

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДАМИ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, Az-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, rafiqa55@rambler.ru*

Введение. Интерес к изучению электрофизических свойств полимеров и композитов на основе последних вызван расширением областей их применения. Они практически незаменимы в электронной технике [1], строительстве, изоляции, медицине [2] и т.п. Благодаря уникальным физико-механическим свойствам, специфической структуре полимерных композитных материалов (ПКМ) их электретное состояние характеризуется рядом особенностей [3]. При углубленном изучении можно ожидать появления новых эффектов, оказывающих значительное влияние на эксплуатационные характеристики полимерных композитов. В связи с этим в последние годы возрастает число публикаций, где изучается процесс накопления и переноса заряда в полимерах и композитах на их основе.

Известно большое количество методов изучения зарядового состояния, динамической структуры, релаксационных процессов ПКМ с применением термического воздействия. Методы термоактивационной спектроскопии [4–7] относятся к наиболее популярным, так как ускоренный нагреванием распад зарядов считается важной задачей для понимания механизма формирования и распада их в ПКМ.

В работе методами радиотермолюминесценции (РТЛ) и термически стимулированной деполаризации (ТСД) изучены изменение молекулярной подвижности макромолекул и зарядовое состояние в композитах на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с добавкой ОД (особая добавка).

Экспериментальная часть. В исходное сырье ПЭВД марки 15803-20 с молекулярной массой $8,45 \times 10^4$ методом механического смешивания вводили добавку ОД до 2% (по массе). Формирование пленок из гранул ПЭВД и композиций на его основе осуществляли методом экструзии с раздувом на промышленном оборудовании марки ЛРП45-700М. Затем для РТЛ анализа из пленок вырезали образцы в виде диска диаметром $8 \cdot 10^{-3}$ м и толщиной 60 мкм, помещали их на дно нержавеющей чашки, покрывали нержавеющей сеткой для выхода света. Перед облучением образцы в чашках вакуумировали в стеклянной ампуле до давления $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, запаивали ампулу и охлаждали до температуры 77 К погружением в сосуд Дюара с жидким азотом. Время вакуумирования t , необходимое для удаления растворенных в образце газов, определяли в зависимости от толщины пленок по формуле

$$T = h^2 / 4K,$$

где h – толщина пленок, K – коэффициент диффузии воздуха в полимере $\approx 10^{-3} \text{ м}^2$ [2].

Облучение проводилось γ -излучением ^{60}Co на установке К-25 РХ- γ -30 при температуре жидкого азота. Мощность дозы составляла $3,3 \cdot 10^3$ Гр/ч. Поглощенная доза – $1 \cdot 10^4$ Гр. РТЛ снимались на приборе ТЛГ-69М, описанные в [8] при скорости нагрева 18 град/мин в интервале температур от 100 до 300 К. Воспроизводимость положения максимума РТЛ, как правило, составляла 2–3 градуса. Свечение образца регистрировалось в интервале 300–820 нм с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-51, преобразовывалось в электрический сигнал, а затем записывалось на ленту электронного самописца line recorder TZ-4620. Температура образца регистрировалась с помощью термопары медь-константан.

Для ТСД исследований из пленок вырезались образцы в виде диска диаметром $4 \cdot 10^{-2}$ м. Затем их помещали на заземленный электрод и при напряжении $7 \cdot 10^3$ В заряжали отрицательной короной посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 10^{-2} м от поверхности образца. Время поляризации образцов составляло 300 с.

После поляризации образцов в них проводилась запись термостимулированного тока (ТСТ) в диапазоне температур 273–453 К при условии линейного роста нагрева со скоростью $3,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. При записи ТСТ были использованы электрометрический усилитель У5-II и самописец типа X-Y RECORDER endim 620.02.

Результаты и их обсуждение. Максимумы высвечивания РТЛ исходного ПЭВД (рис.1, кривая 1) наблюдаются при температурах 130, 173 и 228К. Низкотемпературные максимумы при 130 (γ-релаксация) и 173К (α₁-релаксация), обусловленные рекомбинацией захваченных электронов с положительными ионами, по положению и величине энергии активации, составляющей 38–55 кДж/моль, относятся к локальной релаксации очень малых кинетических единиц (нескольких метиленовых групп в аморфных областях) или концевых групп, которые сравнительно слабо зависят от особенностей надмолекулярной структуры полиэтилена, и к движению отдельных кинетических единиц на поверхности полимерных кристаллов. Максимум при 173 К может быть также отнесен к переориентации концов молекул внутри пластины.

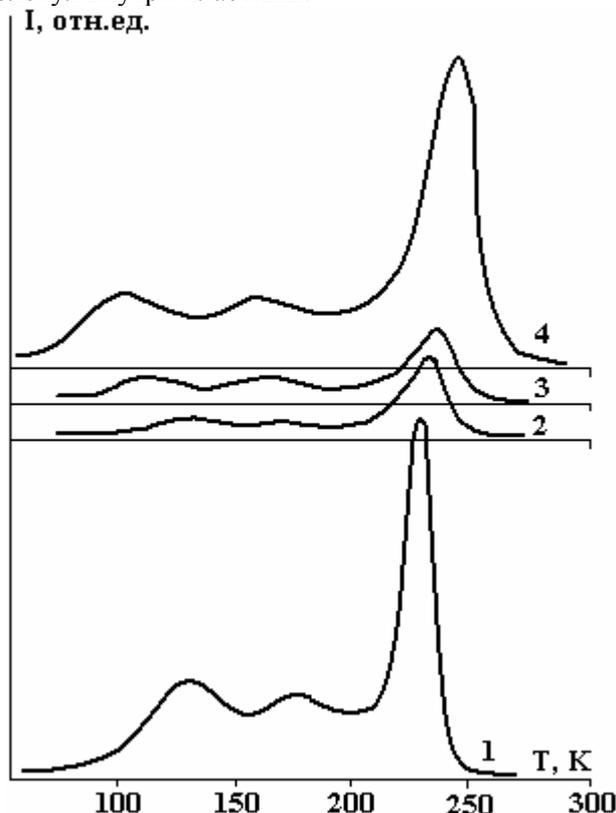


Рис.1. Радиотермолюминесценция ПЭВД и его композитов : 1 – ПЭВД; 2 – ПЭВД+0,5% ОД; 3 – ПЭВД+0,75%ОД; 4 – ПЭВД+2%ОД. Поглощенная доза – $1 \cdot 10^4$ Гр

Положение максимума ($T_m=228$ К) РТЛ, ответственного за процесс стеклования (β-процесс) ПЭВД, обусловлено сегментальной подвижностью СН₂-групп в аморфной фазе (коллективная релаксация в участках с неупорядоченной структурой). По мнению многих авторов, при переходе полимера из стеклообразного в эластическое состояние становятся возможными смещения на большие расстояния, и освобожденный из ловушки электрон, туннелируя через потенциальный барьер, может рекомбинировать с центром люминесценции. И именно этот процесс приводит к сильному возрастанию люминесценции, наблюдаемому для полимеров при температуре стеклования T_g . Интенсивность света при определенной температуре пропорциональна скорости рекомбинации электронов ($J \sim \psi \frac{dn}{dt}$, где ψ – доля электронов, вызывающих эмиссию света).

Освобождение электронов из ловушек в результате движения коротких сегментов главной цепи или боковых групп описывается в рамках модели Ренделя-Вилькинса [9]:

$$R(t) = n(t) \nu(T) \exp(-E/kT),$$

где $R(t)$ – скорость освобождения электронов из ловушек в момент времени t ; $n(t)$ – концентрация захваченных электронов; T – абсолютная температура; $\nu(T)$ и E – «частотный фактор» и энергия активации соответствующего молекулярного движения соответственно; k – постоянная Больцмана.

Модель Ренделя–Вилькинса не применима к молекулярным движениям, связанным с процессами стеклования или плавления, потому что в отличие от других термически активированных процессов эти вызывают большое увеличение амплитуды движения основной цепи в достаточно узком температурном интервале. Они точно описываются полуэмпирическим уравнением Вильямса–Ленделя–Ферри:

$$\alpha(T) = \alpha_g \exp [C_1 (T - T_g) / (C_2 + T - T_g)], T > T_g,$$

где $\alpha(T)$ – частота релаксации данного молекулярного движения при температуре $T(K)$; T_g – температура стеклования; α_g , C_1 и C_2 – универсальные постоянные со значениями 140 Гц, 40 и 52 К соответственно. Это уравнение применимо в интервале температур от T_g до $T_g + 50$.

Модификация ПЭВД введением ОД до 0,75% по массе приводит к резкому уменьшению амплитуды всех максимумов спектра РТЛ. Дальнейшее увеличение степени наполнения до 2% по массе увеличивает амплитуду спектров РТЛ. При этом низкотемпературные максимумы смещаются в сторону низких (на 25–30°), а относительно высокотемпературный максимум – в сторону высоких температур (на 10–12°).

Такой сдвиг температуры максимумов термовысвечивания свидетельствует о том, что совместное действие наполнителя и γ -радиации, по-видимому, приводит к увеличению подвижности малых кинетических единиц и коротких сегментов главной цепи и сшиванию функциональных групп, которые затрудняют движение метиленовых групп (CH_2) аморфной области.

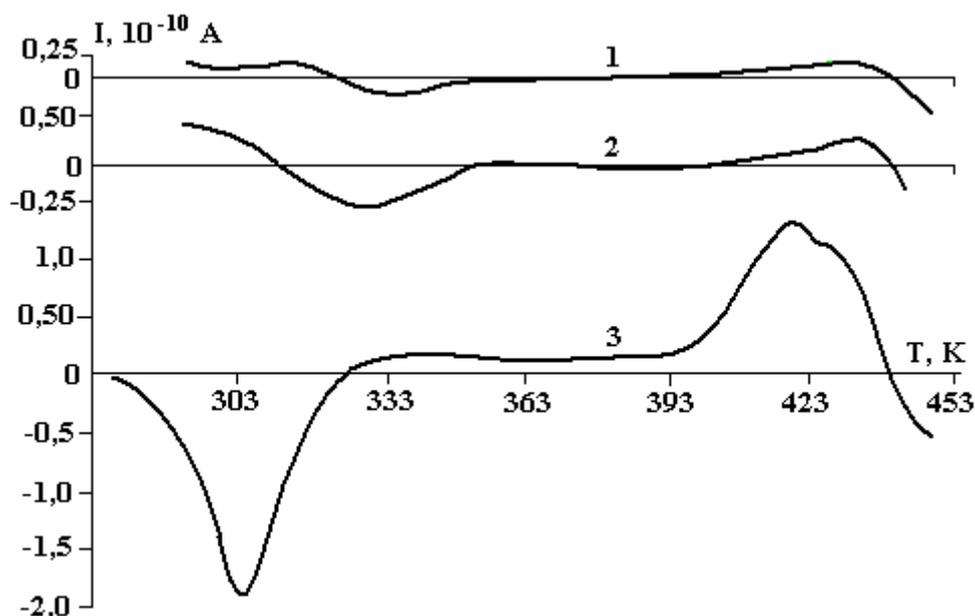


Рис.2. Кривые ТСТ для ПЭВД и его композитов: 1- ПЭВД; 2- ПЭВД+0,5%ОД; 3- ПЭВД+2% ОД

На рис. 2 представлены ТСТ спектры для чистого (кривая 1) и наполненного ОД (кривые 2 и 3) ПЭВД, поляризованные в поле коронного разряда и деполаризованные сразу же после приготовления. Как свидетельствует рис. 2, с увеличением концентрации ОД ТСТ резко уменьшается. Во всех случаях на спектрах наблюдаются два пика. Для исходного ПЭВД максимумы ТСТ расположены при температурах 303 и 418 К. Полярность начального поверхностного заряда на неметаллизированной поверхности электрета оказалась отрицательной, что соответствует гомозаряду. Эти заряды накапливаются на мелких приповерхностных уровнях захвата, в результате термической активации освобождаются из ловушек и формируют пик при температуре 303 К. Энергия активации этого процесса, вычисленная по методу «начального роста» из наклона зависимости $\lg i = f(10^3/T)$, оказалась равной 0,154 эВ. Наличие высокотемпературного (418 К) инверсного пика на спектре ТСТ свидетельствует о том, что в течение процесса зарядки в ПЭВД на достаточно глубоких уровнях захвата накапливаются и положительные объемные заряды. Энергия активации процесса их термического освобождения, вычисленная по методу «полуширины пика», составляет 1,324 эВ. Модифицирование ПЭВД введением ОД до 2% приводит к резкому уменьшению накопленного заряда и сдвигу температуры обоих пиков в сторону высоких температур.

Образцы композитов ПЭВД+2%ОД практически не накапливают электрические заряды в поле коронного разряда и не заряжаются, являются хорошими антистатическими материалами, могут представлять определенный интерес для практического применения.

Пик термостимулированного тока при $T_m=418$ К по своему положению коррелирует с температурой максимума высокотемпературной термостимулированной люминесценции, приведенной в работе [9], и объясняется освобождением захваченных электронов из ловушек в кристаллической фазе ПЭВД при плавлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 286 с.
2. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. Гомель: Инфотрибо, 1998.
3. Аббасов Т.Ф., Оруджев А.О., Халафов Ф.Р., Кулиев М.М., Рашидов С.Ф. // ВМС. Б 200. Т. 42. № 6. С. 1060–1064.
4. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991.
5. Электреты / Под ред. Г. Сесслера (пер. с англ.). М.: Мир, 1983.
6. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
7. Ressmann R.K., Sessler G.M., Gunter P. / IEEE Trans. On Diel. and EI Insul. 1996. V.3. N 5. P. 607.
8. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991, 128 с.
9. Fleming R.J. Charge trapping in organic polymers // Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 36. No 1. P. 59–68.

Поступила 11.03.08

Summary

In present work the features of the dependence of radiothermoluminescence (RTL), charge stabilization, change of the temperature of structural γ -, α - and β - transition on the degree of filling of low density polyethylene (LDPE) by the RTL and thermo stimulated current (TSC) methods are investigated. The RTL curve for LDPE γ - irradiated at 77 K consist three peaks at 130, 173 and 228 K (γ -, α - and β -relaxation). The low temperature peaks (γ - and α -peaks) of RTL for LDPE results from recombination of trapped electrons with radiolysis product (i.e. radicals) and β - peak with a luminescence centre after tunneling through a potential barrier. After modification of LDPE by introduction of SA (special additive) up to 2 wt% the RTL γ - and α -peaks shifts to lower temperatures, while the β -peak shifts to higher temperatures. TSC spectra for LDPE show two peaks (negative peak at 303 K and positive peak at 418 K) which decreases in intensity and moves toward higher temperatures as the filling degree increases. The peak at 418 K is due to the release of trapped charges from the crystalline regions on melting.