

РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ЗАРЯДОВ ПЛЕНОК ПЭТФ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

А.Ш. Гасанов*, А.М. Магеррамов**, М.А. Нуриев**, И.А. Оруджев*

*Национальная академия авиации Азербайджана,
ул. Бина, 25-й км, г. Баку, AZ-1045, Азербайджанская Республика

**Институт радиационных проблем НАН,
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, arifm50@yandex.ru

Исследованы электретные свойства пленок из ПЭТФ до и после воздействия аэрозольных частиц (АЧ). Показано, что эти свойства зависят не только от природы и способа поляризации полимера, но и от изменения их микро- и надмолекулярной структуры (НМС). По результатам анализа спектра токов ТСД выявлены особенности различия процессов релаксации стабилизированных электретных зарядов в объеме и на приповерхностных слоях пленок ПЭТФ. На основе полученных данных по изменению релаксационных свойств электретных пленок ПЭТФ сделаны выводы, что из них можно изготовить эффективные и экономичные аэрозолюлавители различного назначения и аэрозолочувствительные датчики, работающие по принципу снижения значений электретных зарядов.

УДК 541.64; 519.21

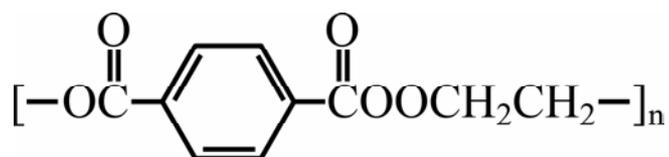
Аэрозольные частицы естественного и антропогенного происхождения, парниковые газы (CO_2 , N_2O , CH_4 , O_3), а также газы техногенного происхождения типа SF_6 , SF_4 , разные фреоны и т.п. оказывают существенное (прямое или опосредованное) влияние на климат и радиационный режим атмосферы [1]. В промышленно развитых странах для оценки и предупреждения последствий воздействий аэрозолей приняты программы действия. В России, например, одна из них, получившая название AERONET, предусматривает выполнение спектральных и других измерений атмосферы [2]. В Азербайджане 2010-й был объявлен Годом экологии, и на эти цели государство выделило значительные средства. В различных регионах мира создаются лазерные лидарные комплексы для оперативного контроля химической и аэрозольной обстановки. Более актуальной задачей является создание эффективных средств, устройств фильтров, снижающих выбросы аэрозолей в атмосферу [3–5].

Следует отметить, что если доля загрязнений атмосферы от предприятий составляет 5–7%, то доля загрязнений от транспортных средств достигает 85–90% [6, 7]. Особый интерес представляют ультрадисперсные аэрозольные частицы размерами 1–30 нм, процессы их образования, регистрации и очистки экономичными и экологическими методами и средствами. В настоящее время широко применяются фильтры Петрянова [8, 9]. Такие мелкодисперсные частицы-аэрозоли содержатся также в выхлопных газах автомобилей, они могут проникать в дыхательную систему человека и вызывать тяжелые последствия. Доля воздушных загрязнений от аэрозольных частиц выхлопных газов автотранспорта и от промышленных предприятий возрастает с каждым годом. В больших городах время жизни аэрозолей со сложным химическим составом и микроструктурой, так называемого смога, составляет несколько месяцев. Идентификация, определение параметров и кинетики их образования, распространения и т.п. являются важными экологическими задачами. Например, волокнистые электреты из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с поверхностной плотностью зарядов $\sigma_{\text{эф}} \sim 9 \cdot 10^{-4}$ Кл/м² применяются в сигаретах для улавливания канцерогенных продуктов с дисперсностью менее 1 мкм [10–12]. Электретные материалы высокоэффективны, экономичны также в плане экологизации разнообразных биоорганических и технологических процессов. Электреты из melt-blown материалов (например, короноэлектреты из волокон полипропилена (ПП) с плотностью заряда $\sim (4-8)$ нКл/м²) могут быть использованы в качестве фильтроматериала для газовых и жидких сред [3, 7, 13–16]. Следует отметить, что эксплуатационные свойства различных электретов зависят не только от природы и способа поляризации полимера, но и от их микро- и надмолекулярной структуры (НМС) [14, 17].

Цель настоящей работы – изучение особенностей уменьшения электретных зарядов короноэлектретов из пленок ПЭТФ при воздействии аэрозолей, образующихся при работе двигателей внутреннего сгорания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Электреты из пленок ПЭТФ –



были изготовлены путем воздействия коронного разряда при напряжении $U_k = 10$ кВ в течение 5 мин в системе игла-плоскость. Пленки с одной стороны были напылены Al электродом. Электретную разность потенциалов U_3 определяли компенсационным методом. По значениям U_3 рассчитывали поверхностную плотность электретных зарядов $\sigma_3 = \epsilon \epsilon_0 U_3 / d$, где d – толщина, а ϵ_0 и ϵ – электрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость полимера при $f = 10^3$ Гц, которые определены с помощью моста Е7-8.

Релаксационные процессы изучались по изменению температурных показателей реализаций α -, β -, γ -процессов на кривых радиотермолюминесценций (РТЛ), спектрам токов термостимулированной деполяризации (ТСД) и по температурным значениям диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$, а также по снижению значений $\sigma_3(t)$ пленок до и после воздействия аэрозольных частиц (АЧ) от выхлопных газов двигателя генератора ОНВ-5,5 ВД [14]. После каждой выдержки электрета в струе аэрозольных частиц измеряли значения U_3 и рассчитывали поверхностную плотность заряда σ .

Время релаксации τ электретных зарядов в полимерах при температуре поляризации $T_{\text{п}} = 400\text{К}$ составляет ≈ 850 с [10, 11, 17–19]. Обычно температура поляризации $T_{\text{п}}$ выбирается из условий $T_c < T_{\text{п}} < T_{\text{пл}}$, где T_c и $T_{\text{пл}}$ – значения температур стеклования и плавления соответственно.

Большие времена релаксации τ электретных зарядов в полимерах достигаются при оптимальных режимах воздействия электрического поля E , температуры $T_{\text{п}}$ и времени поляризации $t_{\text{п}}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что воздействие потока аэрозольных частиц на поляризованные пленки ПЭТФ приводит к более быстрому снижению электретных зарядов (кривые 2 и 3) по сравнению с отсутствием воздействий для исходных электретов (кривая 1). Согласно расчетам зависимость $\lg\sigma$ от $t_{\text{хр}}$ – линейна, поэтому может быть описана экспоненциальной функцией с одним временем релаксации, то есть

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau_{\text{хр}}).$$

Сравнительный анализ показал, что при повышенной температуре $40^\circ\text{C} < T < T_{\text{п}}$ наблюдается качественная корреляция между стабильностью, то есть временем релаксации τ электрета, и его объемной электропроводностью $1/\rho_v$. Значения τ в первом приближении связаны с подвижностью диполей, и его можно рассчитывать как равное «максвелловскому» времени релаксации, то есть $\tau = \tau_m = \epsilon_0 \epsilon_s \rho_v$ [11].

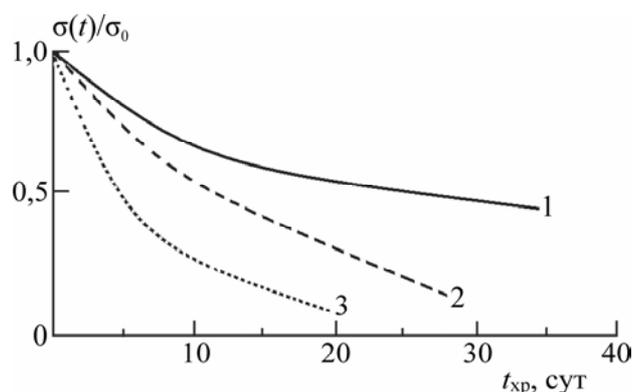


Рис. 1. Зависимости поверхностной плотности заряда электретов из исходной пленки ПЭТФ марки «ПЭТ-О» (1) и пленок после воздействия аэрозоля в течение трех (2) и шести часов (3) от времени хранения $t_{\text{хр}}$

Расчеты показывают, что значения максвелловской релаксации τ_m для электрета из ПЭТФ при $T = 300\text{К}$, $\rho_v \sim 4 \cdot 10^{18}$ Ом·м и при значении $\epsilon_s = 3,4$ составляют $\sim 1-1,3$ года. Из рис. 1 видно, что значения $\sigma(t)$ в зависимости от времени воздействия аэрозолей (кривые 1–3) состоят из двух участков, причем для каждой из них наблюдается понижение ближе к линейному закону.

Для уточнения роли объемных (ρ_v) и поверхностных (ρ_s) процессов релаксации зарядов были измерены их значения после различного времени воздействия АЧ. Определения значений ρ_v и ρ_s (время выдержки образцов под напряжением 100 В при $t_{\text{выд}} = 30$ мин) показали, что их значения составляют $5 \cdot 10^{15}$ и 10^{16} Ом·м и после воздействия АЧ в течение 5–6 часов они понижаются на 1–2 порядка, причем более заметное понижение претерпевают значения ρ_s – до 10^{13} Ом/м².

Для выявления особенностей различия процессов релаксации стабилизированных электретных зарядов в объеме и на приповерхностных слоях пленок ПЭТФ рассмотрим данные по ТСД анализа (рис. 2). Как видно из формы кривой ТСД, электретное состояние в ПЭТФ обусловлено гомо- и гетерозарядами, которые проявляются наличием ряда пиков с разными знаками при температурах 340, 365, 430, 443 и 455К. Низкотемпературные пики при 340 и 365К обусловлены гомозарядами, а более высокотемпературные при 430, 443 и 455К пики – преимущественно дипольными гетерозарядами*. Следует отметить, что электреты из пленок ПЭТФ марки типа «ПЭТ-С» характеризуются всего двумя пиками деполяризации при температурах 350К (α -пик) и 400К (ρ -пик) (рис. 2,а, кривые 1 и 2) [10]. Наблюдаемые различия в характере токов ТСД (изменение направления тока) электретов из «ПЭТ-С» (кривые 1 и 2) и «ПЭТ-О» (кривые 3 и 4) в настоящей работе могут быть связаны с разной методологией исследований, а также с особенностями технологий синтеза пленок ПЭТФ.

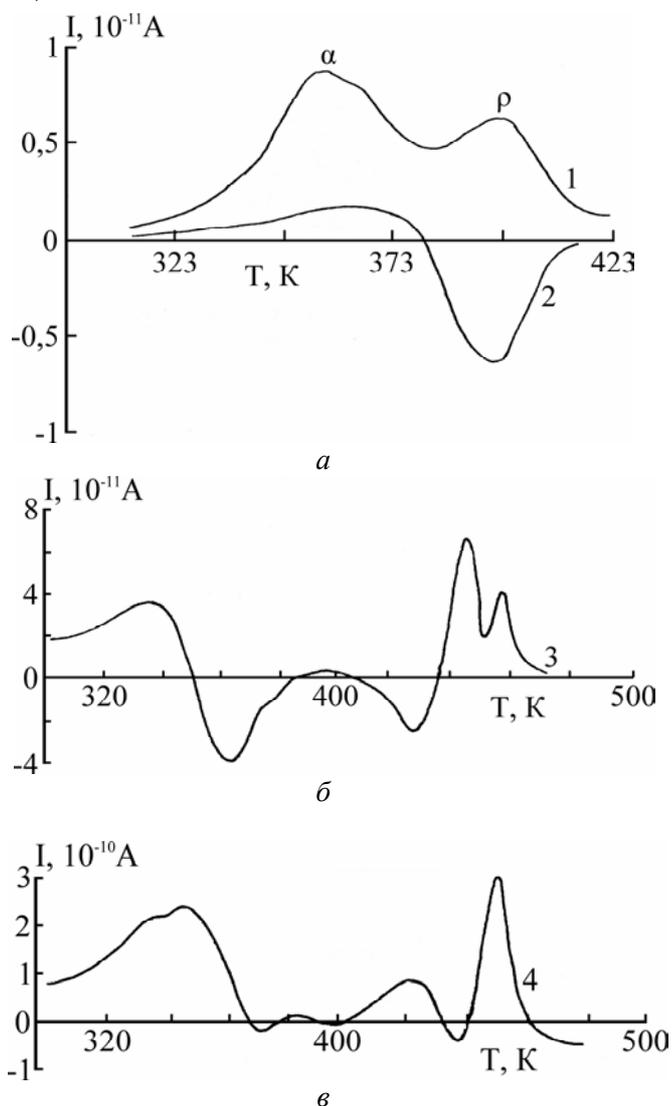


Рис. 2. Кривые токов ТСД для различных ПЭТФ: а – «ПЭТ-С»; б – «ПЭТ-О»; в – «ПЭТ-О» – после воздействия аэрозольных частиц

*Разделение суммарного заряда электретов на гомозаряды и гетерозаряды по А. Губкину и Г. Сесслеру [10, 11] является условным, так как направление поляризующего поля может не совпадать с направлением поля поляризационных зарядов. В феноменологических теориях электретов суммарный заряд электрета состоит из двух составляющих: $\sigma_s(t) = \sigma_{го}(t) + \sigma_{ге}(t)$. Считаем, что для каждого случая необходимо учитывать природу и режим поляризации полимера [13–15, 17].

В наших условиях кривые ТСД (1–3) были получены в режиме плотного контакта электродов с электретом, а кривая 2 – в режиме разрядки в цепи с воздушным зазором. Важное значение имеют высокотемпературные ρ -пики, которые наблюдаются как в закороченных электретах из ПЭТФ, так и при наличии воздушного зазора между электретом и измерительным электродом.

Из рис. 2 видно, что токи ТСД, полученные в режиме плотного контакта электрета с электродом, являются более информативными и позволяют обнаруживать ранее неизвестные пики деполяризации в области температур 435–470К. По-видимому, в этой области температур характер изменения ТСД связан релаксационными дипольно-сегментальными процессами на кристаллических участках или же релаксацией сегментов вблизи поверхностей кристаллических образований. При воздействии аэрозольных частиц высокотемпературные пики сливаются и наблюдается один релаксационный пик при 450К (кривая 4). Изменения на кривых ТСД в высокотемпературных областях могут быть связаны, с одной стороны, с нейтрализацией и разрушением стабилизированных зарядов в приповерхностных ловушках, с другой – тепловым воздействием аэрозольных частиц, приводящих к докристаллизационным процессам. Следует отметить, что уменьшение абсолютной величины фактора диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и его смещение в сторону высоких температур от 425 к 450К (рис. 3, кривые 1' и 2') свидетельствуют об усилении дипольно-сегментальных релаксационных процессов.

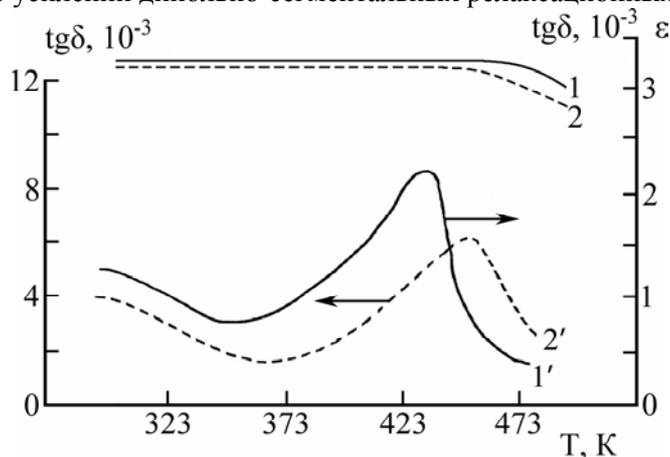


Рис. 3. Зависимость ϵ (1, 2) и $\text{tg}\delta$ (1', 2') исходных пленок ПЭТФ (1, 1') и ПЭТФ после воздействия аэрозоля (2, 2')

Схожая ситуация наблюдалась также при термо- и плазмообработке (отжиге) ПЭТФ [20–22], и тем самым хорошо коррелирует с ростом кристалличности полимера. Действие аэрозольных частиц вызывает те же последствия, что и высокотемпературная термообработка в условиях $T < T_{\text{пл}}$. Изменения значений $\epsilon = 3,2$ и плотности $\rho = 1,374 \text{ г/см}^3$ при этом незначительны, но наблюдалась тенденция в сторону возрастания для $\text{tg}\delta$ и уменьшения для ϵ .

Влияние внешних факторов (отжиг, ориентационная вытяжка) на структуру и свойства ПЭТФ изучалось методом РТЛ [17, 23]. При этом были отмечены максимумы люминесценции при температурах 133, 153–163, 328–348 и 373К, которые отнесли к переходам α -, β -, γ -релаксационных процессов. Более чувствительными к термообработке и ориентации оказались высокотемпературные пики, которые возросли по интенсивности в 2 раза при росте степени кристалличности до 60%. Нами методом РТЛ установлено, что после воздействия аэрозольных частиц наблюдается снижение интенсивностей свечения РТЛ в температурных областях β - и γ -релаксационных процессов. По снижению интенсивности и температурного положения β -перехода можно прогнозировать степень воздействия аэрозольных частиц, а также провести аэрозольную диагностику.

Таким образом, благодаря полученным данным по изменению релаксационных свойств электретных пленок ПЭТФ можно прийти к заключению, что на их основе можно изготовить эффективные и более экономичные аэрозолеулавители для промышленных объектов и двигателей внутреннего сгорания и аэрозольчувствительные сенсоры, работающие по принципу снижения значений электретных зарядов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кароль И.Л., Решетников А.И., Махоткина Е.Л. и др. Изменения содержаний парниковых газов и аэрозоли в атмосфере и их влияние на климат // <http://Holimate 2008 igce.ru/v1/v1-4 pdf>. Р. 88–102.
2. Абдуллаева С.Н. Метод оптимальных экологических измерений характеристик аэрозоля в зонах аномального аэрозольного загрязнения. *Экологические системы и приборы*. 2009, (4), 8–11.

3. Lettimaki M. Development of Test Method for Electret Filters. *J. Aerosol Sci.* 1993, **26**(1), 737–738.
4. Оширов В. Электретный предочиститель воздушного фильтра (дополнительная штора) <http://ingenrw.narod.ru/index9.html>
5. David L. Myers and B. Dean Arnold. Electret Media for HVAC Filtration Applications. *INJ Winter*. 2003, (1), 43–54.
6. Палей А.А., Лапшин В.Б., Бальшев А.В. и др. Метод очистки газовых потоков от природных и техногенных аэрозолей, включающих субмикронные составляющие. *Электронный научный журнал «Исследовано в России»*. 2007, 028.pdf, с.275–280.
7. Гасанов А.Ш., Магеррамов А.М. Электретное состояние тонких полимерных пленок ПЭТФ и его фильтрующие свойства. *Научные труды Национальной академии авиации*. Азербайджан, Баку, 2007, (1), 139–145.
8. Петрянов И.В. и др. *Волокнистые фильтрующие материалы ФП*. М.: Знание, 1968. 78 с.
9. Петрянов-Соколов И.В., Суругин А.Г. *Аэрозоли*. М.: Наука, 1989. 144 с.
10. Сесслер Г., Уэст Дж. *Электретные воздушные фильтры*. *Электреты*. Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1984. 456–458.
11. Луцейкин Г.А. *Полимерные электреты*. М.: Химия, 1983. 183 с.
12. Будыка А.К., Шепелев А.Д., Обвинцев Ю.И. и др. Фильтрующие материалы из нановолокон. *Материалы конференции «НИФХИ –90», посвященной 90-летию Карповского института*. М., 2008. С. 190.
13. Кривцов А.Г., Зотов С.В., Самсонова А.С. и др. К вопросу об устойчивости электретного заряда полимерных волокон в жидких средах. *Пластические массы*. 2004, (6), 15–19.
14. Пашаев А.М., Ибрагимов З.А., Магеррамов А.М., Гасанов А.Ш. Получение полимерных электретов под воздействием НЧ-разряда и их использование в аэрозольных фильтрах. *Докл. НАН Азербайджана*. 2008, **54**(3), 71–76.
15. Гольдаде В.А., Макаревич А.В., Пинчук Л.С. и др. *Полимерные волокнистые melt-blown материалы*. Под ред. Л.С. Пинчука. Гомель, ИММС НАНБ, 2000. 260 с.
16. Valmari T., Tarvainen M., Lehtinen J. et al. Aerosol Sampling Methods for Wide Area Environmental Sampling (WAES). *STUK-YTO-TR 183*. Helsinki, 2002. P. 3–20.
17. Магеррамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: Элм, 2001. 325 с.
18. Калинин Ю.Е., Ситникова А.В. Релаксация электрического сопротивления в нанокompозитах металл-диэлектрик. *Материалы XXII междунар. конф. "Релаксационные явления в твердых телах"*, Воронеж, 2010. С. 81–83.
19. Бойцов В.Г., Рычков А.А. Релаксации заряда в электретах при высоких поверхностных потенциалах. *Письма в ЖТФ*. 1983, **9**(8), 479–481.
20. Магеррамов А.М., Эюбова Н.А., Дашдамиров К.М., Малин В.П. Исследование некоторых физических характеристик пленок ПЭТФ, состаренных электрическим разрядом. *Учен. зап. Казанского университета, сер. хим. наук*. 1978, (3), 45–49.
21. Арьев А.М., Сотников А.В. О корреляции между процессами структурообразования на надмолекулярном уровне и релаксационными диэлектрическими потерями в полиэтилентерефталате. *Высокомолекулярное соединение*. 1980, **12A**(8), 1799–1808.
22. Кувалдина Е.В. Эффект загрузки при травлении ткани из волокон ПЭТФ в плазме воздуха. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(2), 60–66.
23. Кулешов И.В., Никольский В.Г. *Радиотермолюминесценция полимеров*. М.: Химия, 1991. 128 с.

Поступила 03.10.11

После доработки 22.12.11

Summary

A comparative study has been carried out of the electret properties of PET film before and after the effect of aerosol particles (AP). Those properties have been shown to depend not only on the nature and the method of polymer polarization but also on the change of their micro- and permolecular structure (PMS). The spectrum analysis of thermally stimulated depolarization current has revealed singularities of differences of relaxation of stabilized electrets charges in bulk and on the near-surface layers of PET films. The thus-obtained data on the change of relaxation properties of electrets of PET films allow us to say that it is possible to use these films so as to make economical and fit for use aerosol catchers of different purposes and sensitive sensors based on the principle of the decrease of value of electret charges.