

# Изменение характеристик полиэтиленовых электретов при введении монтмориллонита

\*М. Ф. Галиханов, А. М. Минзагирова, Р. Р. Спиридонова

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
г. Казань, 420015, \*e-mail: [mgalikhano@yandex.ru](mailto:mgalikhano@yandex.ru)

Поступила 08.11.2018

После доработки 23.01.2019

Принята к публикации 23.01.2019

Исследованы композиции полиэтилена и монтмориллонита. Показано изменение электретных, электрических и реологических свойств полимера при введении наноразмерного монтмориллонита. Выяснено, что повышение электретных свойств полиэтилена при добавлении 2 или 4 об.% наполнителя обусловлено изменением химической структуры полимера (появлением в составе макромолекул кислородсодержащих групп вследствие протекания механохимической деструкции), электрических и диэлектрических свойств самого полимера и в большей степени – появлением нового типа ловушек инжектированных носителей зарядов, находящихся на границе раздела фаз «полимер-наполнитель».

*Ключевые слова:* электрет, полимерная композиция, полиэтилен, монтмориллонит.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

DOI: 10.5281/zenodo.3244409

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко используются в качестве основы для создания электретов – диэлектриков с постоянным электрическим полем, представляющих интерес с научной, промышленной и технической точек зрения. Электреты могут использоваться в радиоэлектронике – в качестве чувствительных элементов микрофонов, преобразователей, дозиметров и т.п.; в фильтрационных системах – для очистки воздуха от пылевых частиц и биозагрязнений; в медицине – для изготовления антитромбогенных имплантов, аппликаторов, способствующих регенерации тканей организма; в упаковочной промышленности – для продления сроков хранения пищевых продуктов и т.д. [1–7].

Перспектива создания электретов на основе полиэтилена (ПЭ) – самого распространенного полимерного материала – является весьма заманчивой благодаря его дешевизне, доступности, оптимальному комплексу физико-механических, реологических и других свойств. Но электреты на основе полиэтилена уступают по величине и стабильности другим полимерам [1–3, 8]. Это обуславливает поиск путей повышения уровня электретных свойств полиэтилена.

В ранее проведенных исследованиях было доказано, что существенно повысить показатели электретного состояния полиэтилена можно с помощью введения в него добавок различного рода, чаще – твердых дисперсных наполнителей [9–14]. Считается, что улучшение электретных свойств полимерных материалов при введении

наполнителя объясняется рядом факторов. Во-первых, при наполнении полимеров твердыми дисперсными частицами возникают новые структурные отклонения в полимерной матрице, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Во-вторых, зачастую изменяется химическая структура макромолекул – в процессе получения композиции из-за присутствия наполнителей в полиэтилене образуются карбоксильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные группы, возникающие в первую очередь на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя. Кроме того, вследствие протекания механохимической деструкции при смешении компонентов композиции появляются свободные радикалы, также способные служить энергетическими ловушками зарядов. В-третьих, в гетерогенных системах наблюдается эффект Максвелла–Вагнера – поляризация на границе раздела фаз, обусловленная разностью электропроводности двух компонентов системы. И, в-четвертых, вследствие адсорбции макромолекул полимеров на твердой поверхности дисперсных наполнителей снижается их подвижность, что значительно уменьшает скорость релаксационных процессов.

Одним из наполнителей, широко используемым в полимерных композиционных материалах с оптимальным сочетанием экономических и экологических характеристик, является монтмориллонит (ММ) [15–18]. Этот глинистый

минерал благодаря наноразмерности своих частиц часто используется для получения полимерных нанокомпозитов различного назначения.

Таким образом, цель данной работы – выявление причин изменения электретных характеристик полиэтилена при введении в его состав монтмориллонита через изучение комплекса свойств композиционных материалов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 и его композиции с монтмориллонитом марки 15А с плотностью 1,66 г/см<sup>3</sup>, средним диаметром частиц 6 мкм и удельной поверхностью 700±100 м<sup>2</sup>/г (после интеркаляции).

Смешение полимера с монтмориллонитом осуществляли на смесителе Brabender Plastograph EC Plus при 180±5°С и времени смешения 5 мин. Образцы в виде пленок толщиной 200 мкм изготавливали на прессе Gotech GT-7014-H10C: композиции нагревали до 190±5°С, затем подавалось давление, после выдержки под давлением (3 мин) образцы охлаждались, находясь по-прежнему под давлением.

Электретирование полимерных пленок осуществляли в поле коронного разряда с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Расстояние между пластинкой и электродом составляло 20 мм, напряжение, подаваемое на коронирующий электрод, – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием пленки нагревали в термощкафу до 100°С.

Потенциал поверхности  $V_э$ , напряженность электрического поля  $E$  и эффективную поверхностную плотность заряда  $\sigma_{эф}$  определяли с помощью прибора ИПЭП-1, принцип действия которого основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета. Погрешность измерения, рассчитываемая на основе результатов пяти параллельных опытов, не превышала 3%.

Для определения температурной стабильности электретных свойств исследуемых пленок проводили их выдержку при 130°С в течение 60 мин с последующим охлаждением и измерением электретных свойств пленок до и после нагрева:

$$\Delta V_э = V_{э/н} - V_{э/к},$$

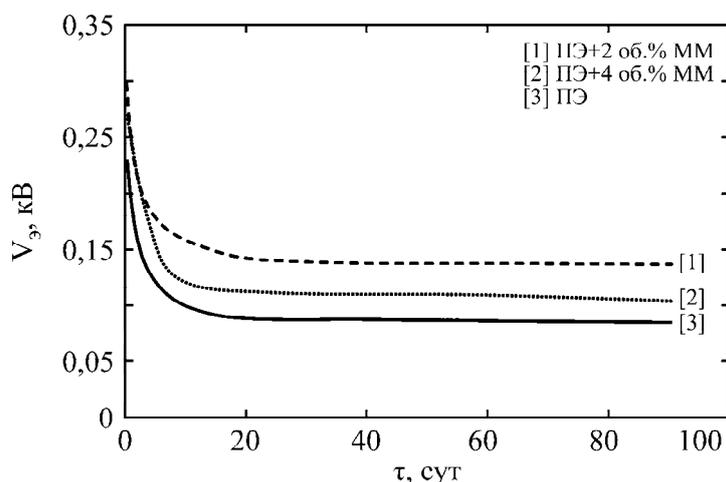
где  $V_{э/н}$  – значение потенциала поверхности пленки до термической обработки;  $V_{э/к}$  – значение потенциала поверхности пленки после термической обработки.

Измерение показателя текучести расплава композиций проводили на вискозиметре ИИРТ-5м. Инфракрасные спектры (ИК спектры) пропускания пленок получали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-50» в диапазоне 600–4000 см<sup>-1</sup>. Термомеханический анализ проводился на приборе ТМА 402 F фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 30–220°С, со скоростью нагрева 5°С/мин, при постоянной нагрузке 1 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения электретов на основе полимерных диэлектриков часто используется коронный разряд, который создается при высоком напряжении между двумя асимметричными электродами. Один из электродов выполняется в виде иглы (или набора игл), проволоки, ножа, а другой, расположенный на определенном расстоянии от образца, – в виде заземленной пластинки, вала. Высокий потенциал точечного электрода вызывает ионизацию воздуха. Образующиеся ионы собственного знака (отрицательные или положительные) ускоряются электрическим полем (эффект ионного ветра) и, достигая образца, взаимодействуют с полимером [3]. Если на коронирующий электрод на воздухе подают положительный потенциал, то в составе ионного ветра преобладают ионы типа  $(H_2O)_nH^+$ , причем число  $n$  увеличивается с ростом относительной влажности. В случае низкой относительной влажности доминируют  $(H_2O)_nNO^+$  и  $(H_2O)_n(NO_2)^+$  группы. Если же на коронирующий электрод на воздухе подают отрицательный потенциал, то превалируют ионы  $CO_3^-$ , а при 50% относительной влажности 10% всех ионов составляют ионы типа  $(H_2O)_n^-$  [19].

Некоторые из ионов вызывают химические изменения поверхности материалов, другие ионы инжектируются (проникают) в объем материала, где они захватываются энергетическими ловушками различных уровней – электрически активные дефекты материала, в качестве которых могут выступать примеси, структурные аномалии, граница раздела между кристаллической и аморфной фазами и т.п. [1–3]. По энергии захвата носителей заряда различают мелкие и глубокие ловушки. Величина и стабильность электретных характеристик диэлектрика зависят от количества носителей заряда, захваченных энергетически глубокими ловушками. Зависимость значений  $V_э$  (рис. 1),  $E$  и  $\sigma_{эф}$  полиэтиленового короноэлектрета от времени носит экспоненциальный характер. Резкий спад потенциала поверхности в первые сутки хранения обусловлен высвобождением



**Рис. 1.** Изменение потенциала поверхности для пленок на основе полиэтилена (3) и композиций полиэтилена с 2 об.% (2) или 4 об.% монтмориллонита (1) с течением времени.

**Таблица 1.** Электретные свойства исследуемых образцов

Композиция	Начальное значение			На 20-е сутки			На 90-е сутки		
	$V_z$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эф.}$ , мкКл/м <sup>2</sup>	$V_z$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эф.}$ , мкКл/м <sup>2</sup>	$V_z$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эф.}$ , мкКл/м <sup>2</sup>
ПЭ	0,24	15,43	0,13	0,12	7,6	0,07	0,11	7,5	0,06
ПЭ + 2 об.% ММ	0,30	18,7	0,17	0,17	9,53	0,08	0,16	9,17	0,08
ПЭ + 4 об.% ММ	0,28	17,4	0,15	0,14	8,23	0,08	0,13	8,33	0,07

носителей заряда из мелких поверхностных энергетических ловушек. Считается [20], что в ПЭ присутствуют в основном мелкие ловушки. Поэтому величина потенциала поверхности ПЭ, определяемая количеством инжектированных носителей заряда, попавших в более глубокие энергетические ловушки, низка (рис. 1, кривая 3).

Изменение показателей напряженности электрического поля и эффективной поверхностной плотности заряда полиэтилена во времени аналогично изменению потенциала поверхности (табл. 1).

Известен способ изменения уровня электретных свойств полимеров с помощью введения в их состав дисперсного наполнителя [9–14]. В этом случае в составе материала появляются новые структурные элементы, способные выступать в качестве ловушек инжектируемых носителей зарядов. Это и граница раздела фаз «полимер-наполнитель», и дипольные группировки, образующиеся в результате протекания механохимической деструкции во время смешения компонентов композиционного материала. Кроме того, при введении дисперсного наполнителя меняются структура и свойства (в том числе электрические, диэлектрические) самого полимера.

Одним из самых перспективных дисперсных наполнителей для изменения свойств полимеров являются наночастицы, среди которых особую популярность имеет ММ [14–17], благодаря своей доступности и высоким адсорбционным

свойствам [21]. Эффективность применения этих слоистых алюмосиликатов для полимерных материалов обусловлена их способностью к интеркаляции (внедрению) макромолекул в пространство между слоями их наночастиц с последующим расслоением (эксфолиацией) на монослой нанометровой толщины. Получаемые при этом нанокомпозиты обладают повышенными значениями модуля упругости, тепло- и термостойкости (и даже огнестойкости), улучшенными барьерными свойствами, высокой стабильностью размеров. При этом перерабатываемость полимерного материала существенно не ухудшается [22].

Исследования показали, что введение наночастиц в полиэтилен способствует повышению его электретных характеристик (рис. 1, табл. 1). Видно, что электретные свойства композиции полиэтилена с 2 или 4 об.% монтмориллонита выше, чем ненаполненного полиэтилена на 25 и 17% соответственно. Для поиска путей большего увеличения уровня и стабильности электретных свойств композиции полиэтилена с монтмориллонитом необходимо выяснить, какая из вышеперечисленных причин изменения характеристик полимеров при наполнении имеет наибольшее значение.

Изменение электретных характеристик полиэтилена при наполнении может быть обусловлено изменением величин объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок [16] вследствие высоких диэлектрических свойств монтморил-

лонита [15]. Однако выяснилось, что введение монтмориллонита не приводит к принципиальному изменению объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтилена (табл. 2), а значит, повышение электретных свойств ПЭ при наполнении не связано с изменением его электропроводности.

**Таблица 2.** Показатели объемного и удельного поверхностного сопротивления полиэтиленовых и композиционных пленок

Композиция	$\rho_v \times 10^{14}$ , Ом·см	$\rho_s \times 10^{12}$ , Ом
ПЭ	3,2	4,5
ПЭ + 2 об.% ММ	4,4	4,5
ПЭ + 4 об.% ММ	4,5	4,6

Известно [23, 24], что при наполнении полиэтилена в составе его макромолекул возникают кислородсодержащие (карбокисильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные) группы. Кроме того, вследствие протекания механохимической деструкции при смешении компонентов композиции появляются свободные радикалы (а в процессе поляризации – и ион-радикалы). Под действием электрического поля в ПЭ образуются радикалы с пониженной энергией активации разрыва некоторых связей, по которым происходит разрыв с последующим образованием двойной связи. Кислородсодержащие группы обладают значительными дипольными моментами, для С=C-связей характерна высокая поляризуемость из-за наличия подвижных  $\pi$ -электронов. Будучи концевыми, эти атомные группы могут легко ориентироваться под действием внешних сил либо выступать в роли энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов. Это, безусловно, может сказываться на электретных свойствах полиэтилена и его композиций. Об изменении химической структуры поверхности полиэтилена при введении монтмориллонита можно судить по ИК спектрам исследуемых систем. Применение метода ИК спектроскопии для исследуемых композиций показало, что на их ИК спектрах пики, соответствующие колебаниям группы  $-\text{CH}_2-$  образцов ПЭ и ПЭ с ММ, практически не отличаются. Также интенсивность полос, соответствующих колебанию кислородсодержащих групп ( $1080-1880 \text{ см}^{-1}$ ), заметно не изменилась, что говорит о незначительном протекании процессов окисления макромолекул полиэтилена при создании композиционного материала. Следовательно, и эта причина изменения электретных свойств полиэтилена при наполнении наночастицами монтмориллонита не является определяющей.

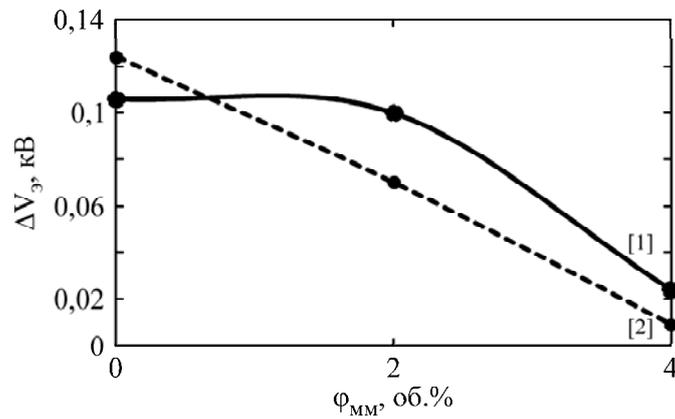
На стабильность электретного состояния полимеров оказывает влияние подвижность их макромолекул. Известно, что гибкость макромолекул вблизи поверхности твердых частиц наполнителя ограничивается адсорбционными процессами, протекающими при смешении, при возникновении контакта «полимер-наполнитель» [25]. О степени подвижности макромолекул полимера можно судить по его реологическим характеристикам, например по показателю текучести расплава (ПТР). Изменение ПТР полиэтилена при введении монтмориллонита показано в табл. 3.

**Таблица 3.** Показатели ПТР полиэтилена и композиционных материалов на его основе

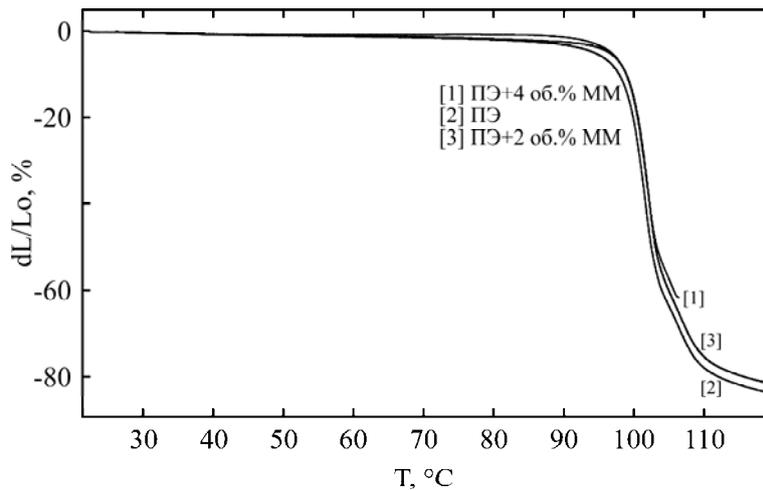
Композиция	ПЭ	ПЭ + 2 об.% ММ	ПЭ + 4 об.% ММ
Значение ПТР, г/10 мин	0,90	0,80	0,55

Снижение ПТР ПЭ на ~11% при введении 2 об.% ММ и на ~40% при введении 4 об.% ММ связано с тем, что твердые частицы наполнителя не деформируются в расплаве, что препятствует течению полимера. Повышение вязкости системы происходит и за счет столкновения частиц при течении и дополнительных затрат энергии на их взаимное трение. Основной же причиной повышения вязкости полиэтилена при наполнении является наличие на поверхности частиц монтмориллонита адсорбированных макромолекул полимера. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Чем ближе сегмент адсорбированной макромолекулы к твердой поверхности, тем меньшим количеством степеней свобод он обладает. Однако видно, что прямой взаимосвязи величины снижения значений ПТР и роста значения  $V_s$ ,  $E$ ,  $\sigma_{\text{эф}}$  полиэтилена при наполнении не наблюдается. Таким образом, происходит снижение подвижности макромолекул в присутствии наночастиц (следовательно, и улучшение межфазного взаимодействия на границе полимера с наполнителем), но эта причина изменения электретных свойств полимера не носит решающего характера.

В ряде работ [9, 12, 26, 27] при изучении композиций полимеров с дисперсными наполнителями было выяснено, что энергетическая глубина ловушек, характерных для ненаполненного полимера, изменяется при введении дисперсного наполнителя. Кроме этого, при наполнении полимеров наблюдается появление новых уровней захвата (то есть новых категорий ловушек) инжектированных носителей зарядов.



**Рис. 2.** Изменение потенциала поверхности исследуемых композиций через 1 ч (1) и через 24 ч (2) после термического воздействия.



**Рис. 3.** Термомеханическая кривая полиэтилена (2) и композиций полиэтилена с 2 об.% (3) или 4 об.% монтмориллонита (1).

Выделить роль той или иной ловушки в составе полимерной композиции в проявлении ею электретных свойств достаточно сложно. Однако в случае энергетических ловушек, находящихся на границе раздела фаз «полимер-наполнитель», можно предложить следующий прием. Известно, что энергетические ловушки, находящиеся в объеме полимерного материала, при нагревании выше температуры плавления  $T_{пл}$  или текучести  $T_{тек}$  исчезают и при этом значения электретных свойств полимера снижаются до нуля. Однако при подобном термическом воздействии граница раздела фаз «полимер-наполнитель» не исчезает, следовательно, композиционный материал остается в электретированном состоянии, хотя, безусловно, уровни их электретных характеристик снижаются [9, 12, 27].

Исследуемые электретные пленки были подвергнуты термическому воздействию – выдержке при температуре 130°C в течение 60 мин. На рис. 2 показана разница потенциалов поверхности образцов ( $\Delta V_3$ ) между начальным значением и значением через час после термического воздействия (кривая 1) и между начальным значением и значением через 24 часа после термического воздействия (кривая 2).

Из рис. 2 видно, что стабильность потенциала поверхности полиэтиленовых пленок с увеличением объемного содержания монтмориллонита в композиции растет – изменение электретных свойств композиций полиэтилена с 4 об.% наполнителя при нагреве минимально.

Конечно, можно предположить, что введение наполнителя в полиэтилен повысило его  $T_{пл}$ , что привело к большей температурной стабильности электретных свойств материала и именно с этим связано наблюдаемое улучшение электретных характеристик полимера. Однако термомеханический анализ показал, что наполнитель никакого влияния на изменение температурных характеристик полиэтилена не оказывает (рис. 3).

## ВЫВОДЫ

Исследования показали, что введение в полиэтилен природного нанонаполнителя монтмориллонита позволяет повысить величину и стабильность его электретного состояния. Проведенные испытания доказали, что повышение электретных характеристик и их стабильность связаны с появлением нового типа ловушек инжектированных носителей зарядов, находящихся на границе раздела фаз «полимер-

наполнитель». Появление кислородсодержащих групп в макромолекулах полимера, образующихся в результате протекания механохимической деструкции во время смешения компонентов композиционного материала, изменение структуры, электрических и диэлектрических свойств самого полимера, безусловно, играют свою роль, но далеко не определяющую.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Sessler G.M., Gerhard-Multhaupt R. (editors). *Electrets*. California, USA: Laplacian Press, 1998. 472 p.
- Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. New York: Springer Science & Business Media, 2000. 281 p.
- Yovcheva T. *Corona charging of synthetic polymer films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
- Boisseau S., Despesse G., Ricart T., Defay E. et al. *Smart Mater Struct*. 2011, **20**(10), art. no. 105013.
- Galikhanov M., Guzhova A., Borisova A. *Bulg Chem Commun*. 2014, **46**(Special Issue B), 142–145.
- Wang Y., Sun X., Wang Q., Yang J. et al. *J Bioact Compat Pol*. 2018, **33**(4), 426–438.
- Tandon B., Magaz A., Balint R., Blaker J.J. et al. *Adv Drug Deliv Rev*. 2018, **129**, 148–168.
- Рычков А.А., Бойцов В.Г. *Электретный эффект в структурах полимер-металл*. СПб.: РГПУ, 2000. 249 с.
- Galikhanov M.F., Pavlova T.K. *Russ J Appl Chem*. 2010, **83**(5), 921–923.
- Godzhaev E.M., Magerramov A.M., Zeinalov S.A., Osmanova S.S. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(6), 615–619.
- Рамазанов М.А., Гусейнова А.С. *ЭОМ*. 2013, **49**(2), 8–11.
- Galikhanov M.F. *Russ J Appl Chem*. 2015, **88**(3), 418–422.
- Aliev M.I., Gadzhieva N.N., Akhmedova G.B. *Polym Sci A*. 2016, **58**(3), 438–442.
- Ismailova R.S., Magerramov A.M., Kuliev M.M., Akhundova G.A. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2018, **54**(1), 6–11.
- Третьякова В.Д., Бахов Ф.Н., Демиденко К.В. *Вестник евразийской науки*. 2011, **4**(9), 7–11.
- Магеррамов А.М., Мамедова Р.Л., Исмаилов И.М., Багирбеков Х.В. *ЖТФ*. 2017, (9), 1367–1370.
- Yas M.H., Khorramabadi M.K. *JSM*. 2018, **10**(1), 124–129.
- Jamil A., Oh P.C., Shariff A.M. *Sep Purif Technol*. 2018, **206**, 256–267.
- Giacometti J.A., Oliveira Jr.O.N. *IEEE Trans Electr Insulation*. 1992, **27**, 924–943.
- Боев С.Г., Лопаткин С.А., Ушаков В.Я. *Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках*. Межвузовский сборник. М.: Изд. МИЭМ, 1988. С. 71–73.
- Reid-Soukup D.A., Ulery A.L. Smectites. In: Dixon J.B., Schulze D.G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002, p. 467–499.
- Вольфсон С.И. и др. *Журнал прикладной химии*. 2010, **83**(1), 126–129.
- Иванов В.С. *Радиационная химия полимеров. Учебное пособие для вузов*. Л.: Химия, 1988, 320 с.
- Бондарев Б.В. Кинетика гибели стабилизированных электронов в полиэтилене. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1985, **27**(12), 2589–2593.
- Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия, 1977. 304 с.
- Гольдаде В.А., Воронежцев Ю.И., Пинчук Л.С., Снежков В.В. и др. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1988, **30**(7), 511–514.
- Galikhanov M.F. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2018, **54**(1), 111–116.

#### Summary

The compositions of polyethylene and montmorillonite are investigated. The changes of electret, electrical and rheological properties of the polymer with the introduction of nanosized montmorillonite into it is shown. It was found that an increase in electret properties of polyethylene with the addition of 2 or 4 vol.% of filler results from the appearance of new types of high-energy traps at a polymer-filler interphase boundary.

*Keywords: electret, polymer composite, polyethylene, montmorillonite.*