

Особенности зарядового состояния нанокompозитов СВМПЭ+ α -SiO₂

* Р. С. Исмаилова, ** М. М. Кулиев

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,*

**e-mail: ismayilovarafiq5@gmail.com, **e-mail: guliyevmusafir60@gmail.com*

Поступила 21.05.2019

После доработки 30.05.2019

Принята к публикации 25.06.2019

Представлены результаты изучения электретных свойств композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и нанодисперсного аморфного наполнителя диоксида кремния α -SiO₂ (аэросила) в зависимости от объемного содержания последнего и поглощенной дозы D γ -облучения при комнатной температуре методом термостимулированной деполяризации (ТСД). Установлено, что введение до 5% сферических наночастиц аморфного диоксида кремния α -SiO₂ диаметром 20 нм в СВМПЭ сначала увеличивает, а затем снижает электретные характеристики композитов. Максимальным значением электретной разности потенциалов и стабильности электретного состояния обладают композиты СВМПЭ+1% α -SiO₂. Показано, что предварительное гамма-облучение ухудшает электретные свойства данной композитной среды, что связано с их повышенной электропроводностью и высокой скоростью релаксации заряда. Наблюдаемое повышение начальной поверхностной плотности заряда σ_n сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых композиций связано с наличием энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов. На основе анализа спектров ТСД показано, что термостабильность электретов из композита СВМПЭ+1% α -SiO₂ улучшается. Характер тока ТСД предварительно γ -облученных пленок еще раз доказывает, что после γ -облучения инжектированные из зоны короны заряды в основном накапливаются в приповерхностных слоях облученных образцов. Результаты термостимулированной деполяризации свидетельствуют о том, что релаксация электретного состояния в исследуемых материалах происходит за счет объемной проводимости.

Ключевые слова: электрет, термостимулированная деполяризация, композит, проводимость, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, аэросил, наполнитель, термостабильность

УДК 541.64:539.26:537.529

DOI: 10.5281/zenodo.3640237

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее применение находят полимерные композиты, поскольку введение в полимеры различных модификаторов способствует увеличению их срока годности. В процессе эксплуатации они поддаются воздействию внешних факторов, в том числе и радиационного облучения. Однако, несмотря на наличие теоретических [1–4] и экспериментальных работ [5–10], вопрос влияния радиационного облучения на свойства нано- и микрокомпозитных материалов все еще остается актуальным. Из-за того что полимерные композиты находят широкое применение в авиации и ракетостроении, при разработке средств исследования космического пространства требуются новые материалы, которые должны выдерживать нагрузки космических полетов (высокая температура и давление, вибрационные нагрузки, низкие температуры космического пространства, глубокий вакуум, радиационное воздействие и т.д.) и иметь достаточно низкую удельную массу. Применение композитных материалов позволяет снизить вес изделия на 10–50% и сократить расход топлива, повысив при этом надежность.

Исходя из этого можно предположить, что для композиционных материалов, применяемых в космической индустрии, одной из наиболее перспективных матриц является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который относится к новому поколению полимеров с уникальными физико-механическими свойствами, и композиты на его основе могут отвечать требованиям, предъявляемым к композитным материалам, предназначенным для этой индустрии.

Известно [1], что композиционные материалы на основе СВМПЭ обладают значительно лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым СВМПЭ. Одним из путей повышения качества полимерных материалов является применение нанотехнологических подходов. Благодаря модификации исходных полимеров нанодисперсными добавками можно управлять структурой и свойствами материалов в широких пределах за счет зародышеобразующих и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наноразмерных частиц и «залечивания» дефектов структуры.

В данной работе исследовано влияние нанодисперсного аморфного диоксида кремния $\alpha\text{-SiO}_2$ и γ -облучения на электретные свойства композиций СВМПЭ+ $\alpha\text{-SiO}_2$ и выявлен характер спектров термостимулированной деполяризации (ТСД). Введение $\alpha\text{-SiO}_2$ в качестве нанонаполнителя сопровождается повышением плотности и степени кристалличности СВМПЭ в составе композита, что, в свою очередь, ведет к уменьшению проводимости, а значит, может повысить стабильность электретного состояния композитных пленок на их основе [9–18].

Цель настоящей работы – получение и исследование электретных свойств композитной системы СВМПЭ+ $\alpha\text{-SiO}_2$ до и после γ -облучения методом термостимулированной деполяризации с целью выявления особенностей зарядового состояния в этих материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали порошкообразный СВМПЭ со средней молекулярной массой $1,55 \cdot 10^6$, степенью кристалличности 65%, температурой плавления 190°C , плотностью 940 кг/м^3 и температурой перехода в пластическое состояние $138\text{--}142^\circ\text{C}$. В качестве наполнителя применяли аморфный диоксид кремния $\alpha\text{-SiO}_2$ (Sky Spring Nanomaterials, Inc. Houston, USA) с размером сферических частиц $d = 20 \text{ нм}$, удельной поверхностью $S = 160 \text{ м}^2/\text{г}$ и плотностью $2,65 \text{ г/см}^3$ [1, 6]. Концентрация $\alpha\text{-SiO}_2$ в композите составляет до 5% об. Интерес к аэросилу связан с тем, что он, как все ультрадисперсные соединения, является структурно-активным веществом с развитой удельной поверхностью, обладает повышенной реакционной способностью.

При изготовлении пленочных образцов применялась следующая технологическая схема:

- смешивание в фарфоровой ступке порошков СВМПЭ и $\alpha\text{-SiO}_2$ до визуального однородного состояния;

- прессование гомогенной смеси порошков компонентов в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при температуре 190°C в течение 5 мин и получение образцов композитов в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 120–150 мкм;

- для обеспечения надежного электрического контакта между образцом и заземленными электродами из нержавеющей стали впрессование на поверхности образцов электрода из тонкой алюминиевой фольги толщиной 7 мкм с последующим охлаждением в смеси «вода-лед» (режим закалки).

Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры для основного количества образцов при одной и той же концентрации. Образцы, которые имели параметры, отличные от параметров основной группы (количество их было невелико), не учитывались при анализе. Поляризацию образцов со стороны неметаллизированной поверхности осуществляли в поле отрицательного коронного разряда с напряжением поляризации 6 кВ в системе «игла-плоскость» при расстоянии иглы 1 см от поверхности образца (время зарядки 300 с). Сразу же после поляризации для измерения токов ТСД образцов их помещали в специальную экранированную и заземленную обогреваемую измерительную ячейку типа «сэндвич» с прижимными электродами из нержавеющей стали. Центровку электродов обеспечивали специальной оправкой. Электроды соединяли с электрометрическим усилителем У5-11, к выходу которого подключали двухкоординатный самописец «Endim 620.02», записывающий изменение тока в зависимости от температуры. Запись токов ТСД в диапазоне температур $20\text{--}190^\circ\text{C}$ проводили при линейном росте температуры со скоростью 2,5 град/мин. Температуру образца контролировали с помощью термодпары «медь-константан». Измерение поверхностной плотности заряда электретов проводили периодически с помощью прибора ИРЕР-1. Облучение произведено на установке МРХ- γ -25М от источника ^{60}Co . Измерения проводились при комнатных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а,б приведены зависимости начальной поверхностной плотности заряда (σ_n) и удельного сопротивления (ρ_v) композитов СВМПЭ+ $\alpha\text{-SiO}_2$ от объемного содержания Φ наполнителя до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения. Видно, что зависимости $\sigma_n = f(\Phi)$ и $\lg \rho_v = f(\Phi)$ имеют сложный характер, а именно повышение содержания в композиционном материале дисперсного наполнителя сначала увеличивает σ_n и $\lg \rho_v$ до максимума ($0,16 \text{ мкКл/м}^2$ и $13,28 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ соответственно) при $\Phi = 1\%$, а затем снижает их даже ниже ($0,05 \text{ мкКл/м}^2$ и $11,78 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ соответственно), чем σ_n и $\lg \rho_v$ для исходной СВМПЭ. Зависимость $\sigma_n = f(\Phi)$ композита можно объяснить следующим образом. Образование поляризованного состояния при коронировании такой системы может быть связано со следующими факторами: инъекцией носителей зарядов в образец из зоны короны с

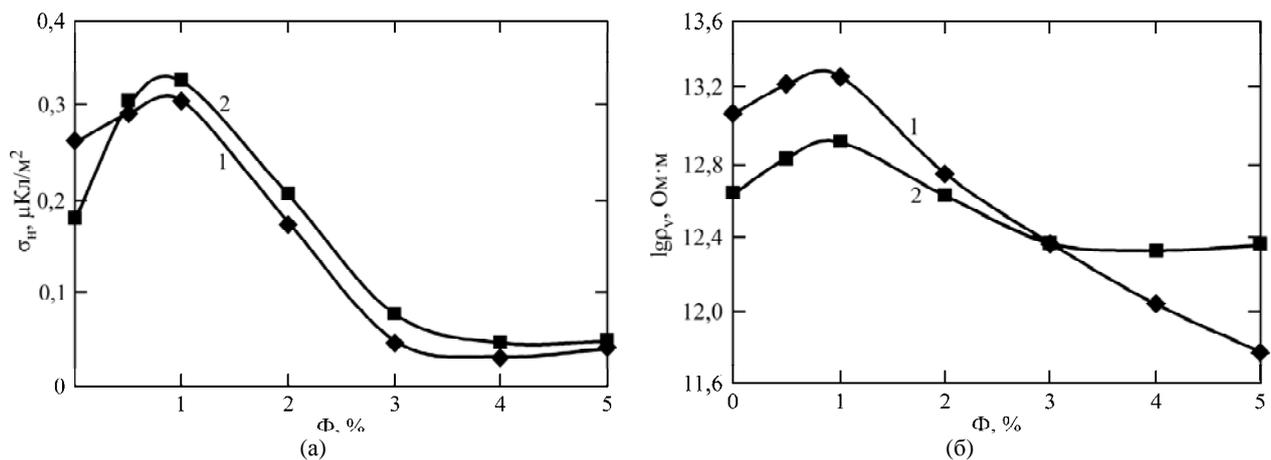


Рис. 1. Зависимости поверхностной плотности зарядов (а) и удельного объемного сопротивления (б) пленок СВМПЭ и композитов до (кривая 1) и после (кривая 2) γ -облучения от объемного содержания Φ .

последующим захватом их ловушками в объеме матрицы, а также на границах «полимер-наполнитель»; доменной и дипольной ориентационной поляризацией α - SiO_2 и СВМПЭ; поляризацией Максвелла-Вагнера-Силларса – поляризация на границе раздела фаз, обусловленная разностью электропроводности двух компонентов системы. В первом случае образуется гомозаряд, во втором и третьем – гетерозаряд. Следовательно, ход зависимости начальной поверхностной плотности заряда от Φ объясняется интенсивностью развития указанных электронно-ионных процессов. Кроме того, наполнение полимеров приводит к изменениям в характеристиках надмолекулярного структурообразования (размер, форма, тип распределения по размерам) и в плотности упаковки. Наполнители оказывают значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц полимера и на спектр времени его релаксации. В присутствии наполнителей в полиэтилене образуются карбоксильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные группы, возникающие в основном на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя. Свободные радикалы также способны служить энергетическими ловушками зарядов.

Известно [19], что повышение электретных характеристик многие авторы связывают с образованием в композите более термодинамической равновесной, плотно упакованной и более однородной структуры вследствие действия частицы твердой нанодобавки в качестве искусственных зародышей структурообразования (ИЗС), в результате чего происходит, как правило, повышение его физико-механических свойств. По-видимому, в нашем случае наиболее эффективные изменения надмолекулярной структуры имеют место при введении в СВМПЭ 1% об. α - SiO_2 . Кроме того, из рис. 1б видно, что объемное удельное электрическое сопротивление

композитных образцов СВМПЭ+1% α - SiO_2 больше (удельная проводимость меньше), чем у остальных.

Снижение электретных характеристик композиций при введении большего количества наполнителя (рис. 1а) можно связать со следующими причинами: 1) появляющиеся при получении композита термическим прессованием и в поле коронного разряда в результате окисления СВМПЭ полярные группы формируют гетерозаряд, который частично компенсирует часть гомозарядов и приводит к уменьшению электретных характеристик; 2) уменьшением количества СВМПЭ, то есть электретируемого компонента. Известно [20], что электропроводность композиций также определяющим образом влияет на процесс накопления и спада электретного заряда, что подтверждается и нашими результатами (рис. 1а,б), то есть увеличение электропроводности (уменьшение объемного сопротивления) приводит к снижению величины и стабильности электретного заряда.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что внесение в исходную СВМПЭ матрицу нанодисперсного α - SiO_2 приводит к улучшению электретных свойств полимерного материала, и релаксация электретного состояния в исследуемых материалах происходит за счет общей проводимости.

Изучение температурной и временной стабильности образцов проводилось с помощью метода ТСД и снятием временной зависимости $\sigma_n = f(\tau_{xp})$.

На рис. 2 отмечены зависимости $\sigma_n = f(\tau_{xp})$. Видно, что характеристики всех испытуемых образцов с начала хранения при комнатных условиях резко снижаются и стабилизируются к 40–45 суткам. Это характерное для электретов явление. Для короноэлектретов из чистого СВМПЭ и композита СВМПЭ+1% α - SiO_2

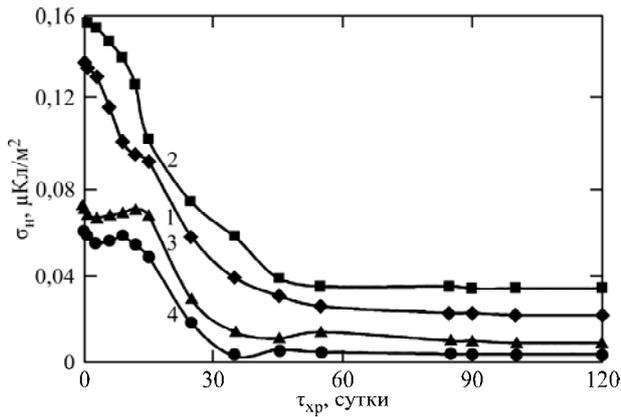


Рис. 2. Зависимости поверхностной плотности электретных зарядов пленок СВМПЭ и композитов от времени хранения $\tau_{\text{хр}}$: 1 – СВМПЭ; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5 об.% α - SiO_2 .

значения σ_n и $\sigma_{\text{ст}}$ (стабилизированная поверхностная плотность зарядов) составляют соответственно 0,139 и 0,022 и 0,160 и 0,034 $\mu\text{Cл}/\text{м}^2$. Резкое снижение значений σ_n в начале хранения объясняется высвобождением инжектированных носителей заряда из мелких ловушек, в качестве которых могут служить специфические поверхностные дефекты, вызванные процессами окисления, адсорбированные молекулы, различия в ближнем порядке расположения молекул на поверхности и в объеме [21, 22]. Наличие носителей зарядов в глубоких ловушках, которыми могут служить ионы примесей, граница раздела фаз, свободный объем полимера определяют величину и стабильность заряда композитного электрета.

Экспериментальные данные показывают, что лучшей электретной стабильностью из исследуемых образцов обладают композитные пленки СВМПЭ+1% α - SiO_2 . Следует отметить, что общий ход зависимости начальной поверхностной плотности заряда от концентрации наполнителя α - SiO_2 $\sigma_n = f(\Phi)$ сохраняется и для стабилизированной поверхностной плотности заряда $\sigma_{\text{ст}} = f(\Phi)$.

На рис. 3 указаны спектры токов ТСД образцов короноэлектретов из композиций СВМПЭ+1об.% α - SiO_2 : 1) подвергнутых коронному разряду (кривая 1, короноэлектрет); 2) предварительно облученных γ -квантами $D = 50$ кГр на воздухе, а затем поляризованных в условиях действия коронного разряда (кривая 2); 3) предварительно электризованных образцов в зоне коронного разряда, а затем облученных на воздухе (кривая 3) и гамма-радиации (кривая 4,

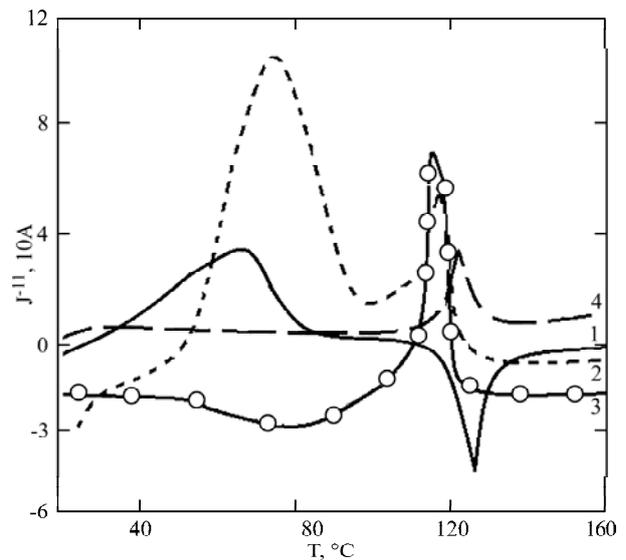


Рис. 3. Кривые ТСД для СВМПЭ+1об.% α - SiO_2 , поляризованного в коронном разряде (1), предварительно облученного, а затем поляризованного в коронном разряде (2), предварительно электризованного в коронном разряде, а затем облученного на воздухе в условиях действия γ -облучения (3), γ -облученного (4).

радиоэлектрет). Из рис. 3 видно, что условие зарядки заметно влияет на спектры токов ТСД (кривые 2–4) композита СВМПЭ+1об.% α - SiO_2 .

1. В первом случае на спектре ТСД короноэлектретов наблюдаются два пика – положительный при $\sim 65^\circ\text{C}$ и отрицательный $\sim 126^\circ\text{C}$.

2. На спектрах токов ТСД предварительно облученных γ -квантами ^{60}Co ($D = 50$ кГр) на воздухе, затем коронированных образцов СВМПЭ+1% α - SiO_2 , наблюдались положительные пики при ~ 75 и $\sim 115^\circ\text{C}$ соответственно. Амплитуда низкотемпературного пика увеличилась более чем в 3 раза.

3. На спектрах токов ТСД образцов, предварительно коронированных, а затем облученных, и радиоэлектретов низкотемпературные пики отсутствуют, а высокотемпературные наблюдаются при ~ 116 и $\sim 122^\circ\text{C}$ соответственно.

Положение и интенсивность данных пиков композитов определяются степенью воздействия ионизирующего излучения электрического газового разряда (ЭГР) и γ -облучения. Так же, как авторы [11], предполагаем, что эти воздействия способны существенным образом изменять электрические свойства композитов, вызывая в них радиационную проводимость и процессы радиационного сшивания. Радиационная проводимость вызывает смещение спектров токов ТСД в область низких температур, а радиационное ЭГР – сшивание: уменьшение электретной поляризуемости вследствие снижения концентрации полярных С-Н связей за счет радиационного выхода Н [23]. Отметим, что полученные нами данные о поведении электретных характеристик нанокompозитной среды СВМПЭ+ α - SiO_2

хорошо согласуются с данными авторов [11]. Предполагаем, что при указанных условиях эксперимента в исследуемых пленках из СВМПЭ захват зарядов (электронов), инжектированных в пленку из зоны действия короны и образованных после γ -радиации, происходит на межфазных границах аморфных и кристаллических фаз, что обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла-Вагнера-Силларса). В районе температуры размягчения $T_m \sim 126^\circ\text{C}$ начинается тепловое разрушение упорядоченных надмолекулярных образований, что регистрируется на спектре ТСД в виде «высокотемпературного» пика [24].

Предполагаем, что сравнительно высокая стабильность электрретного состояния в необлученных композитах СВМПЭ+1% α -SiO₂ обусловлена, во-первых, повышенной степенью кристалличности полиэтилена в составе композитной пленки [14], во-вторых – внутренним электрическим полем носителей заряда на приповерхностных ловушках, обеспечивающих низкую скорость релаксации зарядов. А ухудшение электрретных свойств в предварительно γ -облученных образцах связано с их повышенной электропроводностью и высокой скоростью релаксации заряда.

Таким образом, установлено, что внесение наноразмерных включений аэросила (диоксида кремния) в СВМПЭ до 1% повышает величину и температурную стабильность электрретного заряда композитной системы СВМПЭ+ α -SiO₂.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что введение до 1% сферических наночастиц аморфного диоксида кремния α -SiO₂ диаметром 20 нм в СВМПЭ повышает стабильность электрретного состояния композитных материалов на его основе. Показано, что предварительное γ -облучение ухудшает электрретные свойства композитной среды СВМПЭ+1% α -SiO₂, что связано с их повышенной электропроводностью и высокой скоростью релаксации заряда.

2. Результаты термостимулированной деполяризации свидетельствуют о том, что релаксация электрретного состояния в исследуемых материалах происходит за счет объемной проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

- Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н., Захаров В.А. и др. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010, **18**, 375–388.
- Магеррамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электрретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: Элм, 2001. 327 с.
- Бордовский Г.А., Гороховатский Ю.А., Гороховатский И.Ю. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*. 2009, **79**(11), 26–34.
- Колупаев Б.Б. *Инженерно-физический журнал*. 2007, **80**(1), 186–192.
- Радиационная химия полимеров*. Под ред. А.А. Каргина. М.: Наука, 1973. 376 с.
- Исмайлова Р.С., Магеррамов А.М., Кулиев М.М., Ахундова Г.А. *ЭОМ*. 2017, **53**(3), 12–18.
- Гудь В.Н., Колупаев Б.С., Малиновский Е.В. *ЭОМ*. 2012, **48**(2), 67–71.
- Магеррамов А.М., Кулиев М.М., Алиев Н.А., Исмайлова Р.С., Байрамов М.Н., Аббасов И.И. *Вісник НТУ, "ХП"*. 2017, **44**, 13–19.
- Magerramov A.M., Ismayilova R.S., Kuliev M.M., Nabiev A.A., Gadzhieva E.G., et al. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2018, **5**(117), 50–54.
- Галиханов М.Ф., Дебердеев Т.Р., Каримов И.А., Кузнецова Н.В. и др. *Пластические массы*. 2017, (1–2), 14–17.
- Гужова А.А., Галиханов М.Ф. *ЭОМ*. 2017, **53**(3), 6–11.
- Garcia M., Vliet G.V., Jain S., Schrauwen B.A.G. et al. *Rev Adv Mater Sci*. 2004, **50**, 169–175.
- Kontou E., Niaounakis M. *Polymer*. 2006, **47**, 1267–1280.
- Электреты*. Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. 487 с.
- Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Бурда В.В., Галиханов М.Ф. и др. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки*, 2009 (95), 63–76.
- Осина Ю.Л., Борисова М.Ф., Галиханов М.Ф. *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского Государственного Политехнического Университета*. 2013, (4–1), 151–157.
- Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 672 с.
- Кулиев М.М., Магеррамов А.М., Исмайлова Р.С., Набиев А.А. *Перспективные материалы*. 2015, (7), 17–22.
- Гордиенко В.П., Вапиров Ю.М. и Ковалева Г.Н. *Пластические массы*. 2002, (4), 6–9.
- Галиханов М.Ф., Гороховатский Ю.А., Гулякова А.А., Темнов Д.Э. и др. *Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Физика*. 2011, (138), 25–34.
- Chen Ct., Fouracre R.A., Banford H.M., Tedford D.J. *Radiat Phys Chem*. 1991, **37**(3), 523–530.
- Kuliyev M.M., Ismayilova R.S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(3), 447–451.

23. Новиков Г.К., Смирнов А.И., Новикова Л.Н. *Ученые записки Казанского Университета*. 2011, **153**(4), 143–149.
24. Пинчук Л.С., Корецкая Л.С., Шаповалов В.А., Александрова Т.И. и др. *Высокомолекулярные соединения Б*. 2003, **45**(2), 335–340.

Summary

This paper presents the results of the study of electret properties of composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) and nano-dispersed amorphous silica filler α -SiO₂ (aerosil) depending on the volume content of silicon dioxide and the absorbed dose D γ -irradiation at room temperature, using the method of thermally stimulated depolarization (TSD). It was found that an introduction of up to 5% of spherical nanoparticles of amorphous α -SiO₂ silicon dioxide with a diameter of 20 nm in UHMWPE first increases and then reduces the electret characteristics of the composites. UHMWPE + 1% α -SiO₂ has the maximum value of the electret potential difference and

the stability of the electret state. It was shown that preliminary γ -irradiation affects the electret properties of the studied composite material, which is associated with its increased electrical conductivity and a high charge relaxation rate. The observed increase in the initial surface charge density σ_{el} of UHMWPE compositions is associated with the presence of energy traps of injected charge carriers. Based on the analysis of the spectra of TSD, it was shown that the thermal stability of electrets from the UHMWPE composite + 1% α -SiO₂ is improved. The nature of the TSD current of pre- γ -irradiated films once again proves that after γ -irradiation, the injected charges from the corona zone mainly accumulate in the near-surface layers of the irradiated samples. The results of TSD suggest that the relaxation of the electret state in the materials under study occurs due to the bulk conductivity.

Keywords: electret, thermally stimulated depolarization, composite, ultrahigh molecular weight polyethylene, aerosil, filler, conductivity, thermal stability