

*Ю. А. Гороховатский, Л. Б. Анискина,  
В. В. Бурда, М. Ф. Галиханов,  
И. Ю. Гороховатский, Б. А. Тазенков, О. В. Чистякова*

## **О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ НАПОНИТЕЛЯМИ SiO<sub>2</sub>.**

*Предложена модель механизма повышения стабильности электретного состояния в композитных полимерных пленках на основе полиэтилена высокого давления по сравнению с исходными полимерными пленками. Введение в полимерную матрицу нанодисперсного наполнителя (кремнезема в виде «белой сажи» или «аэросила») приводит, во-первых, к повышению степени кристалличности полиэтилена в составе композитной пленки, а во-вторых, к адсорбции молекул воды, находящейся в полимерной пленке, поверхностью частиц наполнителя. Оба явления ведут к уменьшению проводимости полимерных пленок и, как следствие, к увеличению у них стабильности электретного состояния. При достаточно высоких температурах происходит десорбция воды с поверхности адсорбента в объем полимера, что ведет к увеличению проводимости и к разрушению электретного состояния в этих композитных пленках. В качестве катализатора электропроводности при этих температурах в композитных пленках с наполнителем «белая сажа» выступают молекулы перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), а в композитных пленках с наполнителем «аэросил» — молекулы воды (H<sub>2</sub>O). Это обстоятельство объясняет различие температурной стабильности электретного состояния в указанных композитных пленках.*

**Ключевые слова:** композитные полимерные пленки, полиэтилен высокого давления, бела сажа, аэросил, электретное состояние.

*Yu. Gorokhovatsky, L. Aniskina, V. Burda, M. Galikhanov,  
I. Gorokhovatsky, B. Tazekov, O. Chistyakova*

## **ON THE NATURE OF THE ELECTRET STATE IN COMPOSITE LOW-DENSITY FILMS OF POLYETHYLENE WITH NANO-DISPERSED SiO<sub>2</sub> FILLERS**

*A model for stability improvement of the electret state in the composite polymer films on the basis of low-density polyethylene as compared with the virgin polymer films is suggested. The introduction of a nano-dispersed filler (silica in the state of “white soot” or “aerosil”) into the polymer matrix results both in the in-*

*crease of the crytallinity level of the polyethylene incorporated into the composite film and also in the adsorption of water molecules present in the polymer film by the surface of the filler particles. Both phenomena lead to the decrease of conductivity of the polymer film and consequently to the increase of their electret state stability. At the high enough temperatures desorption of water occurs from the adsorbent surface into the volume of the polymer which leads to the increase of conductivity in the composite films and to the destruction of the electret state within them. The role of a catalyst for electro conductivity at such temperatures for the composite films with "white soot" filler is performed by the molecules of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and for the composite films with "aerosil" filler — water molecules ( $H_2O$ ). This explains the difference in the temperature stability of the electret state in the given electret films.*

**Keywords:** composite polymer films, low-density polymer, white soot, aerosil, electret state.

Ранее сообщалось о том, что введение в полиэтилен высокого давления (ПЭВД) нанодисперсных наполнителей на основе  $SiO_2$  [белая сажа — БС и аэросил — (А)] в количестве 2–4% (по массе:  $\gamma = 0,02-0,04$ ) приводит к существенному повышению стабильности потенциала пленочных электретов, что регистрируется методом термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП) в интервале температур от 20 до 130 °С [8; 7]. Установлено, что этот эффект обусловлен снижением объемной удельной электропроводности  $\sigma$  ( $Om^{-1}\cdot m^{-1}$ ) полимера [1, с. 45–49; 7]. Предполагалось, что снижение объемной удельной электропроводности композитных электретов является следствием снижения влажности (влагосодержания  $\gamma_{H_2O}$ , % (по массе) [8]) в полимере в присутствии сорбента (наночастиц  $SiO_2$ ).

Известно, что при хранении в комнатных условиях влажность полимера сильно зависит от плотности и степени кристалличности  $\eta$  (по массе). Например, в этих условиях влажность полиэтилена низкого давления при плотности пленки  $\rho \approx 0,915$  г/см<sup>3</sup> составляет около 0,01% ( $\gamma_{H_2O} = 10^{-4}$ ), тогда как при  $\rho \approx 0,940$  г/см<sup>3</sup> и  $\eta = 0,64$  влажность составляет около 0,001% ( $\gamma_{H_2O} = 10^{-5}$ ) [28, с. 175].

О сильном влиянии влажности и степени кристалличности  $\eta$  на объемную удельную электропроводность полимеров (наблюдалось изменение  $\sigma$  на несколько порядков) сообщается в многочисленных публикациях, например, в обзорах [25, с. 23–37; 26, с. 60–80; 27, с. 40–57], [15, с. 144]. Однако еще в работах [30; 31, с. 353–361] было доказано, что в этом явлении вода является лишь катализатором  $\sigma$  и не участвует непосредственно в переносе заряда. Недавно это было установлено с использованием оптических методов (рефрактометрии и ИК-спектроскопии) в работах [5; 6]. Установлено, что в ПЭВД и полипропилене (ПП) влажность и степень кристалличности взаимосвязаны. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, водяной пар практически не проникает в кристаллическую фазу, а с другой стороны, обезвоживание является необходимым условием для кристаллизации аморфной фазы. В связи с результатами, полученными в работах [5; 6], появилась возможность разработки физической модели электретного состояния полимерных электретов на молекулярном уровне.

Целью работы являлась разработка физической модели электретного состояния полимеров. Для реализации этой цели использована комплексная мето-

дика, в которой одни и те же образцы исследовались двумя методами — методом термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП) [9] и оптическими методами [5; 6]. В случае композитных пленок такое исследование выполнено впервые.

Исследовались пленки ПЭВД, чистые и композитные — с нанодисперсным кремнеземом. Пленки изготавливались в Казанском государственном технологическом университете путем прессования гранул ПЭВД. Гранулы ПЭВД, равномерно распределенные между двумя пленками полиэтилентерефталата, выдерживали при температуре 170 °С в течение 10 минут, затем прессовали при давлении  $2,3 \cdot 10^7$  Па в течение 5 минут и охлаждали до температуры 50 °С под давлением в течение 3 минут. При изготовлении композитных пленок вместе с гранулами равномерно распределяли наночастицы наполнителя. Композитные пленки содержали частицы аэросила или белой сажи в количестве 2% ( $\gamma = 0,02$ ) и 4% ( $\gamma = 0,04$ ). После изготовления, перед измерениями пленки хранились в комнатных условиях в течение года.

Поверхности исследуемых пленок никак не обрабатывались, не металлизировались и имели форму дисков диаметром 40 и 25 мм. Толщина пленок измерялась механически (точность измерений равна  $\pm 5$  мкм). Средние (в пределах дисков) толщины пленок приведены в табл. 1, в которой сведены измеренные параметры пленок (см. ниже).

Таблица 1

| Тип образца   | Исходная пленка | A2           | A4           | BC2             | BC4             |
|---|-----------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Наполнитель, $\gamma_{\text{SiO}_2}$  | Без наполнителя | Аэросил 0,02 | Аэросил 0,04 | Белая сажа 0,02 | Белая сажа 0,04 |
| Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г частиц наполнителя | —               | 300          | 300          | 130             | 130             |
| Толщина, мкм  | 220             | 225          | 220          | 215             | 390             |
| Плотность пленки, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>                                | 0,910           | 0,942        | 0,954        | 0,934           | 0,946           |
| Плотность полиэтилена $\rho_{\text{ПЭ}}$ , г/см <sup>3</sup>                | 0,910           | 0,931        | 0,931        | 0,923           | 0,924           |
| Степень кристалличности ПЭ $\eta$   | 0,461           | 0,580        | 0,580        | 0,533           | 0,534           |
| Показатель преломления пленки (погрешность $\pm 0,0005$ )                   | 1,5150          | 1,5285       | 1,5285       | 1,5230          | —               |

Промышленностью выпускаются следующие нанодисперсные кремнеземы, используемые в качестве наполнителей ПЭВД:

1. Аэросил — аморфный чистый SiO<sub>2</sub>, получаемый пиролизной технологией [10, с. 134–136; 16, с. 76–77], удельная поверхность частиц (непористых шариков) — до 350 м<sup>2</sup>/г. В данной работе  $S_{\text{уд}} = 300$  м<sup>2</sup>/г.

2. Осажденный SiO<sub>2</sub>, аморфный чистый кремнезем, получаемый по зольгель технологии [16, с. 76–77; 23, с. 109–135], удельная поверхность частиц — до 150 м<sup>2</sup>/г. В данной работе  $S_{\text{уд}} = 130$  м<sup>2</sup>/г.

Название наполнителя «белая сажа» в работе [16] не упоминается. В работах [28; 29] и [10] используется название «белая сажа», однако приводимые

в них определения белой сажи противоречат друг другу. С целью уточнения природы наполнителя «белая сажа» в исследуемых образцах нами выполнено специальное исследование плотности полимера с использованием метода рефрактометрии [6]. В качестве примера приведем определение плотности и показателя преломления кремнезема в композитной пленке ПЭВД + БС2%, толщина пленки — 215 мкм. Плотность пленки определялась двумя независимыми методами:

- классическим методом, принятым в минералогии [3, с. 149]. В связи с тем, что плотность пленок, содержащих SiO<sub>2</sub> до 4% (масс.), не превышает 1 г/см<sup>3</sup>, использовались растворы этанола в воде. Плотность этанола измерялась ареометром и подбиралась такой, чтобы образец пленки в растворе находился в безразличном равновесии;

- методом рефрактометрии, с использованием соотношения Лорентц—Лоренца.

При использовании соотношения Лорентц—Лоренца было учтено следующее: в многочисленных исследованиях установлено, что полная рефракция  $R$  изотропного оптического материала — величина аддитивная [15, с. 37; 11, с. 70–88; 21, с. 360–362]. В данном случае:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R_{ПЭ} + R_{SiO_2}, \quad (1)$$

где

$$R_{ПЭ} = \rho(1 - \gamma) \cdot \frac{R_{\mu_{ПЭ}}}{\mu_{ПЭ}};$$

$$R_{SiO_2} = \rho\gamma \cdot \frac{R_{\mu_{SiO_2}}}{\mu_{SiO_2}}.$$

Здесь:  $R_{\mu_{ПЭ}}$  и  $R_{\mu_{SiO_2}}$  — молярные рефракции ПЭВД и SiO<sub>2</sub> в составе пленки (см<sup>3</sup>/моль);  $R$  — полная рефракция (безразмерная величина);  $n_D^{20} = 1,523$  — показатель преломления композитной пленки, измеренный на рефрактометре Аббе;  $\rho = 0,934$  г/см<sup>3</sup> — плотность пленки, измеренная классическим методом;  $\gamma = 0,02$ .

Молярная рефракция  $R_{\mu_{ПЭ}} = 4,648$  см<sup>3</sup>/моль была определена из соотношения

$$R_{\mu_{ПЭ}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\mu_{ПЭ}}{\rho_{ПЭ}}, \quad (2)$$

где  $n_{ПЭ} = 1,515$  — показатель преломления чистой изотропной пленки, измеренный на рефрактометре Аббе;  $\rho_{ПЭ} = 0,910$  г/см<sup>3</sup> — плотность чистой пленки, измеренная классическим методом;  $\mu_{ПЭ} = 14,03$  г/моль; молярная рефракция кварцевого стекла  $R_{\mu_{SiO_2}} = 7,45$  см<sup>3</sup>/моль была вычислена из соотношения, аналогичного равенству (2) при  $n_D^{20} = 1,4586$  [19, с. 670];  $\rho_{SiO_2} = 2,202$  г/см<sup>3</sup>;  $\mu_{SiO_2} = 60,06$  г/моль [14, с. 144]. Такое же значение  $R_{\mu_{SiO_2}}$  приведено в работе [21,

с. 360–362]. При приведенных численных значениях всех параметров  $\text{SiO}_2$  ( $\rho_{\text{SiO}_2}$ ,  $n_{\text{SiO}_2}$ ) вычисленная с использованием формулы (1) плотность композитной пленки  $0,934 \text{ г/см}^3$  совпала со значением плотности, полученным классическим методом.

Этот результат показывает, что в исследованных нами образцах наполнитель  $\text{SiO}_2$  с названием «белая сажа» подпадает под определение, данное в работе [28, с. 175], но не в [10, с. 134–136], т. е. является аморфным [28], изготовленным методом золь-гель-технологии [23, с. 109–135], и обозначен как «осажденный» в работе [16, с. 76–77] с удельной поверхностью до  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В табл. 1 приведены: значения плотности пленки  $\rho$ , значения плотности ПЭ  $\rho_{\text{ПЭ}}$  и степени кристалличности ПЭ в составе пленки, информация о наполнителе (название,  $\gamma$  — массовое содержание  $\text{SiO}_2$ , удельная поверхность частиц наполнителя).

Плотность ПЭ в составе пленки можно вычислить по формуле

$$\rho_{\text{ПЭ}} = \frac{\rho(1-\gamma)}{1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{SiO}_2}} \cdot \gamma}, \quad (3)$$

$\rho$  — полная плотность пленки (чистой или композитной).

Степень кристалличности (по массе) в составе пленки вычислялась по формуле

$$\eta = \frac{\rho_{\text{к}} \times \rho_{\text{ПЭ}} - \rho_{\text{а}}}{\rho_{\text{ПЭ}} \rho_{\text{к}} - \rho_{\text{а}}}, \quad (4)$$

где  $\rho_{\text{ПЭ}}$  — плотность ПЭ в составе пленки;  $\rho_{\text{а}} = 0,85 \text{ г/см}^3$  — плотность аморфной фазы ПЭ;  $\rho_{\text{к}} = 0,99 \text{ г/см}^3$  — плотность кристаллической фазы ПЭ [17].

Как видно из табл. 1, введение наполнителя в количестве 2% приводит к повышению плотности и степени кристалличности ПЭ в составе композита. Увеличение содержания наполнителя до 4% практически не приводит к дальнейшему увеличению плотности и, следовательно, к увеличению степени кристалличности. Отсюда можно сделать вывод о том, что в композитах с содержанием наполнителя 2% и 4% ПЭ обезвожен предельно, и при комнатных условиях практически вся вода локализована на поверхности наночастиц  $\text{SiO}_2$ . Этот результат подтверждают работы [5; 6], в которых установлено, что влажность и степень кристалличности ПЭВД взаимосвязаны; это согласуется с обширной информацией о диапазоне плотности ПЭВД [28, с. 175; 16; 12, с. 30]: плотность изменяется от  $0,91$  до  $0,94 \text{ г/см}^3$ .

ИК-спектры пропускания измерялись на фурье-спектрометре ФСМ-1202 в диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводились при комнатных условиях. Обработка спектров с целью нахождения коэффициентов поглощения  $\alpha$  в полосах осуществлялась по методике работы [6]. Основными помехами при определении  $\alpha$  являются анизотропия (двойное лучепреломление и дихроизм) и интерференция. Для устранения интерференции были выбраны толстые пленки с неоднородностью по толщине в пределах образца  $\pm 10 \text{ мкм}$ . Отсутствие анизотропии обеспечивалось технологией получения композитных пленок.

Измерения в режимах ТСРП и ИК-спектроскопии проводились на одних и тех же пленках.

Образцы спектров пропускания чистой (исходной) и композитных пленок (А2, А4, БС2, БС4) приведены на рис. 1–5.

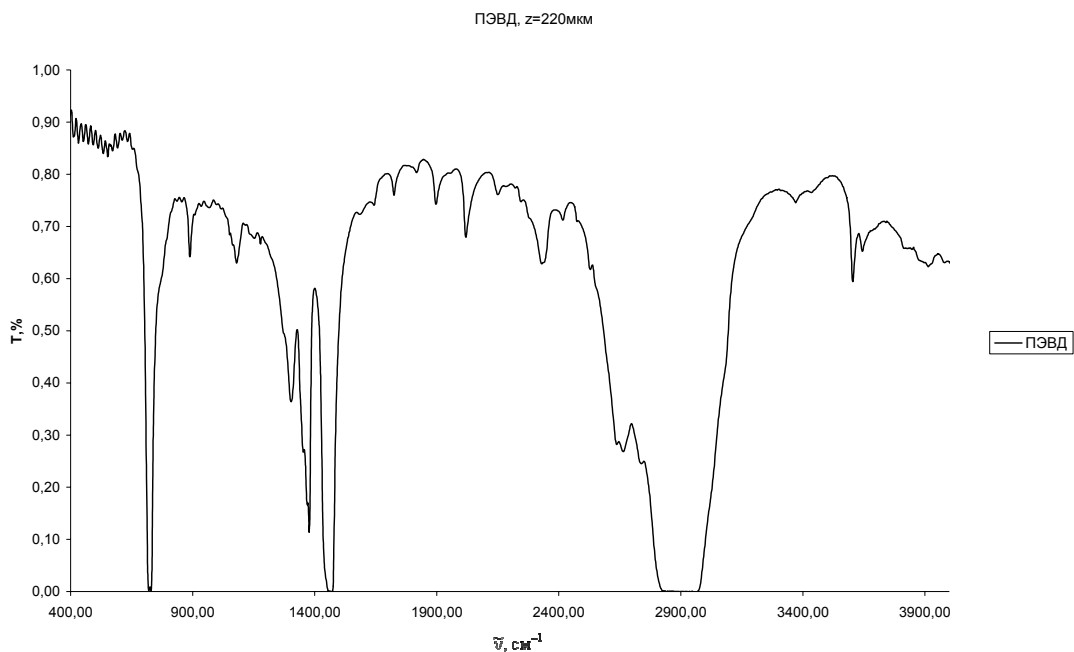


Рис. 1. ИК-спектр пропускания для пленок чистого ПЭВД толщиной  $z = 220$  мкм

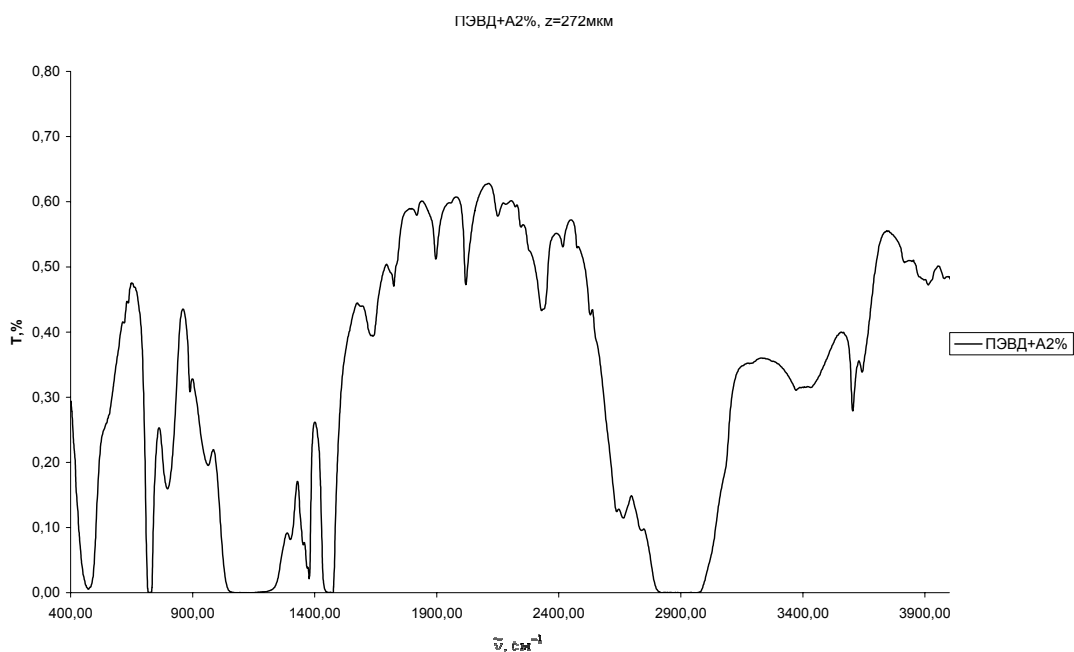


Рис. 2. ИК-спектр пропускания пленки композитного ПЭВД (аэросил 2%) толщиной  $z = 272$  мкм

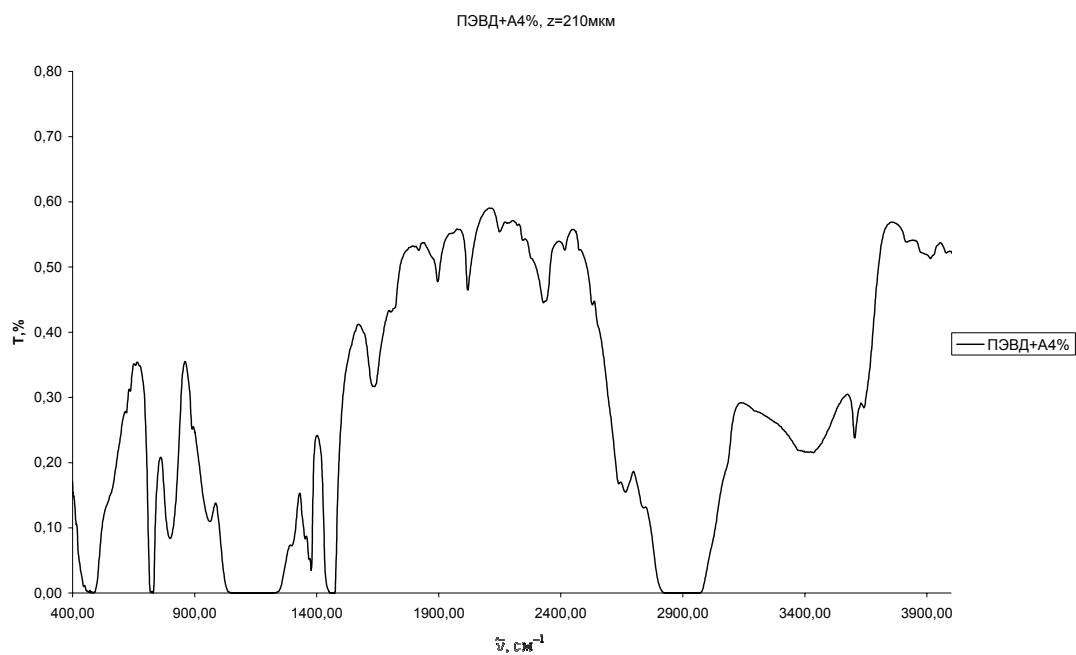


Рис. 3. ИК-спектр пропускания пленки композитного ПЭВД (аэросил 4%) толщиной  $z = 210$  мкм

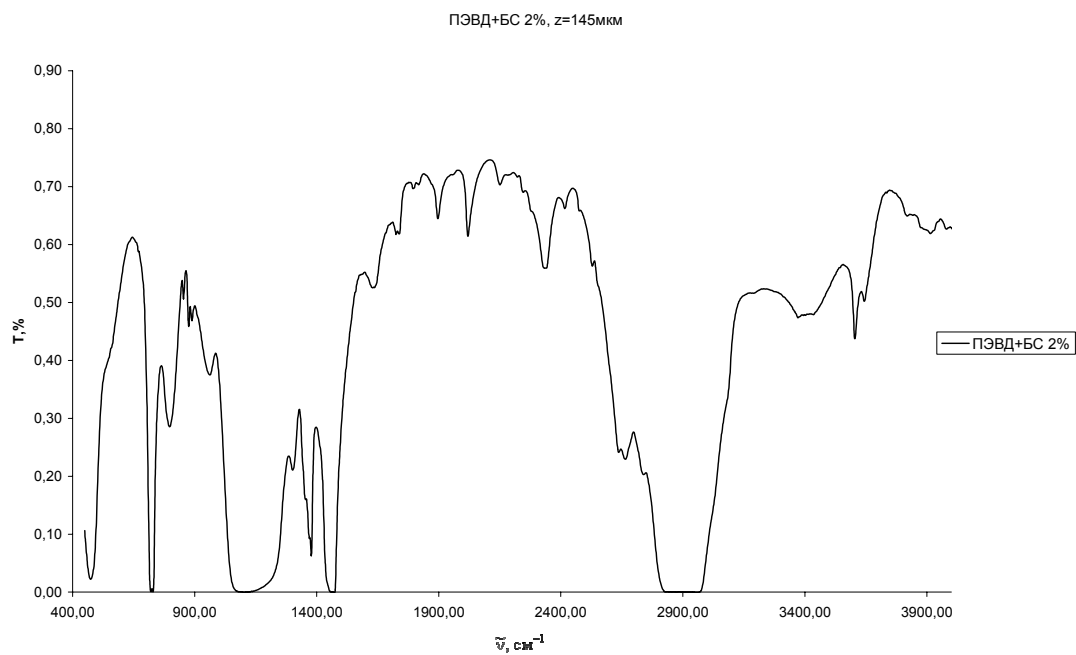


Рис. 4. ИК-спектр пропускания пленки композитного ПЭВД (белая сажа 2%) толщиной  $z = 145$  мкм

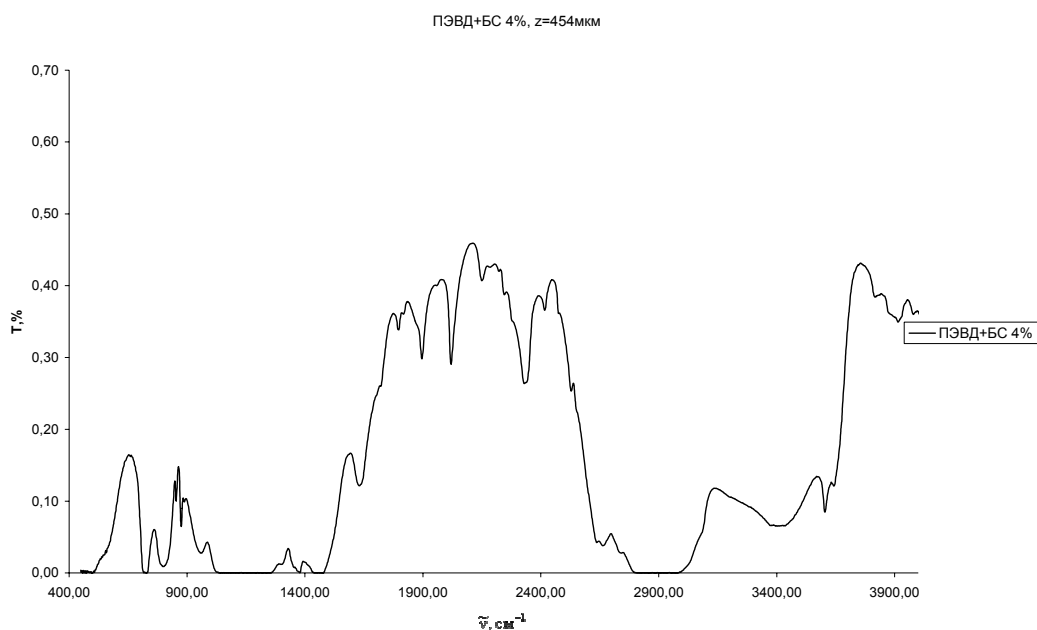


Рис. 5. ИК-спектр пропускания пленки композитного ПЭВД (белая сажа 4%) толщиной  $z = 454$  мкм

В табл. 2 приведены частоты и соответствующие им коэффициенты поглощения полос в чистой и композитных пленках (А2, А4, БС2, БС4). Полосы поглощения, соответствующие кремнезему ( $1060-1160 \text{ см}^{-1}$ ), в полученных нами спектрах попали в диапазон сильного поглощения.

Таблица 2

| Образцы   | Коэффициенты поглощения, $\text{см}^{-1}$ |       |       |       |       |       |        |        |
|-----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
|           | Полосы, $\text{см}^{-1}$                  |       |       |       |       |       |        |        |
|           | 1640                                      | 3372  | 3435  | 3605  | 3644  | 968   | 854,24 | 875,54 |
| Чистый ПЭ | 0,021                                     | 0,062 | 0,005 | 0,121 | 0,066 | 0,020 |        |        |
| А2        | 0,194                                     | 0,380 | 0,350 | 0,325 | 0,350 | 0,056 |        |        |
| А4        | 0,342                                     | 0,491 | 0,450 | 0,582 | 0,335 | 0,117 |        |        |
| БС2       | 0,180                                     | 0,243 | 0,245 | 0,132 | 0,253 | 0,333 | 0,025  | 0,048  |
| БС4       | 0,364                                     | 0,595 | 0,570 | 0,404 | 0,422 | 0,670 | 0,057  | 0,102  |

Для сравнения в табл. 3 приведены группы, содержащие ОН, частоты и их идентификация, традиционно приводимые в источниках, содержащих обзоры по ИК-спектрам кремнезема, например, в работе [22, с. 42–54].

Таблица 3

| Группы, содержащие ОН   | Частоты колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ |
|---|--|
| Изолированные («свободные») группы ОН   | 3700–3745                                  |
| Изолированные пары соседних ОН-групп (винильные ОН-группы), связанные водородными связями | 3650–3660                                  |
| Парные группировки ОН-групп, между которыми имеется водородная связь                      | 3540–3550                                  |
| Адсорбированная вода, связанная с силанольными группами водородной связью                 | 1627, 3400–3500                            |

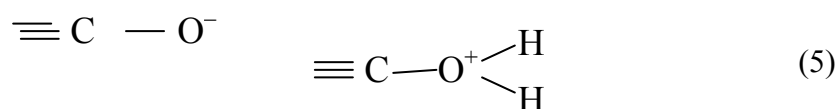


Отметим наиболее важные результаты ИК-спектроскопии:

1. На всех спектрах отсутствует полоса изолированной силанольной группы  $3700\text{--}3750\text{ см}^{-1}$  (табл. 3).

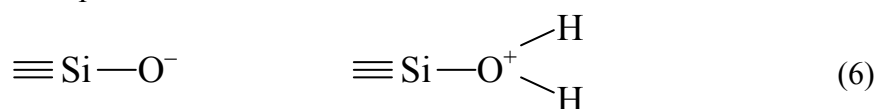
2. Частоты всех полос, имеющих отношение к воде, адсорбированной в композитных пленках А2, А4, БС2, БС4:  $1640, 3372, 3435, 3605, 3644\text{ см}^{-1}$ , совпали с таковыми в чистой (исходной) пленке и заметно отличаются от частот групп, содержащих ОН, приведенных в табл. 3. Это связано с тем, что в композитных пленках центры сорбции являются заряженными, тогда как в табл. 3 приведены данные, относящиеся к частотам молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированных на нейтральных силанольных группах, отсутствующих в композитных пленках.

В работах [5, с. 50–56; 6, с. 47–61] установлено, что центрами сорбции воды в ПЭВД и полипропилене (ПП) являются дефекты, содержащие отрицательно заряженные вакансии протонов, обозначенные  $[\text{H}]^-$  и положительно заряженные вакансии гидридионов  $\text{H}^-$ , обозначенные  $[\text{H}]^+$ :

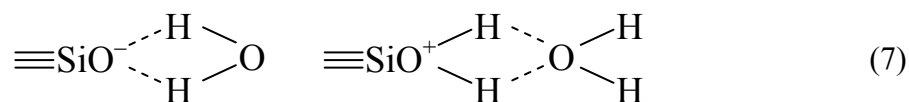


В кремнеземе этим центрам соответствуют изоэлектронные центры:

- вакантные центры



- центры, «заполненные молекулами воды»



(пунктирные линии соответствуют водородной связи).

Наличие центров (2) и (3) в нанодисперсных частицах  $\text{SiO}_2$  независимо установлено в работе [23, с. 105–135] методом ЯМР.

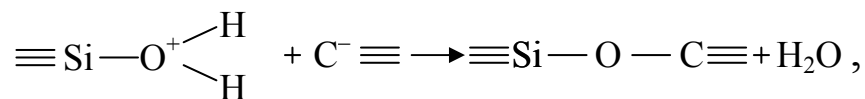
3. В спектрах образцов БС2 и БС4 (наполнитель «белая сажа») имеются слабые полосы  $854,24$  и  $875,54\text{ см}^{-1}$ , которых нет в исходном образце и в образцах А2 и А4 (наполнитель «аэросил») и которые, следовательно, являются «отпечатками пальцев» наполнителя «белая сажа». Обе полосы отнесены к колебаниям  $\nu(\text{O} - \text{O})$  в перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $854,24\text{ см}^{-1}$ ) и в персиланольной группе  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$  ( $875,54\text{ см}^{-1}$ ) [18, с. 273].

В табл. 2 приведены коэффициенты поглощения ИК-полосы  $968\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса относится к колебаниям  $\delta(\text{CH})$  трансвинильной группы  $\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$  в исследуемых образцах [18, с. 273; 20, с. 72]. Из таблицы видно, что в образцах, содержащих «белую сажу», коэффициент поглощения в этой полосе выше, чем в образцах, содержащих «аэросил».

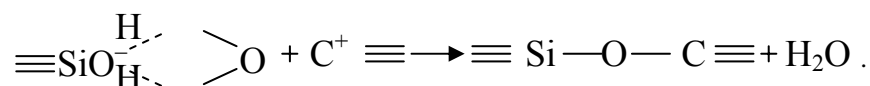
В композитных пленках интенсивность полосы  $968\text{ см}^{-1}$  возрастает с ростом суммарной поверхности кремнезема приблизительно линейно.

Как отмечалось выше, технология изготовления композитной пленки включает ее гомогенизацию при 170 °С в течение 10 минут с последующим охлаждением до 50 °С в течение 5 минут. По данным работы [22, с. 42], интенсивное удаление физически сорбированной воды с кремнезема на воздухе начинается в температурном интервале 100...130 °С. Поэтому в процессе гомогенизации происходит практически полное обезвоживание аморфной фазы ПЭ, сопровождающееся дегазацией полимера, перезахватом молекул H<sub>2</sub>O на более глубокие центры адсорбции на поверхностях наночастиц SiO<sub>2</sub>. Одновременно происходит рекомбинация термически освобождаемых носителей заряда [H]<sup>+</sup> и [H]<sup>-</sup> по двум каналам:

1. Рекомбинация на противоположно заряженных центрах сорбции с высвобождением энергии кулоновского взаимодействия (около 1 эВ), с десорбцией физически сорбированных молекул H<sub>2</sub>O и сращиванием полимерных цепей с наночастицами SiO<sub>2</sub>:



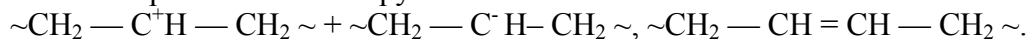
где C<sup>-</sup> ≡ соответствует вакансии протона [H]<sup>-</sup>;



где C<sup>+</sup> ≡ соответствует вакансии гидридиона [H]<sup>+</sup>.

Частоты колебаний генерируемых связей ≡ Si — O — C ≡ практически совпадают с частотами связей ≡ Si — O<sup>-</sup> — Si ≡ и регистрируются непосредственно на ИК-спектрах пропускания [18, с. 273].

2. Рекомбинация в полимерных цепях, результатом которой является возникновение трансвинильной группы



Соотношение между скоростями рекомбинации по этим каналам зависит от активной поверхности кремнезема: чем больше удельная поверхность, тем больше преобладает рекомбинация по первому каналу.

Из сравнения коэффициентов поглощения в полосе трансвинильной группы 968 см<sup>-1</sup> (табл. 2) в пленках А2 и А4 (наполнитель с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г) и в пленках БС2 и БС4 (наполнитель с удельной поверхностью 130 м<sup>2</sup>/г) видно, что в пленках БС2 и БС4 преобладает рекомбинация по второму каналу, что является следствием меньшей (в 2,5 раза) удельной поверхности частиц в этих пленках по сравнению с А2 и А4.

Полученные нами экспериментально кривые релаксации потенциала на композитных пленках А2, А4, БС2 и БС4 согласуются с недавно опубликованными кривыми релаксации потенциала композиционных пленок ПЭВД с теми же наполнителями [7, с. 347–349; 8, с. 344–346].

В работах [7; 8] было обнаружено, что критическая температура T<sub>к</sub>, при которой в режиме ТСРП начинается крутой спад потенциала композитного электрета в случае ПЭВД с наполнителем «белая сажа» (82 ± 3 °С), существенно ниже по сравнению с пленками с наполнителем «аэросил» (120 ± 2 °С).

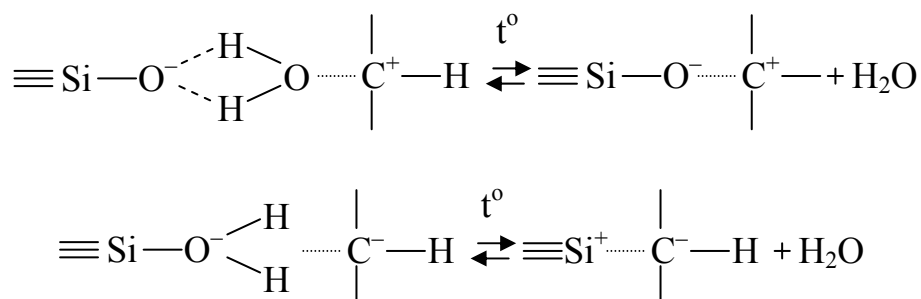
В этих измерениях скорости нагрева — порядка 2–4 °С в минуту. На кривых ТСРП снижение потенциала электрета на участках 293 –  $T_k$  не превышало 20%, тогда как при  $T > T_k$  электрет разряжался до 10% от начального потенциала в течение нескольких минут.

В данной работе измерения ТСРП на композитных пленках (образцы А2, А4, БС2 и БС4) в тех же режимах, что и в работах [7; 8] (скорость нагрева порядка 2–4 °С в минуту, интервал температур — 20–130 °С), подтвердили установленную в этих работах зависимость  $T_k$  от типа наполнителя. Установлено также, что  $T_k$  каждого наполнителя не зависит ни от содержания наполнителя ( $\gamma = 0,02$  или 0,04), ни от скорости нагрева и не изменяется в последующих экспериментах. Таким образом, критическая температура  $T_k$  является характеристикой наполнителя, непосредственно связанной с механизмом генерации свободных носителей заряда.

На пленках А2 и А4 температурный интервал, в пределах которого происходит практически полный разряд электретов (100–127 °С), совпадает с интервалом активной десорбции физически сорбированной воды [22, с. 49]. Крутой спад потенциала в этом интервале температур является следствием положительной обратной связи между следующими процессами:

1) термически активированный переброс протона с полимерной цепи на двойную связь трансвинильной группы соседней цепи через промежуточное состояние  $H_3O^+$  (молекула  $H_2O$  — катализатор этого процесса);

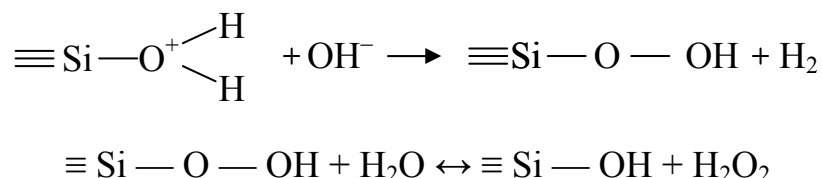
2) десорбция молекул  $H_2O$  с заряженных центров, происходящая за счет тепловой энергии и энергии, высвобождаемой при рекомбинации носителей заряда с зарядами центров, сопровождаемая образованием кулоновски связанных нейтральных комплексов.



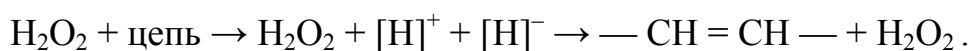
Понижение критической температуры  $T_k \approx 82$  °С в пленках БС2 и БС4 обусловлено наличием в этих пленках персиланольных групп и молекул перекиси водорода, сорбированных на частицах кремнезема, фиксируемых по полосам 854,24 и 875,54  $cm^{-1}$ . Перекись водорода и пероксидные группы относятся к наиболее эффективным катализаторам полимеризации и используются в промышленном изготовлении ПЭВД и других полимеров [29, с. 1005–1006; 2, с. 145–149].

Таким образом, установлено, что в композитных пленках с наполнителем «белая сажа» генерация свободных носителей заряда, сопровождаемая разрушением двойных связей  $C=C$  (как это имеет место в полимеризации этилена, инициируемой следами  $H_2O_2$  или присутствием пероксидов), начинается при температуре более низкой, чем в случае, когда катализатором является вода.

Наличие групп  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в «белой саже» обусловлено применением золь-гель-технологий при изготовлении «осажденного» кремнезема [23; 10]. В этой технологии осаждения частиц  $\text{SiO}_2$  (гель) из водного раствора (золь) происходит нейтрализация заряженных центров анионами  $\text{OH}^-$  и последующее образование молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



В полимере  $\text{H}_2\text{O}_2$  является катализатором электропроводности:



Генерация носителей заряда при участии молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит по той же схеме, что и при участии молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако в этом случае отрыв протона от звена полимерной цепи (сильным окислителем) происходит при более низкой температуре. Последующая рекомбинация носителей сопровождается возникновением двойных связей.

#### В ы в о д ы

1. Причиной снижения электропроводности и, как следствие, повышения стабильности электретного состояния в композитных пленках является уменьшение содержания катализаторов электропроводности: молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (в пленках, содержащих «аэросил») и молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  (в пленках, содержащих «белую сажу»), которые адсорбируются частицами наполнителя  $\text{SiO}_2$ .

2. Более высокая температурная стабильность композитных пленок, содержащих «аэросил», по сравнению с пленками, содержащими наполнитель «белая сажа», обусловлена наличием в «белой саже» молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  с поверхности частиц «белой сажи» десорбируются при более низкой температуре, чем молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхности частиц «аэросила».

3. Индикатором наличия молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  в композитной пленке ПЭВД, содержащей наполнитель «белая сажа», являются полосы поглощения  $854,24$  и  $875,54 \text{ см}^{-1}$ .

4. Оптическими методами установлено, что введение наполнителя  $\text{SiO}_2$  в ПЭВД приводит к повышению плотности и степени кристалличности ПЭ в составе композита и, вследствие этого, к снижению его влагопроницаемости, что ведет к уменьшению проводимости, а значит, к повышению стабильности электретного состояния композитных пленок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анискина Л. Б., Галиханов М. Ф., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Фрактальная релаксация пленочных электретов на основе полиэтилена высокого давления и полипропилена // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2008. № 10 (64).

2. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 391 с.
3. Бати Х., Принч А. Минералогия для студентов / Пер. с англ. М.: Мир, 2001. 429 с.
4. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
5. Викторovich А. С., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э. Уточнение молекулярной и надмолекулярной структуры пленочных и волокнистых электретов на основе полиэтилена низкой плотности методами ИК-спектроскопии и рефрактометрии // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2008. № 10 (64).
6. Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Викторovich А. С., Гороховатский И. Ю., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектролитов — волокнистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2009. № 11(79).
7. Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю., Гулякова А. А., Бурда В. В. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЭВД с наноразмерными включениями аэросила // Материалы XI Междунар. конференции «Физика диэлектриков». СПб., 2008. Т. 2.
8. Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЭВД с различным содержанием белой сажи // Материалы XI Междунар. конференции «Физика диэлектриков». СПб., 2008. Т. 2.
9. Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
10. Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. (Свойства и применение). М.: Химия, 1974. 272 с.
11. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1983. 344 с.
12. Крыжановский В. К., Булаков В. В., Паниматченко А. Д., Крыжановская Ю. В. Технические свойства полимерных материалов: Учебно-справочное пособие. СПб.: Профессия, 2005. 248 с.
13. Манин В. Н., Громов А. Н., Григорьев В. П. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Л.: Химия, 1986. 184 с. (Гл. 5. С. 107–114).
14. Оптические материалы для инфракрасной техники: справочное издание / Е. М. Воронкова и др. М.: Наука, 1965. 335 с.
15. Плайт Э. Р., Бур Д. Электрические свойства полимеров / Пер. с англ. М.: Физ-матлит, 2008. 376 с.
16. Полимерные композитные материалы: свойства, структура, технология / Под ред. А. А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 500 с.
17. Полимерные пленки / Пер. с англ / Под ред. Е. М. Абдель-Бари. СПб.: Профессия, 2005. 352 с.
18. Преч Э., Бюльманн Ф., Афвольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Пер. с англ. М.: Мир, БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
19. Справочник конструктора оптико-механических приборов / Под ред. В. А. Панова. Л.: Машиностроение, 1980. 742 с.
20. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
21. Физика минералов: Сборник статей / Пер. с англ., нем., фр. / Под ред. А. С. Марфунина. М.: Мир, 1964. 435 с.
22. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. Н. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
23. Шабанова Н. А., Саркисов Л. Д. Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2004. 208 с.

24. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / Пер. с англ. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
25. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1977. 192 с. (Гл. 1. С. 23–37).
26. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1970. 376 с. (Гл. 2. С. 60–80).
27. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1986. 376 с. (Гл. 2. С. 40–57).
28. Энциклопедия полимеров: В 3 т. / Под ред. В. А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 1.
29. Энциклопедия полимеров: В 3 т. / Под ред. В. А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 3.
30. *Tuskowski G., Kruszewski M. J. Appl. Polym. sci., Appl. Polym. Sum. 1984. V. 38. P. 149.*
31. Ясуда Х. Полимеризация в плазме: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 376 с.

#### REFERENCES

1. *Aniskina L. B., Galikhanov M. F., Karulina E. A., Tazenkov B. A., Temnov D. E., Chistyakova O. V. Fractalnaya relaxatsiya plenochnykh electretov na osnova polyetilena vysokogo dveniya i polypropilena // Izvtstija RGPU im. A. I. Herzena: Nauchny zurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2008. № 10 (64).*
2. *Antonovsky V. L., Hursan S. L. Phisicheskaya Chimiya organicheskikh peroxidov. M.: Academkniga, 2003. 391s.*
3. *Bati H., Pinch A. Mineralogiya dlya studentov: Per. s angl. M.: Mir, 2001. 429 s.*
4. *Bykov A. D., Makushin Yu. S., Ulenikov O. N. Kolebatelno-vraschatelnaya spectroscopiya voyanogo para. Novosibirsk: Nauka, 1989. 296 s.*
5. *Victorovich A. S., Tazenkov B. A., Temnov D. E. Utochnenie moleculyarnoy i nadmoleculyarnoi structurey plenochnich i voloknistykh electretov na osnove polyetilena nizkoi plotnosti metodami IK-spectroskopii i refractometrii // Izvtstija RGPU im. A. I. Herzena: Nauchny zurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2008. № 10 (64).*
6. *Gorokhovatsky Yu. A., Aniskina L. B., Victorovich A. S., Gorokhovatsky I. Yu., Karulina E. A., Tazenkov B. A., Temnov D. E., Chistyakova O. V. Proyavleniye spin-orbitalnogo vzaimodeistviya v colebatelnykh spectrach polyelectrolitov — voloknistykh i lenochnykh electretov na osnove polipropilena i polyetilena // Izvtstija RGPU im. A. I. Herzena: Nauchny zurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2009. № 11 (79).*
7. *Gorokhovatsky Yu. A., Gorokhovatsky I. Yu., Gulakova A. A., Burda V. V. Issledovanie stabilnosti electretного sostoyaniya v compositnykh plenkach na osnove PEVD s nanorazmernymi vchlucheniyami aerosila // Materialy XI Mezhdunar. konferencii «Phisica dielectricov». SPb., 2008. T. 2.*
8. *Gorokhovatsky Yu. A., Gorokhovatsky I. Yu., Tazenkov B. A. Issledonie stabilnosti electretного sostoyaniya v compositnykh plenkach na osnove PEVD s razlichnym sodержaniem beloi sazi // Materialy XI Mezhdunar. konferencii «Phisica dielectricov». SPb., 2008. T. 2.*
9. *Gorohovatsky Yu. A., Bordovsky G. A. Termoactivacionnaya tokovaya spectroscopiya vysocoomnykh poluprovodnikov i dielectrikov. M.: Nauka, 1991. 248 s.*
10. *Ivanyukov D. V., Fridman M. L. Polypropylen. (Svoystva i pimeneniye). M.: Chimiya, 1974. 272 s.*
11. *Ioffe B. V. Refractometricheskie metody v chimii. L.: Chimiya, 1983. 344 s.*
12. *Kryzanovsky V. K., Burlakov V. V., Panimatchenko A. A., Kryzanovskaya Yu. V. Technicheskie svoistva polimernykh materialov: Uchebno-spravochnoe posobie. SPb: Professiya, 2005. 248 s.*
13. *Manin B. N., Gromov A. N., Grigoriev V. P. Defectnost i expluatazionnye svoistva polymernykh materialov. L.: Chimiya, 1986. 184 s. (Gl. 5. S. 107–114).*

14. Opticheskie dlya infracrashnoy tekhniki: Spravochnoe izdanie / E. M. Voronkova i dr. M.: Nauka, 1965. 335 s.
15. *Plait E. R., Bur D.* Electrichestkie svoistva polymerov / Per. s angl. M.: Fizmatlit, 2008. 376 s.
16. Plimernye compositnye materialy: svoistva, strcutura, tekhnologiya / Pod red. A. A. Berlina. SPb.: Professiya, 2008. 500 s.
17. Polimernye plenki / Per. s angl. / Pod red. E. M. Abdel-Bari. SPb: Professiya, 2005. 352 s.
18. *Prech E., Bulmann F., Affolter K.* Opreelenie stroeniya organicheskikh soedineniy: Tablitzы spectralnykh dannykh: Per. s angl. M.: Mir, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2006. 438 s.
19. Spravochnik konstruktora optico-mechanicheskikh priborov / Pod red. V. A. Panova. L.: Mashinostroeniye, 1980. 742 s.
20. *Tarutina L. I., Pozdnyakova F. O.* Spectralnyi analiz polimerov. L.: Khimiya, 1986. 248 s.
21. Phisica mineralov. Sbornick statei / Per. s angl., nem., fr. / Pod red. A. S. Marfunina. M.: Mir, 1964. 435 s.
22. Khimiya privitykh poverchnostnykh soedineniy / Pod red. G. N. Lisichkina. M.: Fizmatlit, 2003. 592 s.
23. *Shabanova N. A., Sarkisov L. D.* Osnovy zol-gel-tekhnologiyi nanodispersnogo kremnezema. M.: Academkniga, 2004. 208 s.
24. *Schmidt V.* Opticheskaya spectroscopiya dlya khimikov i biologov / Per. s angl. M.: Technosfera, 2007. 368 s.
25. Electrichestkiye svoistva polymerov / Pod red. B. I. Sazina. L.: Khimiya, 1977. 192 s (Gl. 1. S. 23–37).
26. Enciclopediya polymerov: V 3 t. / Pod red. V. A. Kabanova. M.: Sovetskaya enciclopediya, 1974. T. 2.
27. Enciclopediya polymerov: V 3 t. / Pod red. V. A. Kabanova. M.: Sovetskaya enciclopediya, 1974. T. 1.
28. Enciclopediya polymerov: V 3 t. / Pod red. V. A. Kabanova. M.: Sovetskaya enciclopediya, 1974. T. 3.
29. *Tuskowski G., Kruszewski M. J.* Appl. Polym. sci., Appl. Polym. Sum. 1984. V. 38. P. 149.
30. *Yasuda Ch.* Plymerizacia v plazme: Per. s angl. M.: Mir, 1988. 376 s. (S. 353–361).