимулирует десорбцию атомов кислорода с поверхности образцов. В результате этого на поверхности полимера количество полярных групп резко возрастает, что приводит к увеличению полярной составляющей поверхностной энергии ПЭТФ пленок.

**Поверхностные и электретные свойства ПЭТФ пленок
в зависимости от способа электретирования**

Пленка ПЭТФ	T, °C	V _э , В	γ_r , эрг/см ²	γ_r^p , эрг/см ²	γ_r^d , эрг/см ²	Полярность	θ_{H_2O}	$\theta_{CH_2I_2}$
Простая	25		43,9	4,8	39,1	0,11	76,8°	33,9°
Простая	90		43,4	4,9	38,5	0,11	75,7°	35,4°
Электретированная в отрицательном коронном разряде	25	-860	46,4	6,3	40,1	0,13	72,3°	29,7°
Электретированная в положительном коронном разряде	90	-900	42,6	7	35,6	0,17	73,3°	39,5°
Электретированная в положительном коронном разряде	25	840	45,7	5,9	39,8	0,13	73,4°	31,2°
Электретированная в положительном коронном разряде	90	910	45,0	8,5	36,5	0,19	69,7°	36,4°

Повышение температуры предварительного нагрева ведет к снижению суммарной поверхностной энергии полиэтилентерефталата и ее дисперсной составляющей, что согласуется с известной зависимостью поверхностного натяжения от температуры [5], однако при этом доля полярной составляющей возрастает даже у незаряженных образцов. Это можно объяснить тем, что в результате нагревания происходит окисление поверхности образцов и облегчается ее взаимодействие с частицами, образующимися в воздухе в результате коронного разряда, что также приводит к увеличению количества полярных групп на поверхности ПЭТФ пленки.

Таким образом, при нормальных условиях эксплуатации рационально получать электреты в отрицательной короне при комнатной температуре, в случае использования электретов на основе ПЭТФ в условиях повышенных температур целесообразно применять положительно заряженные электреты, обладающие большей стабильностью. Электретирование повышает поверхностное натяжение ПЭТФ пленок и полярную составляющую свободной поверхностной энергии, однако зарядение при повышенной температуре приводит к некоторому спаду поверхностной энергии образцов по сравнению с образцами, заряженными при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиханов М. Ф. Исследование электретных свойств сополимера винилхлорида с винилацетатом / М. Ф. Галиханов, Д. А. Еремеев, Р. Я. Дебердеев // Материаловедение. 2004. № 6. С. 18–20.

2. *Гороховатский Ю. А.* Электретный эффект в полярных частично-кристаллических полимерах / Ю. А. Гороховатский, Д. А. Рычков, Н. А. Чепурная и др. // *Материалы X Междунар. конфер. «Физика диэлектриков»*. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2004. С. 283–285.
3. *Плевачук В. Г.* Влияние заряда полимерного электрета на растекание жидкости / В. Г. Плевачук, И. М. Вертячих, В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук // *Высокомолек. соед.: Сер. А.* 1995. Т. 37. № 10. С. 1728–1731.
4. *Туркина Е. С.* О закономерностях активации полиэтиленовой пленки в электрическом разряде // *Высокомолекулярные соединения*. 1985. Т. (А) XXVI., № 3. С. 643–648.
5. *Хайдаров Г. Г., Хайдаров А. Г., Машек А. Ч., Майоров Е. Е.* Влияние температуры на поверхностное натяжение // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 4; Физика, химия*. 2012. Вып. 1. С. 24.
6. *Johnson R., Dettre R.* in *Surface and Colloid Science*. Ed. E. Matijevic. 2 Ch.2 Wiley-Interscience, 1969.
7. *Kaelble D., Uy K.* // *J. Adhesion*. 1970. V. 2. P. 50.
8. *Owens D., Wendt R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. P. 1741.
9. *Yovcheva T.* Corona charging of synthetic polymer films. N. .: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
10. *Yovcheva T., Avramova I., Mekishev G., Marinova T.S.* // *J. of Electrostatics*. 200.. V. 65. Issues 10–11. P. 667–671.

REFERENCES

1. *Galihanov M. F.* Issledovanie jelektretnyh svojstv sopolimera vinilhlorida s vinilacetatom / M. F. Galihanov, D. A. Ereemeev, R. Ja. Deberdeev // *Materialovedenie*. 2004. № 6. S. 18–20.
2. *Gorohovatskij Ju. A.* Elektretnyj effekt v poljarnyh chastichno-kristallichnyh polimerah / Ju. A. Gorohovatskij, D. A. Rychkov, N. A. Chepurnaja i dr. // *Materialy X Mezhdunar. konf. «Fizika dielektrikov»*. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2004. S. 283–285.
3. *Plevachuk V. G.* Vlijanie zarjada polimernogo elektreta na rastekanie zhidkosti / V. G. Plevachuk, I. M. Vertjachih, V.A. Gol'dade, L. C. Pinchuk // *Vysokomolekul. soed.* 1995. Ser. A. T. 37. № 10. S. 1728–1731.
4. *Turkina E. S.* O zakonornostjah aktivatsii polietilenovoj plenki v elektricheskom razrjade / E. S. Turkina, E. D. Jahin // *Vysokomolekuljarnye soedinenija*. 1985. T. (A) XXVII. № 3. S. 643–648.
5. *Hajdarov G. G., Hajdarov A. G., Mashek A. Ch., Majorov E. E.* Vlijanie temperatury na poverhnostnoe natjazhenie // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Serija 4 (“Fizika, himija”)*. 2012. Vyp. 1. C. 24.
6. *Johnson R., Dettre R.* In *Surface and Colloid Science*. Ed. E. Matijevic, 2. Ch.2. Wiley-Interscience, 1969.
7. *Kaelble D., Uy K.* // *J. Adhesion*. 1970. V. 2. P. 50.
8. *Owens D., Wendt R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. P. 1741.
9. *Yovcheva T.* Corona charging of synthetic polymer films. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
10. *Yovcheva T., Avramova I., Mekishev G., Marinova T. S.* // *J. of Electrostatics*. 2007. V. 65. Issues 10–11. P. 667–671.

Ю. А. Гороховатский, Д. Д. Карамов, Ю. Ж. Мусралиева, А. Ф. Пономарев

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО ПОЛИМЕРА НА ЕГО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Работа выполнена в рамках проекта ГЗП: «Исследование энергетического спектра электрически активных дефектов в пленках полиарилефталидов».

Исследовались токи термостимулированной деполяризации (ТСД) в пленках полидифениленфталата (ПДФ) толщиной от 10 мкм до 90 мкм. Заряжение пленок осуществлялось как в режиме «постоянного напряжения» (в поле отрицательного коронного разряда), так и в режиме «постоянной напряженности» (контактным методом в структуре с прижимными электродами). Показано, что наблюдаемые закономерности