

Влияние барьерного разряда на стабильность электретного состояния полиэтилена высокой плотности

Х. С. Алиев^а, М. М. Кулиев^б, * Р. С. Исмаилова^б, Б. А. Мамедов^б, Н. Ш. Алиев^б

^аАзербайджанский технический университет,
пр-т Гусейна Джавида, 25, г. Баку, AZ1073, Азербайджанская Республика

^бИнститут радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, AZ1143, Азербайджанская Республика,

*e-mail: musafir_g@rambler.ru, rafika55@rambler.ru

Исследовано электретное состояние полиэтилена высокой плотности, подвергнутого воздействию электрического газового барьерного разряда переменного тока. Установлено, что под действием разряда на поверхности пленок образуется отрицательный заряд. Методом термостимулированной деполяризации исследованы объемно-зарядовые процессы в термо- и коронозлектретах, обработанных в барьерном разряде в воздушном зазоре между диэлектриками (стекло–полиэтилен). Проведено сравнение стабильности электретного состояния в пленках полиэтилена.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, электрический газовый барьерный разряд, поверхностная плотность заряда, стабильность, коронозлектрет, термоэлектрет.

УДК 678

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что полиэтилен – ПЭ, полипропилен – ПП и поливинилхлорид – ПВХ благодаря целому комплексу полезных свойств (высокие электроизоляционные свойства и механические характеристики, легкость переработки в кабельные изделия и т.п.) широко применяются в кабельной технике. Наличие дефектов в изоляции на основе полимерных материалов может приводить к возникновению частичных разрядов. Существенными факторами, определяющими эрозию пленок под действием частичных разрядов, являются бомбардировка их поверхности заряженными частицами из плазмы газового разряда, химическое взаимодействие с продуктами, образующимися в разряде, а также ультрафиолетовое (УФ) излучение. Известно [3, 4], что барьерный разряд, возникающий в воздушных прослойках на границе с диэлектриком, с одной стороны, приводит к модификации поверхности полимерных пленок, а с другой – моделирует влияние частичных разрядов в изоляции. Этот заряд имеет дискретный характер и представляет собой множество микроразрядов, возникающих в промежутке между диэлектрическими барьерами. Под действием таких зарядов на поверхности полимерной пленки образуется тонкий модифицированный слой, свойства которого отличаются от свойств толщи материала. В то же время [5–8], все шире становится использование так называемых «интеллектуальных» полимеров в качестве активных элементов радиоэлектронной и компьютерной техники, оптоволоконных линий связи, носителей информации, сенсорных и электрохимических датчиков, электролюминес-

центных диодов, органических транзисторов и т.д. Поэтому исследование свойств и стабильности характеристик полимеров все еще остается актуальным. Успех в этой области во многом зависит от эффективной модификации структуры и свойств подобных материалов. В последнее время все больше внимания исследователей привлекают газоразрядные методы модификации [2–4, 9, 10], которые отличаются широкими возможностями вариации условий модификации и возможностью их реализации. Известно [2], что электрический газовый барьерный разряд (ЭГБР) является мощным источником ультрафиолетового излучения, обеспечивает возможность модификации полимеров за счет диссоциации химических связей.

Цель данной работы – изучение влияния обработки в барьерном разряде на релаксацию и стабильность электрического заряда в электретных пленках полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовались полиэтиленовые пленки марки 20806-024 с молекулярной массой 95000, степенью кристалличности 52%, температурой плавления 130°C и плотностью 958 кг/м³. Для изготовления пленочных образцов из порошка ПЭВП данной марки в круглой пресс-форме при комнатной температуре холодным прессованием получали таблетки. Затем из этих таблеток в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа и температуре 150°C (время выдержки под давлением 5 мин) методом горячего прессования

получали образцы в виде дисков диаметром 70 мм и толщиной порядка 80 мкм. Из этих пленок вырезались образцы диаметром 35 мм. На одну поверхность образца был нанесен алюминиевый электрод толщиной 7 мкм, диаметром 30 мм. Перед началом эксперимента образцы тщательно обезжировались. Перед поляризацией пленки выдерживались при температуре 90°C в течение 10 минут в термошкафу. После этого их помещали на заземленный электрод, поляризацию образцов со стороны неметаллизированной поверхности осуществляли отрицательной короной с напряжением 7 кВ посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 10 мм от поверхности образца. Время поляризации – 300 сек. Выбор отрицательной короны обусловлен двумя обстоятельствами.

Во-первых, отрицательная корона значительно менее чувствительна к присутствию водяных паров, чем ионы, образующиеся при положительной короне. Вследствие этого в интенсивность развития накопления зарядов положительной короной вносит свой значительный вклад и относительная влажность воздуха [11]. Во-вторых, образцы, заряженные посредством отрицательной короны, при разрядке дают значительно больший ток, чем при их зарядке положительной короной [12].

Процессы, связанные с образованием и накоплением зарядов в пленках ПЭВП, изучали методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [12]. Измерения токов ТСД проводили в условиях нагрева от 20 до 130°C с постоянной скоростью 4 град/мин. При термополяризации образцы нагревали до 100°C и поляризовали во внешнем электрическом поле напряженностью 10^7 В/м в течение 30 мин. Затем их охлаждали до комнатной температуры, выключали внешнее поле и проводили измерения ТСД. Обработка пленок в разряде производилась на высоковольтной установке при переменном напряжении до $U = 15$ кВ и частоте $f = 50$ Гц в течение $t = 5$ часов при нормальном атмосферном давлении без принудительной вентиляции воздуха. Для создания барьерного разряда использовалась ячейка, состоящая из заземленного металлического электрода и стеклянной пластины с воздушным зазором ($d = 1$ мм) между ними. На внешнюю поверхность пластины нанесен электрод из алюминиевой фольги. Величина зазора фиксировалась с помощью стеклянных прокладок. Обработываемая пленка непосредственно укладывается на заземленный электрод (случай несимметричной ячейки), а на другую ее поверхность воздействуют электрические разряды, развивающиеся в воздушном зазоре между диэлектрическими барьерами.

Ежедневное измерение потенциала поверхности электретов V_s проводили компенсационным методом, а расчет поверхностной плотности зарядов σ с учетом измеренной диэлектрической проницаемости ϵ и геометрических размеров образцов производили, воспользовавшись выражением $\sigma = \epsilon \epsilon_0 V_s / h$. Диэлектрическую проницаемость измеряли с помощью измерителя иммитанса E7-20 при частоте 1 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что критерием оценки воздействия ионизационных процессов на полимерные диэлектрики является происходящее изменение того или иного свойства диэлектрика. Большинство авторов [2, 4, 9, 13–17] для контроля степени модификации поверхности полимерных диэлектриков предлагают использовать методы измерения потенциала поверхности электретов $V_s(\sigma)$ и токов ТСД после их поляризации в электрическом поле и коронном разряде. Прежде чем перейти к обсуждению основных результатов по модифицированию поверхности ПЭВП в условиях воздействия электрического газового барьерного разряда в воздухе, ограниченном диэлектриками (стекло–ПЭ), отметим, что после действия разрядов в ИК-спектре ПЭ (рис. 1) появляется ряд новых полос поглощения: полосы при 3600–3200 (ОН группы), 1750–1720 (С=О группы), 1280 (сложные эфирные группы), 1210–1180 (простые эфиры) и 1650 (см^{-1}) (валентные колебания С=С связи). А карбонильная полоса обладает тонкой структурой, то есть состоит из нескольких отдельных полос: 1710

(карбокисильные группы), 1720 (кетоны – $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \backslash \end{array} \text{R}$)

и 1735 см^{-1} (альдегиды – $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$). Все эти группы полярные, имеют большое сродство к электрону и выступают в качестве ловушек для носителей заряда в ПЭ [2]. ИК-спектры образцов измеряли на фурье-спектрометре Varian 640-IR в диапазоне 400–4000 см^{-1} . Измерения проводились при комнатных условиях.

На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость поверхностной плотности заряда σ термоэлектретов из ПЭВП, предварительно модифицированных в течение 5 часов ЭГБР, а затем термополяризованных, от величины электрического напряжения (U), инициирующего ЭГБР. Как видно из рисунка, зависимость $\sigma = f(U)$ носит экстремальный характер: с ростом U значение σ растет, достигает максимума ($\sigma = 5 \cdot 10^{-5}$ Кл/м²) при $U = 10$ кВ, а затем уменьшается. Следует отметить, что после модификации в ЭГБР все

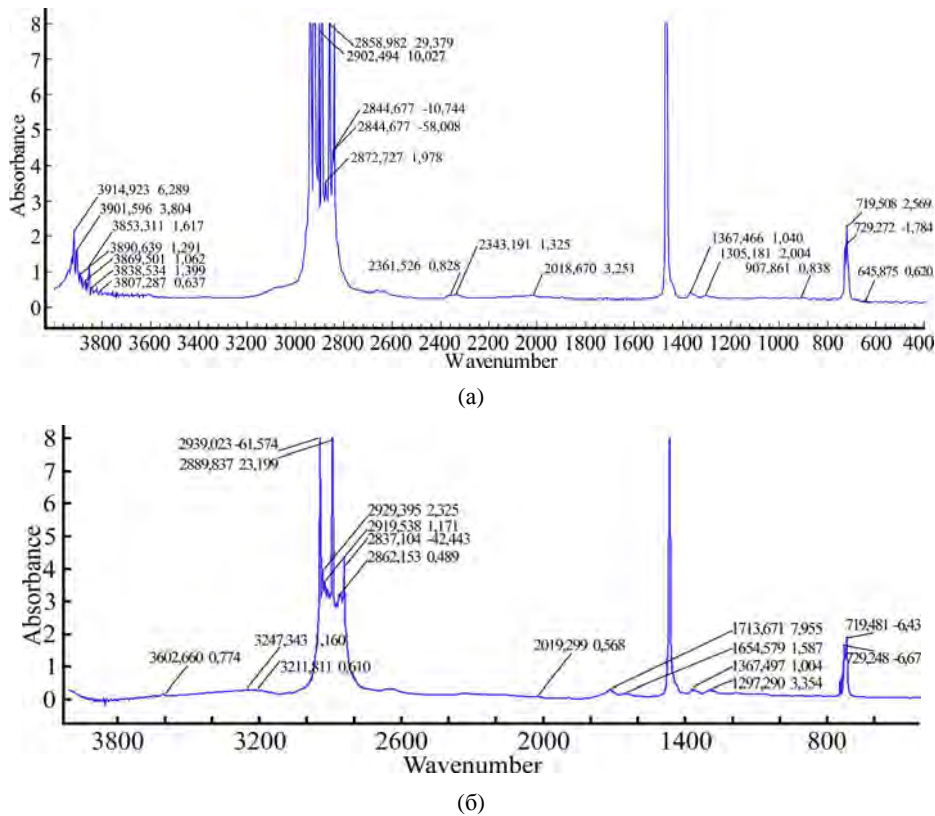


Рис. 1. ИК-спектры поглощения чистого ПЭВП до (а) и после (б) воздействия барьерного разряда. $U = 10$ кВ и $t = 5$ часов.

пленки из ПЭВП заряжались отрицательно, что вызвано инжекцией электронов из зоны разряда, захват и движение которых определяются характером энергетического спектра ловушек электронов и их распределением по глубине образца.

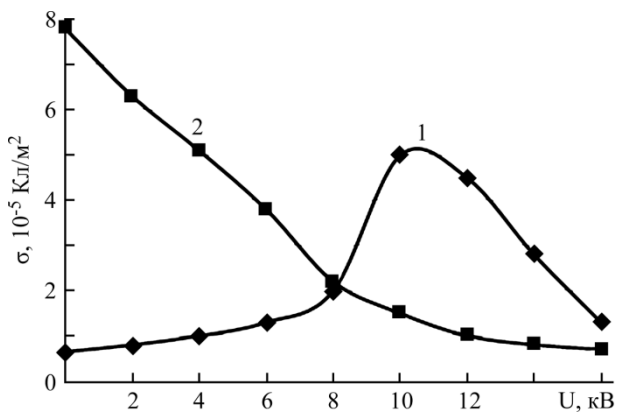


Рис. 2. Зависимости плотности поверхностного заряда термо- (1) и коронэлектретов (2) из ПЭВП, предварительно модифицированных в ЭГБР.

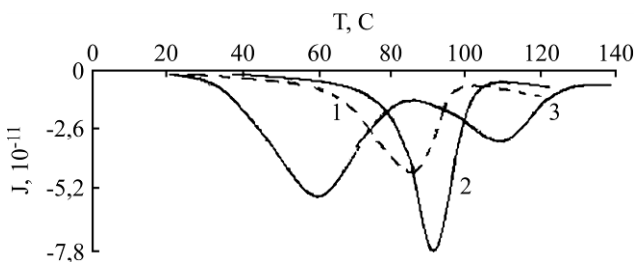


Рис. 3. Кривые ТСД: 1 – ПЭВП после термополяризации; 2 – ПЭВП после модификации в ЭГБР; 3 – ПЭВП, предварительно модифицированный в ЭГБР, а затем термополяризованный.

На рис. 3 приведены результаты исследований термоэлектретов из ПЭВП методом ТСД до (кривая 1) и после (кривая 3) обработки их поверхности в ЭГБР. Для сравнения здесь же приведена кривая тока ТСД ПЭВП, поляризованного в ЭГБР (кривая 2). Из рисунка видно, что спектры ТСД термоэлектрета исходной пленки и пленки, обрабатывавшейся в ЭГБР, имеют сходный характер, обнаруживают один элементарный пик при температурах 85 и 92°C соответственно, то есть релаксация заряда в этих пленках представляет собой монорелаксационный процесс [4] с энергиями активации 0,57 и 0,62 эВ. Энергии активации рассчитывали по методу Гарлика-Гибсона. Для этих электретов характерным являются отсутствие низкотемпературного максимума ТСД и то, что в интервале 20–60°C токи ТСД близки к нулю. Из сравнения кривых (1) и (2) видно, что заряд, образовавшийся под действием барьерного разряда, термически более устойчив (максимум тока ТСД смещен в сторону высоких температур на 7°), чем заряд, который возникает при термоэлектретировании. Как показали расчеты, проведенные по формуле,

$$\frac{r}{L} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma}{Q}},$$

где r – глубина проникновения заряда; L – толщина образца; σ – поверхностная плотность зарядов и Q – полный заряд электрета (вычис-

ленный по площади пика), электроны, инжектированные из плазмы, проникают в ПЭВП на толщину слоя более 3 мкм и локализуются на более глубоких поверхностных ловушках.

В результате поляризации во внешнем электрическом поле пленок ПЭВП, обработанных в ЭГБР, на спектре токов ТСД термоэлектретов выделяются два пика при 60 и 110° соответственно, причем амплитуда низкотемпературного пика почти в два раза больше высокотемпературного (происходит заметное подавление этого пика). Видно, что область релаксации заряда смещается в сторону более высоких температур, а основная часть зарядов преимущественно захватывается низкоэнергетическими ловушками, локализованными на поверхностных слоях пленки (число мелких ловушек больше глубоких). Это свидетельствует об изменении механизма накопления и релаксации заряда, а также о появлении в пленках новых структурных ловушек [4]. Энергия активации этих процессов соответственно равна 0, 41 и 0,76 эВ. Первый (низкотемпературный) максимум объясняется высвобождением зарядов из низкоэнергетических поверхностных ловушек в результате их разрушения при размораживании молекулярной подвижности. Высокотемпературный пик при 110°С на спектре ТСД близок к температуре плавления кристаллитов ПЭВП, которая составляет 115°С (по данным дериватографических исследований). Поэтому считаем, что этот пик обусловлен освобождением зарядов из глубоких ловушек межфазной границы аморфных и кристаллических областей.

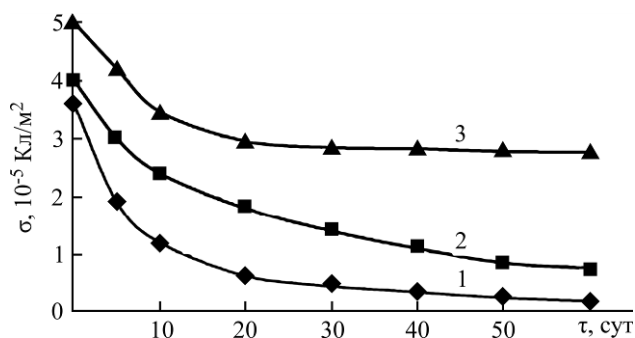


Рис. 4. Зависимости плотности поверхностного заряда (σ) от времени хранения (τ) электретов из ПЭВП на воздухе: 1 – после термополяризации; 2 – обработанных в ЭГБР; 3 – предварительно модифицированных в ЭГБР, а затем термополяризованных.

На рис. 4 представлена зависимость плотности поверхностного заряда σ от времени хранения τ термоэлектретов из ПЭВП до (1) и после (3) модифицирования в ЭГБР. Здесь же для сравнения приводится кривая $\sigma(\tau)$ для электрета, полученного в ЭГБР (2). Зависимости $\sigma(\tau)$ описываются спадающей с течением времени кривой, которая характеризуется быстрым

спадением σ при малом сроке хранения и относительно стабильным участком при большом сроке. Как видно из рисунка, стабильность электретного состояния существенно возрастает у термоэлектретов из ПЭВП, предварительно модифицированных в ЭГБР (стабильность электретов определяется именно наличием заряда в глубоких объемных ловушках). Известно, что образование поляризованного состояния при термоэлектретировании неполярных полимеров, к которым относится и ПЭВП, связано со следующими факторами: инжекцией носителей заряда в образец с последующим захватом их на ловушках; миграцией собственных зарядов с последующей их локализацией на различных дефектах и приэлектродном участке; дипольно-ориентационной поляризацией участков макромолекул, окислившись при термообработке. В первом случае образуется гомозаряд, во втором и третьем – гетерозаряд. Получение гомозарядов свидетельствует о том, что в нашем случае основным фактором в формировании электретного состояния является инжекция носителей заряда в образец с последующим их захватом на ловушках, и перераспределение избыточного отрицательного заряда в объеме образца слабо связано с подвижностью макромолекул и их фрагментов. Согласно [9], для неполярных частично кристаллических полимеров, в частности и для ПЭВП, механизм релаксации заряда наиболее полно и последовательно может быть представлен в рамках модели «эстафетного механизма переноса», учитывающей захват и освобождение гомозаряда в поверхностном и граничном слое полимер–металл. Согласно этой модели, освобожденный с поверхностных ловушек гомозаряд, попадая в объем, захватывается ловушками граничного слоя и «застревает» в граничном слое на некоторое время. Окончательная разрядка электрета происходит лишь тогда, когда гомозаряд сможет освободиться с ловушек граничного слоя и прорекомбинировать с компенсирующим зарядом.

На рис. 2 также показана зависимость $\sigma = f(U)$ для коронэлектретов из пленки ПЭВП, предварительно подвергнутого действию ЭГБР. В этом случае на поверхность пленки из зоны коронного разряда приходят отрицательные ионы: CO_3^- ; CO^- ; O^- . В результате обмена зарядов ионов с поверхностью образца образуется электрет с гомозарядом. Из рисунка видно, что поверхностная плотность заряда коронэлектретов, подвергнутых воздействию барьерного разряда, монотонно уменьшается с увеличением U . Это подтверждает выводы авто-ров [2], где показано, что процесс сшивки под действием ионизирующего УФ-излучения барьерного разряда вызывает уменьшение концентрации полярных связей C-H, что сопровождается

ся уменьшением поляризуемости сшитого ПЭ в коронном разряде. Следовательно, в наших условиях эксперимента в ПЭВП процессы сшивки преобладают над процессами термоокислительной деструкции, в противном случае мы наблюдали бы увеличение поляризуемости в коронном разряде за счет увеличения концентрации полярных С-О связей. Рычков А.А. и др. [18] указывают на исключительную роль полярных примесей как ловушек для носителей заряда в неполярных полимерах. При этом особенно интересные эффекты наблюдаются, полярные примеси локализуются вблизи структурных дефектов. В этом случае независимо от того, какой собственный энергетический уровень в спектре ловушек создаст полярная примесь, ее дипольный момент может существенно изменить локальное значение поляризованной энергии. Следовательно, полярные примеси могут даже сами и не быть ловушками, но послужат причиной формирования ловушек в окрестности дефекта. При этом электронные и дырочные ловушки формируются на различных участках макромолекул. Так, группа молекул, ближайшая к отрицательному полюсу диполя, будет наиболее глубокой ловушкой для дырок, и, наоборот, глубокие электронные ловушки будут связаны с функциональными группами, соседними с положительным полюсом диполя. В то же время в ЭГБР наряду с УФ-излучением на диссоциированные связи (электрон-дырка) действует и высокая напряженность электрического поля E , в результате чего снижается вероятность восстановления химической связи по месту диссоциации и тем самым увеличивается возможность образования сшивок между отдельными полимерными молекулами. Таким образом, полярные связи С-Н и С-О выступают в качестве ловушек для носителей заряда в полиолефинах, и их концентрация определяет степень поляризуемости этих материалов в коронном разряде.

ВЫВОДЫ

1. Обработка ПЭВП электрическим газовым барьерным зарядом улучшает свойства термоэлектретов на его основе, что связано с захватом электрических зарядов на более глубоких ловушках межфазной границы аморфных и кристаллических областей.

2. Основным фактором в формировании электретного состояния в ПЭВП является инжекция носителей заряда с последующим захватом на различных ловушках, а релаксация заряда происходит за счет освобождения носителей из ловушек и их дрейфа через объем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ueno K., Uda I. and Tada S. *Radiat Phys Chem.* 1991, **37**(1), 89–91.
2. Новиков Г.К., Федчишин В.В. *Пластические массы.* 2008, (3), 44–47.
3. Андреев В.В. *Прикладная физика.* 2014, (6), 24–28.
4. Галичин Н.А., Борисова М.Э. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки.* 2009, (11), 119–127.
5. Лаврентьев В.В., Шияневский Я.В. *Пластические массы.* 2009, (2), 55–56.
6. Салихов Р.Б., Лачинов А.Н., Бунаков А.А. *ФТТ.* 2007, **49**(1), 179–182.
7. Mzabi N., Smaoui H., Guermazi H., Milk Y., Angel S. and Toureille A. *AJEAS.* 2009, **2**(1), 120–126.
8. *Electroactive polymers for robotic applications.* К.И. Kim, S. Tadokoro (Eds.), London: Springer-Verlag, 2007. 281 p.
9. Рычков А.А., Трафинов С.А., Кузнецов А.Е., Соснов Е.А. и др. *Журнал прикладной химии.* 2007, **80**(3), 463–467.
10. De Geyter N., Morent R., Leys C., Gengembre L., Payen E. *Surf Coat Technol.* 2007, **201**, 7066–7075.
11. Аббасов Т.Ф., Кулиев М.М., Аббасов М.Т., Дадашова М.М. *Fizika.* 1995, **1**(2), 66–72.
12. *Электреты.* Под ред. Сесслера Г. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 486 с.
13. Пинчук Л.С., Корецкая Л.С., Кравцов А.Г., Шаповалов В.А. и др. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2003, **45**(2), 335–340.
14. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. *Пластические массы.* 2002, (10), 26–28.
15. Ono R., Nakazawa M. and Oda T. *IEEE Transactions on Industry Applications.* 2004, **40**, 1482–1488.
16. Yovcheva T., Mekishev G., Nedev St. *J Optoelectron Adv M.* 2005, **7**(1), 237–240.
17. Tang M.M., An Z.L., Xia Z.F. and Zhang X.Q. *J Electrostat.* 2007, **65**, 2203–208.
18. Рычков А.А., Рычков Д.А. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки.* 2009, (95), 47–62.

Поступила 12.03.15

После доработки 08.05.15

Summary

The electret state of a high-density polyethylene subjected to an electric gas barrier of an AC discharge is investigated. It is established that under the effect of the discharge on the film surface a negative charge is formed. Using the thermally stimulated polarization, under investigation are the space-charge processes in both the thermo- and coronoelectrets processed in the barrier discharge in the air gap between the dielectrics (glass – polyethylene). A comparison of the stability of the electret state in polyethylene films has been carried out.

Keywords: polyethylene of high density, electric gas barrier discharge, area density of a charge, stability, coronoelectret, thermo-electret.