

# Влияние гамма-облучения на электретные свойства полиэтилена

\* А. А. Гужова, М. Ф. Галиханов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, \*e-mail: [alina\\_guzhova@mail.ru](mailto:alina_guzhova@mail.ru)

Изучены электретные свойства полиэтилена высокого давления и влияние на них  $\gamma$ -облучения. Показано, что чем больше толщина полиэтиленовых пленок, тем выше и стабильнее значения их потенциала поверхности, напряженности электрического поля и эффективной поверхностной плотности заряда. Выявлено негативное влияние  $\gamma$ -облучения на электретные свойства полиэтиленовых пленок, обусловленное высвобождением инжектированных носителей зарядов из ловушек вследствие преодоления энергетических барьеров за счет энергии облучения. В свою очередь облученные полиэтиленовые пленки плохо электретируются в коронном разряде из-за наличия на их поверхности кислородсодержащих групп, образующихся в результате гамма-облучения и выступающих в роли мелких ловушек носителей заряда с низкой энергией их захвата. Установлено, что в облученных пленках за счет образования поперечных связей в объеме полиэтилена и карбонильных групп на его поверхности незначительно увеличиваются степень кристалличности и удельное объемное электрическое сопротивление и уменьшается удельное поверхностное электрическое сопротивление.

*Ключевые слова:* полиэтилен, гамма-облучение, коронный разряд, электрет.

УДК 678

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих отраслях промышленности идет поиск, разработка и применение «умных» материалов, обладающих комплексом улучшенных свойств, способных изменять свои параметры и характеристики при изменении внешних условий или воздействий. Одним из таких материалов можно считать электрет – диэлектрик, длительное время сохраняющий поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к поляризации, и создающий в окружающем пространстве квазипостоянное электрическое поле [1–4]. Электреты находят применение в электронике (в качестве преобразователей сигналов различной природы), дозиметрии, медицине, они используются в качестве элементов фильтров и т.д. [1, 3, 4]. Одной из новых областей применения полимерных электретов становится упаковочная промышленность, где подобные материалы благодаря своим антимикробным свойствам позволяют продлевать срок хранения пищевых продуктов [5, 6], сохранять стерильность медицинских инструментов [7].

Еще одним способом модификации полимеров и создания на их основе материалов с улучшенными свойствами является обработка их различными ионизирующими излучениями [8]. В упаковочной промышленности  $\gamma$ -облучение используется для стерилизации герметично упакованных изделий и продуктов: перевязочного материала, хирургического инструмента-

рия, фармацевтических препаратов, сывороток, пищевых продуктов и пр. [9].

Возникает вопрос о взаимном влиянии данных способов модификации на комплекс свойств (в первую очередь – электретных) полимерного материала. В этой связи цель настоящей работы – изучение влияния  $\gamma$ -облучения на электретные свойства полимерных пленок.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны пленки полиэтиленовые высокого давления (ПЭВД) толщиной 40, 70, 100 и 130 мкм производства ООО «Данафлекс-Нано». Образцами для исследований служили пленки размерами 70 × 70 мм четырех различных толщин.

Электретирование осуществлялось следующим образом: образцы подвергались предварительному нагреву в термошкафу в течение 10 мин при 90°C, а затем охлаждались в поле отрицательного коронного разряда. Коронирующий электрод состоит из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 с. Воздействие  $\gamma$ -облучения осуществлялось на установке РВ-1200 (Co<sup>60</sup>) на воздухе при комнатной температуре со скоростью 1,5 кГр/ч. Образцы хранились при комнатных условиях в бумажных конвертах.

Часть образцов представляла контрольную группу, куда входили пленки, подвергнутые

только электретируванию. Другую часть составляли электретируванные образцы, подвергшиеся после стабилизации заряда (15–17-е сутки после электретирувания) различному уровню гамма-облучения (для второй группы поглощенная доза облучения составила 72 кГр, для третьей – 144 кГр). Остальная часть образцов сначала получала различную дозу радиации (четвертая – 72 кГр, пятая – 144 кГр), а затем подвергалась электретируванию. В каждой группе было по пять образцов.

Потенциал поверхности  $V_3$ , напряженность электрического поля  $E$  и эффективную поверхностную плотность заряда  $\sigma_{эфф}$  образцов определяли с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1, принцип действия которого основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета. Погрешность измерения не превышала 3%. Приведенные в статье значения электретенных характеристик являются средним арифметическим пяти параллельных измерений.

ИК-спектры пленок снимались на ИК-Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08».

Измерение удельного объемного и удельного поверхностного электрических сопротивлений пленок проводилось на тераомметре Е6-13 согласно ГОСТ 6433.2-71.

Размеры кристаллитов полиэтиленовых пленок определялись с помощью рентгеновского дифрактометра RIGAKU (XRD) Ultima IV. Степень кристалличности пленок рассчитывалась по дифрактограммам пленок по следующей формуле [10]:

$$\chi_c = \frac{I_k}{I_k + I_a} \times 100\%,$$

где  $\chi_c$  – степень кристалличности;  $I_k$  – суммарная интенсивность всех кристаллических рефлексов;  $I_a$  – интенсивность аморфного гало. Интенсивности кристаллических пиков и аморфного гало выражаются в единицах площади, которые вычислялись с помощью пакета обработки данных Origin.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэтилен является одним из самых распространенных полимерных материалов для изготовления упаковок пищевых и непищевых продуктов. Это обусловлено рядом факторов: низкой стоимостью производства, легкостью переработки, возможностью придания специфических, заранее заданных свойств путем изменения технологических параметров или модификацией различного рода. В том числе в научной

литературе активно обсуждается придание полиэтилену высоких и стабильных электретенных свойств [1, 3, 11–13].

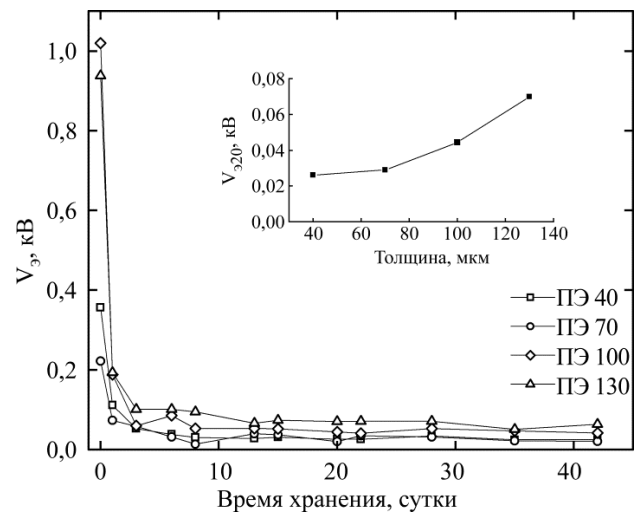


Рис. 1. Зависимость потенциала поверхности полиэтиленовых пленок различной толщины от времени хранения.

На рис. 1 представлены зависимости потенциала поверхности пленок различной толщины от времени хранения. Ход этих зависимостей определяется количеством носителей заряда, инжектируемых в полимер во время коронного разряда, и глубиной ловушек, в которые они попадают. Видно, что наиболее стабильными значениями электретенных свойств обладает полиэтиленовая пленка с наибольшей толщиной (130 мкм). Подобное влияние толщины полимерных пленок на их электретенные свойства уже описывалось в литературе [14–17]. Так, при изучении пленок сополимера полностью фторированного пропилена и этилена различной толщины было установлено, что у толстых пленок больше средняя глубина залегания заряда, что вызвано влиянием объемной проводимости [14]. При исследовании пористых пленок политетрафторэтилена также было показано, что чем толще пленка, тем большее количество заряда в ней может храниться и тем выше потенциал поверхности [15]. В работе [16] изучалась зависимость электретенной разности потенциалов и спектров токов термостимулируемой деполяризации (ТСД) полиэтилентерефталатных пленок при разных толщинах. Было показано, что с уменьшением толщины образцов наблюдается постепенное увеличение высоты низкотемпературного максимума при  $T = 80^\circ\text{C}$  и уменьшение высоты максимума при  $T = 120^\circ\text{C}$ . Исследования зависимости электретенной разности потенциалов от времени хранения электретов в комнатных условиях показали, что с уменьшением толщины полимерных пленок скорость релаксации заряда возрастает. Исследования по изучению влияния толщины пленки на электрофизические свойства

**Таблица 1.** Электретные свойства, удельное объемное и поверхностное электрические сопротивления полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм при электретирировании и  $\gamma$ -облучении

Способ обработки пленки	Начальные значения			Через 30 суток			$\rho_v$ , ТОМ·м	$\rho_s$ , ТОМ
	$V_3$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эфф}$ , мкКл/м <sup>2</sup>	$V_3$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эфф}$ , мкКл/м <sup>2</sup>		
Без обработки	–	–	–	–	–	–	32,0	0,680
Облучение 72 кГр	–	–	–	–	–	–	44,1	0,502
Облучение 144 кГр	–	–	–	–	–	–	54,8	0,404
Электретирирование	0,94	58,22	0,51	0,07	4,38	0,04	71,9	0,608
Электретирирование, облучение 72 кГр	0,97	58,72	0,52	0,01	0,66	0,01	69,3	0,596
Электретирирование, облучение 144 кГр	1,05	64,88	0,57	0	0	0	114,4	0,596
Облучение 72 кГр, электретирирование	0,34	21,24	0,19	0,02	1,10	0,01	129,1	0,499
Облучение 144 кГр, электретирирование	0,30	19,32	0,17	0,03	1,44	0,01	143,8	0,492

полидифениленфталаида выявили, что энергия активации центров захвата для электронов слабо увеличивается с ростом толщины ( $W = (0,65 \pm 0,02)$  эВ) [17]. К сожалению, объяснения выявленным закономерностям ни в одном из обозначенных источников не приводятся.

Представляются две возможные причины изменения электретных свойств в зависимости от толщины полиэтиленовых пленок. Во-первых, это может быть обусловлено особенностями высвобождения инжектированных носителей заряда из энергетических ловушек: при миграции инжектированных носителей заряда в объеме полимера (в процессе перезарядки) вероятность высвобождения заряда в тонких пленках выше, что и обуславливает более быструю его релаксацию. Во-вторых, определенную роль могут играть технологические особенности изготовления электретов. В конкретной работе в процессе изготовления электретов подразумеваются предварительный прогрев пленок и их охлаждение в поле коронного разряда. В более толстых образцах процесс теплоотдачи длится дольше, что позволяет захватить большее количество носителей заряда глубокими объемными ловушками полиэтилена.

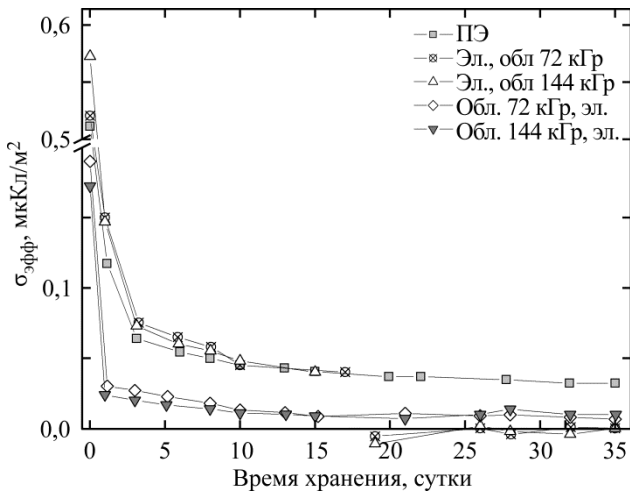
Влияние  $\gamma$ -облучения на структуру полиэтилена и соответственно его физические характеристики также хорошо известно в полимерной промышленности [8, 18, 19]. При описании механизма данного способа модификации материала приводятся две противоположные тенденции, зависящие от условий облучения: сшивка полимерных молекул, увеличивающая механическую прочность, и окислительная деструкция, которая обычно вызывает разупрочнение материала. Какая из тенденций будет преобладать, по-видимому, зависит от количества кислорода, присутствующего в материале или окружающей среде, и способности материала замещать кисло-

род, поглощаемый химическими реакциями с радикалами, возникающими в процессе облучения. Указывается [19], что реакции между свободными радикалами ПЭ, возникающими в результате отделения атома водорода и образующими сшивку между молекулами полимера, протекают в основном в случае облучения в вакууме или инертной атмосфере. При облучении на воздухе превалируют процессы образования пероксидных радикалов, вступающих в реакции со свободными макрорадикалами полиэтилена.

Значения эффективной поверхностной плотности заряда электретирированных образцов (показаны для полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм, так как она проявляет наибольшие значения и стабильность электретных свойств), подвергнутых и не подвергнутых воздействию  $\gamma$ -облучения, а также облученных образцов, прошедших электретирирование, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Видно, что гамма-облучение оказывает негативное влияние на электретные пленки полиэтилена вне зависимости от поглощенной дозы: после облучения на 19-е сутки наблюдается скачкообразный спад заряда полимера (рис. 2), то есть его полная релаксация. Скорее всего это происходит в результате высвобождения инжектированных носителей зарядов из ловушек вследствие преодоления энергетических барьеров за счет энергии облучения. Следует учитывать, что, несмотря на различную последовательность стадий получения всех групп образцов (для контрольной группы – это предварительный нагрев и электретирирование, для второй и третьей групп – предварительный нагрев, электретирирование и облучение, для четвертой и пятой групп – облучение, нагрев и электретирирование), нельзя говорить о том, что предварительный нагрев до

90°C может каким-либо образом нивелировать негативное воздействие облучения в четвертой и пятой группах образцов, так как в полиэтилене при данной температуре практически не происходит химического изменения структуры.

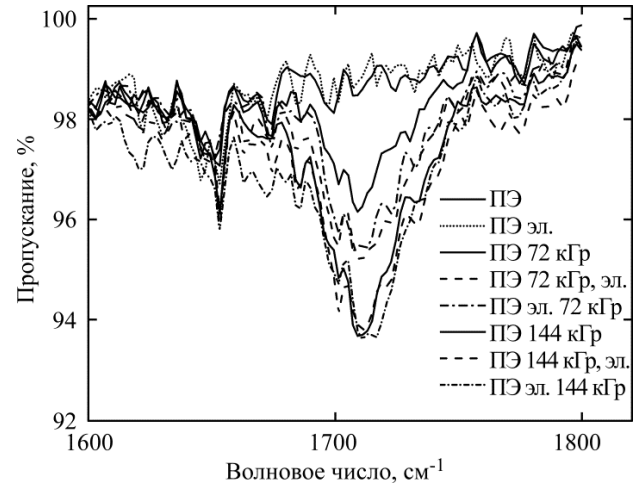


**Рис. 2.** Зависимость эффективной поверхностной плотности заряда полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм, электретированной до или после  $\gamma$ -облучения, от времени.

Существуют определенные методы снижения негативного воздействия радиации на структуру и свойства полимеров, например с помощью наполнителей и добавок различного рода. Однако в случае применения полимерных пленок для упаковки пищевых продуктов использование многих подобных химических добавок недопустимо.

При электретировании облученных пленок начальные значения потенциала поверхности и эффективной поверхностной плотности заряда (рис. 2, табл. 1) ниже, чем у необлученных образцов контрольной группы, при этом релаксация заряда происходит с большей скоростью. Данное явление можно объяснить тем, что в результате облучения происходит окисление образца, подтверждаемое данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах всех исследуемых пленок (рис. 3) присутствуют полосы в диапазоне 720–770  $\text{см}^{-1}$  (маятниковые колебания групп  $-\text{CH}_2-$ ), 1450–1470 (деформационные колебания алифатических групп  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ), 2860–2880 (валентные симметричные колебания алифатических групп  $-\text{CH}_2-$ ), 2910–2935  $\text{см}^{-1}$  (валентные асимметричные колебания алифатических групп  $-\text{CH}_2-$ ) [20]. В облученных пленках появляется еще один пик в диапазоне 1700–1740  $\text{см}^{-1}$ , который соответствует  $>\text{C}=\text{O}$  валентным колебаниям, причем интенсивность пика выше у пленок, подвергнутых большей дозе радиации. Данное явление было также описано в ряде работ [8, 18, 21]. Увеличение количества полярных карбонильных групп с повышением дозы облучения вызывает изменения диэлектрических

свойств полимера за счет изменения его полярности [22], что сказывается на его электретных свойствах. Более того, карбонильные группы создают мелкие ловушки [21], в которые попадают инжектированные носители заряда в процессе электретирования, а релаксация заряда из подобных ловушек происходит гораздо быстрее, что и можно наблюдать на рис. 2.



**Рис. 3.** ИК-спектры пропускания полиэтиленовой пленки толщиной 130 мкм при электретировании и  $\gamma$ -облучении.

Измерение электрического сопротивления пленок (табл. 1) показало, что как облучение, так и электретирование увеличивают удельное поверхностное электрическое сопротивление и уменьшают удельное поверхностное электрическое сопротивление образцов. Как уже было отмечено, при облучении полиэтилена происходит образование поперечных связей и создаются мелкие ловушки заряда, что, в свою очередь, мешает заряду свободно перемещаться в объеме полимера и увеличивает его объемное электрическое сопротивление [23]. Снижение удельного поверхностного электрического сопротивления можно объяснить увеличением в результате облучения количества полярных карбонильных групп на поверхности, которые обладают меньшим электрическим сопротивлением [24].

На изменение электретных свойств также могло оказать влияние изменение структуры полиэтилена в результате облучения. Известно, что граница раздела аморфной и кристаллической фаз полимера может выступать источником ловушек заряда [1, 3, 25]. Следовательно, изменение степени кристалличности или размера кристаллитов вследствие облучения может повлиять на электретные свойства. Данные рентгеноструктурного анализа и рассчитанной по ним степени кристалличности пленок представлены в табл. 2. Видно, что как облучение, так и электретирование незначительно увеличивают степень кристалличности полимера. Считается, что у полукристаллических полимеров, облучен-

**Таблица 2.** Данные рентгеновской дифракции ПЭ пленки толщиной 130 мкм при различных способах электретирирования и  $\gamma$ -облучения

Способ обработки пленки	Степень кристалличности, %
Контрольный образец	35,62
Облучение 72 кГр	37,86
Облучение 144 кГр	39,38
Электретирирование	39,17
Облучение 72 кГр, электретирирование	37,46
Облучение 144 кГр, электретирирование	40,32

ных высокоэнергетическими «легкими» ионами, уменьшается степень аморфизации [26]. Как правило, это объясняется различными факторами. К примеру, считается, что радиация вызывает сжатие цепей во время прохождения через полимер ионов, тем самым сокращая объем пор внутри него. К тому же облучение увеличивает размер кристаллитов благодаря радиационному нагреву [27]. Большая степень кристалличности пленок должна была привести к более стабильным электретным свойствам облученных образцов, однако в действительности этого не наблюдается, так как на электретные свойства оказывается более сильное негативное влияние процессов окисления, деструкции и сшивки полимера, когда создаются нестабильные мелкие поверхностные ловушки заряда.

Изменение степени кристалличности при электретирировании может быть связано с тем, что при выдержке в термошкафу перед поляризацией происходит перестроение макромолекул, ориентированных в процессе получения пленок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что на электретные свойства полиэтиленовых пленочных образцов оказывает влияние их толщина: чем толще образец, тем стабильнее его свойства. Это обуславливается двумя факторами: особенностями высвобождения инжектированных носителей заряда из энергетических ловушек и технологическими особенностями изготовления электретов.

Гамма-облучение негативно влияет на электретные характеристики полиэтилена: в электретирированных образцах, подвергнутых облучению, заряд полностью релаксирует, а облученные образцы обладают низкими значениями электретных свойств, быстро релаксирующих во времени. Это объясняется образованием на поверхности полиэтилена кислородсодержащих групп при его  $\gamma$ -облучении на воздухе.

Облучение и электретирирование незначительно увеличивают степень кристалличности и удельное объемное электрическое сопротивление и уменьшают удельное поверхностное электрическое сопротивление полиэтилена.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sessler G.M., Gerhard-Multhaupt R. (eds). *Electrets*. California, USA: Laplacian Press, 1998. 472 p.
2. Драчев А.И. *Химия высоких энергий*. 2003, **37**(5), 342–347.
3. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. New York: Springer Science & Business Media, 2000. 281 p.
4. Yovcheva T.A. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers, 2010. 60 p.
5. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я. *Пищевая промышленность*. 2006, (12), 42.
6. Galikhanov M., Guzhova A., Borisova A. *Bulgarian Chemical Communications*. 2014, **46** (Special Issue B), 142–145.
7. Ando K., Ogawa K., Nishiura E., Okumura Y., Ii Y. US Patent 5266369, 1993.
8. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений*. М.: Наука, 2005. С. 188.
9. da Silva Aquino K.A. Sterilization by Gamma-Irradiation. In *Gamma Radiation*. Feriz Adrovic, InTech, 2012, P. 171–206.
10. Brady D.G. *J Appl Polym Sci*. 1976, **20**(9), 2541–2551.
11. Rychkov D., Gerhard R., Ivanov V., Rychkov A. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2012, **19**(4), 1305–1311.
12. Ramazanov M.A., Guseinova A.S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(2), 97–100.
13. Yovcheva T., Viraneva A., Galikhanov M. *J Phys Conference Series*. 2014, **558**(1), 1–7.
14. Xia Zhongfu, Wu Jun, Jiang Jian. 1991. (ISE 7) *Proceedings, 7th International Symposium on Electrets*, p. 100–105.
15. Chen Gang-jin, Xiao Hui-ming, Zhu Chun-feng. *J of Zhejiang University Science*. 2004, **5**(8), 923–927.
16. Борисова М.Э., Койков С.Н., Новиков Г.К., Цобкало Е.Г. *Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках*. Межвузовский сборник. М.: МИЭМ, 1984. С. 70.
17. Гороховатский Ю.А., Карамов Д.Д., Мусралиева Ю.Ж., Пономарев А.Ф. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*. 2013, (157), 60–69.

18. Costa S.S., Vasconcelos V., Senne Jr.M., Carvalho L.L., et al. *Braz J Chem Eng.* 2007, **24**(2), 259–265.
19. Singh A. *Radiat Phys Chem.* 1999, **56**(4), 375–380.
20. Kuptsov A.H., Zhizhin G.N. *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers.* Amsterdam: Elsevier, 1998, **45**, C. 24.
21. Kacarevic-Popović Z., Kostoski D., Novaković L., Miljević N., et al. *J Serb Chem Soc.* 2004, **69**(12), 1029–1041.
22. Kacarevic-Popović Z., Kostoski D., Novaković L.J. *Radiat Phys Chem.* 1999, **55**(5–6), 645–648.
23. Sabet M., Hassan A., Ratnam C.T. *Polym Bull.* 2012, **68**(9), 2323–2339.
24. Ziaie F., Ziaie F. *Int J Polym Mater.* 2011, (60), 939–946.
25. Nath R., Perlman M.M. Effect of Crystallinity on Charge Storage in Polypropylene and Polyethylene. *Electrets, (ISE 6) Proceedings.* 1988, 47–51.
26. Mallick B., Panigrahi S. *Appl Phys.* 2012, (1), 20–25.
27. Olvera-Gracia M., Aguilar-Hernandez J.R. *J Appl Res Technol.* 2014, **12**(3), 598–601.

*Поступила 18.12.15*  
*После доработки 06.01.16*

### Summary

The paper describes electret properties of low density polyethylene and the effect of gamma irradiation on them. It was shown that the thicker polyethylene film is, the more stable surface potential, electric field strength and effective surface charge density values are. A negative impact of gamma-radiation on electret properties of the films was revealed that was caused by the injected charge carriers release from the traps due to clearing the energy barrier owing to radiation energy. Irradiated polyethylene films, in turn, are polarized badly in corona discharge because of oxygen-containing groups on the surface formed during gamma-irradiation and acting as charge carrier traps with low capture energy. It was found that formation of cross-bonds in the bulk of the polymer and carbonyl groups on its surface slightly raises the degree of crystallinity and the specific volume resistivity and decreases the specific surface resistivity.

*Keywords: polyethylene, gamma-irradiation, corona discharge, electret.*