

Влияние электротермополяризации на электретные свойства и зарядовое состояние нанокomпозиций полиэтилена с добавками Cr и PbCrO₄

М. А. Рамазанов^а, А. С. Гусейнова^б

^аБакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика

^бИнститут физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика
e-mail: mamed_r50@mail.ru, nanomaterials@bsu.az

Представлены результаты исследования влияния электротермополяризации на электретные свойства и зарядовое состояние композиций ПЭ+Cr и ПЭ+PbCrO₄. Показано, что с увеличением напряженности поля поляризации до $E_n = 5 \cdot 10^6$ В/м улучшаются поляризационные процессы в композиции, а после $E_n > 5 \cdot 10^6$ В/м, по-видимому, увеличивается концентрация объемных зарядов, а это приводит к ухудшению электретных свойств. Наблюдаемый эффект может быть связан с повторным перезахватом электронов в более глубокие ловушки за счет внутреннего электрического поля. Кроме того, интенсивность пиков ТСД, а следовательно, количество стабилизированных зарядов, поляризованных при высоких напряженностях, выше, чем поляризованных при низких напряженностях.

УДК 537.226.83

При введении значительного количества наполнителей свойства полимерного материала определяются как структурными изменениями в полимерной матрице, так и изменениями в приповерхностном слое наполнителя. Наполнители влияют на скорость кристаллизации или отверждения, температуру релаксационных переходов, электрических, механических, теплофизических и других свойств. В настоящее время актуальными задачами являются применение результатов, получение которых обеспечивает феноменологическая теория, к конкретным электретам и расчет параметров, характеризующих релаксационные процессы. Это в свою очередь позволит перейти к объяснению электретного состояния на молекулярном уровне [1–4]. Релаксация электретного состояния сопровождается уменьшением величины избыточного заряда, накопленного электретом, поверхностного потенциала, протеканием тока в объеме образца и другими явлениями. Она может происходить как при постоянной температуре, так и при ее повышении со временем по определенному закону [5, 6].

В данной работе излагаются результаты исследования электретных свойств нанокomпозиции на основе ПЭ+Cr и ПЭ+PbCrO₄. Образец композита получают методом горячего прессования при температуре плавления полимера и давлении 15 МПа в течение 10 минут с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры.

Полимерные нанокomпозиции были подвергнуты электротермополяризации при темпе-

ратуре $T_n = 353\text{--}413\text{K}$ и интенсивности электрического поля $E_n = (3\text{--}12) \cdot 10^6$ В/м в течение одного часа с последующим охлаждением под действием электрического поля до комнатной температуры.

Поверхностная плотность электретных зарядов $\sigma_{эл}$ в зависимости от времени хранения изучена индукционным методом, зарядовое состояние и энергия активации зарядов – методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [3, 4].

На рис. 1 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения t_{xp} полимерных композиций ПЭ, ПЭ+Cr и ПЭ+PbCrO₄. Присутствие добавки существенным образом влияет на проявление в полиэтилене электретного эффекта. Из рисунка видно, что нанокomпозиция ПЭ+PbCrO₄ обладает лучшими электретными свойствами, чем ПЭ и ПЭ+Cr. Экспериментально установлено, что поверхностная плотность электретных зарядов и время хранения, измеренные индукционным методом, для нанокomпозиции ПЭ+PbCrO₄ достигают своего максимального значения.

На рис. 2 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения t_{xp} полимерных композиций ПЭ+PbCrO₄, подвергнутых электротермополяризации различных E_n при температуре $T_n = 373\text{K}$. Экспериментально установлено, что поверхностные плотности электретных зарядов и время хранения зависят от условия поляризации, то есть Q и t_{xp} получают свое максимальное зна-

чение при $E_n = 5 \cdot 10^6$ В/м. С увеличением напряженности поля поляризации до $5 \cdot 10^6$ В/м улучшаются поляризационные процессы в композиции, а после $E_n > 5 \cdot 10^6$ В/м, по-видимому, увеличивается концентрация объемных зарядов, а это приводит к ухудшению электретных свойств.

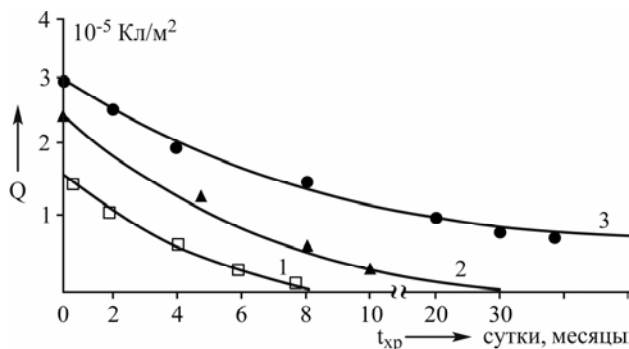


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения t_{xp} композиций: 1 – ПЭ; 2 – ПЭ+Сг; 3 – ПЭ+РbCrO₄.

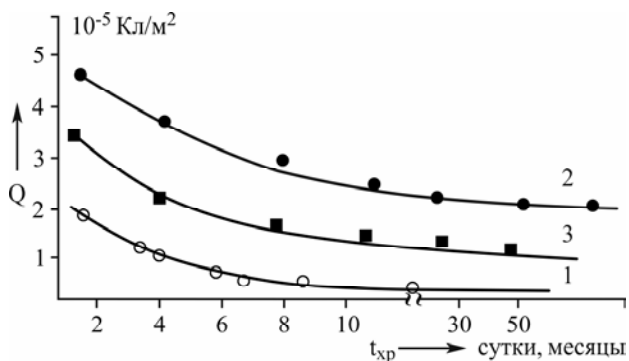


Рис. 2. Зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения t_{xp} композиций ПЭ+РbCrO₄, подвергнутых электротермополяризации различных E_n (В/м) при $T_n = 373$ К: 1 – $3 \cdot 10^6$; 2 – $5 \cdot 10^6$; 3 – $7 \cdot 10^6$.

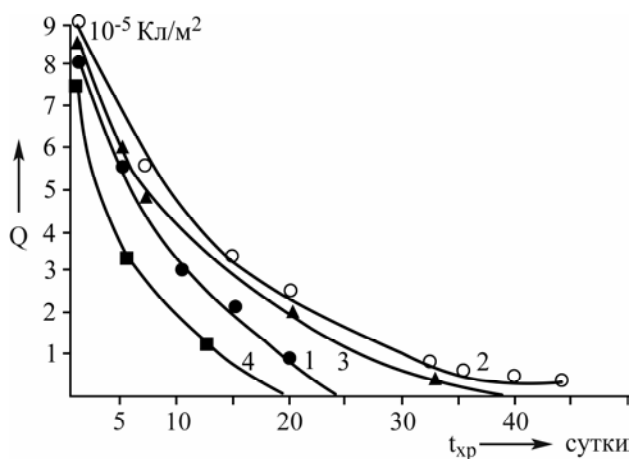


Рис. 3. Зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения t_{xp} композиций ПЭ+Сг, подвергнутых электротермополяризации различных E_n (В/м) при $T_n = 373$ К: 1 – $3 \cdot 10^6$; 2 – $5 \cdot 10^6$; 3 – $7 \cdot 10^6$; 4 – $9 \cdot 10^6$ В/м.

На рис. 3 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения t_{xp} полимерных композиций

ПЭ+Сг, подвергнутых электротермополяризации различных E_n при температуре $T_n = 373$ К. Здесь Q и t_{xp} тоже получают свои максимальные значения при $E_n = 5 \cdot 10^6$ В/м.

Для прогнозирования стабильности электретных зарядов и исследования механизма их образования используют метод термостимулированной поляризации одновременно с методом термостимулированной деполяризации (ТСД), который успешно применяется для исследования зарядовых состояний и релаксационных процессов в диэлектриках [7, 8].

По кривым тока ТСД можно определить следующие параметры диполей, электронных или ионных центров захвата носителей заряда: энергию активации, частотный фактор, концентрацию. Наиболее просто эти параметры определяются по кривым тока ТСД, полученным в режиме линейного нагрева у объектов, содержащих один сорт электрически активных центров.

Энергия активации максимума рассчитывалась из кривых ТСД по методу температурного положения максимумов тока ТСД:

$$E = k \frac{T_m (T_m - \Delta T)}{\Delta T}$$

Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда [4] в процессе поляризации образцов.

В результате структурирования на межфазных границах образуются глубокие ловушки для электрических зарядов, о которых свидетельствуют кривые ТСД (рис. 4) по смещению температурного положения максимумов.

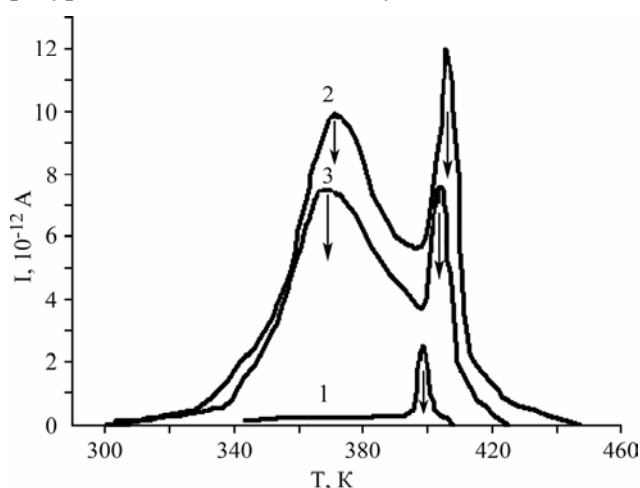


Рис. 4. Кривые токов термостимулированной деполяризации для композиции ПЭ+Сг, предварительно подвергнутых электротермополяризации различных E_n (В/м) при $T = 373$ К в течение часа: 1 – $1 \cdot 10^6$; 2 – $4 \cdot 10^6$; 3 – $6 \cdot 10^6$. Скорость нагрева 6 град/мин.

Эти кривые непосредственно измерены после применения термостимулированной деполяризации. По оси ординаты приведены значения тока ТСД. Из кривых ТСД видно, что в зависимости

от E_n площадь кривых ТСД, вычисляющих количество поляризационных зарядов, изменяется с экстремумом. В спектрах тока ТСД электретов из ПЭ+Сг после электротермополяризации при напряженности $E_n = 1 \cdot 10^6$ В/м наблюдается максимум при температуре 400 К (кривая 1). Из кривых ТСД видно, что для композиции ПЭ+Сг наблюдаются два максимума, то есть при температурах 370 и 403–410К (кривые 2, 3). Из рис. 4 видно, что количество зарядов Q увеличивается, а затем постепенно уменьшается. У электретов из поляризационных пленок при высоких напряжениях (кривые 2, 3) начинает проявляться новая область поляризации.

Кроме того, интенсивность пиков ТСД, а следовательно, количество стабилизированных зарядов у поляризованных при высоких напряжениях поля поляризации выше, чем поляризованных при низких напряжениях поля поляризации. В табл. 1 приведены энергия активации максимума и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации.

На рис. 5 показаны кривые ТСД, снятые для композиции ПЭ+PbCrO₄, подвергнутых электротермополяризации при температуре $T_n = 373$ К в течение часа. Из кривых тока ТСД получена детальная информация о плотности, времени релаксации и энергии активации зарядов, ответственных за электретное состояние. Из кривых ТСД видно, что в зависимости от E_n площадь кривых ТСД, вычисляющих количество поляризационных зарядов, изменяется.

В спектрах тока ТСД электретов из ПЭ+PbCrO₄ после электротермополяризации при напряженности $E_n = 1 \cdot 10^6$ В/м наблюдается максимум при температуре 393К (кривая 1), а после электротермополяризации при напряженности $E_n = 6 \cdot 10^6$ В/м – два максимума при 365–402К (кривая 2).

Таблица 1. Энергия активации максимума ТСД и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации композитов ПЭ+Сг

E_n , 10^6 В/м	1	4		6	
		$T_{\max}=370$ К	$T_{\max}=403-410$ К	$T_{\max}=370$ К	$T_{\max}=403-410$ К
E_a , эВ	2,6	0,27	1,25	0,24	4,6
Q , 10^{-10} Кл	1,89	60,5	23	46	15
σ , 10^{-6} Кл/м ²	0,27	8,64	3,29	6,53	2,12

У электретов из поляризационных пленок (кривая 2) начинает проявляться новая область деполяризации при 406–410К. В табл. 2 приведены энергия активации максимума и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации композитов ПЭ+PbCrO₄.

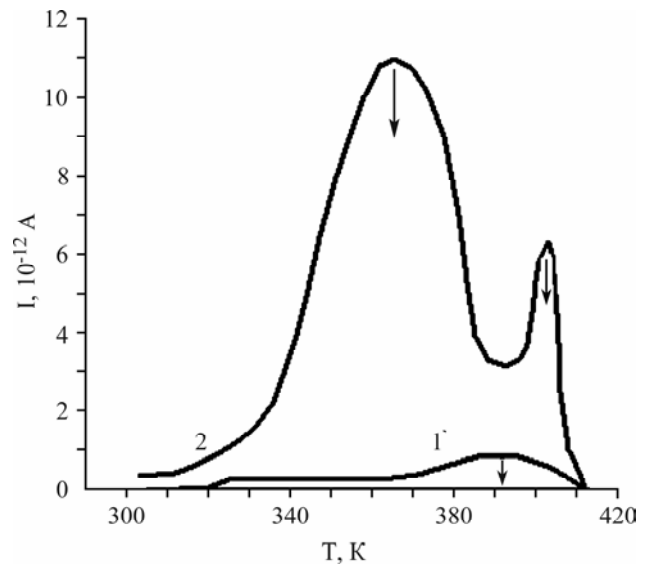


Рис. 5. Кривые токов термостимулированной деполяризации для композиции ПЭ+PbCrO₄, предварительно подвергнутых электротермополяризации различных E_n (В/м) при $T_n = 373$ К в течение часа: 1 – $1 \cdot 10^6$; 2 – $6 \cdot 10^6$. Скорость нагрева 6 град/мин.

Таблица 2. Энергия активации максимума ТСД и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации композитов ПЭ+ PbCrO₄

E_n , 10^6 В/м	1	6	
		$T_{\max} = 365$ К	$T_{\max} = 406$ К
E_a , эВ	0,52	0,25	1,3
Q , 10^{-10} Кл	5,41	56	10,1
σ , 10^{-6} Кл/м ²	0,77	8,12	1,4

Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о том, что тип полимера и состав компонентов композиции существенно влияют на электретное и зарядовое состояние. У электретов из поляризационных пленок начинает проявляться новая область деполяризации. Этот эффект может быть связан с повторным перезахватом электронов в более глубокие ловушки под действием высокой напряженности поля поляризации. Кроме того, интенсивность пиков ТСД, а следовательно, количество стабилизированных зарядов, поляризованных при высоких напряжениях, выше, чем поляризованных при низких напряжениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравцов А.Г. О методах исследования электретного состояния полимерных материалов. *Пласт. массы*. 2000, (8), 6.
2. Рамазанов М.А., Ибрагимов Х.А., Абасов С.А., Гасанов А.М. Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезокерамик. *Электронная обработка материалов*. 2005, 41(4), 57–61.

3. Лушейкин Г.А. *Полимерные электреты*. М.: Химия, 1984. 183 с.
4. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков*. М.: Наука, 1991. С. 248.
5. Рамазанов М.А., Гусейнова А.С., Мехтиева С.И. Влияние электротермополяризации на структуры и свойства композиции на основе полиэтилена и $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(3), 77–81.
6. Бутенко А.Ф., Сергеева А.Е., Федосов С.Н. Фракциональная поляризация в коронном разряде и электрическая релаксация в электретных пленках. *Физика и химия твердого тела*. 2007, **8**(3), 634–637.
7. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахьяров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 84–88.
8. Mitra Tulika, Keller J. M., Bajpai R. A Thermally Stimulated Depolarization Current Investigation of Poly (phenylene oxide): Poly(styrene) Polymer Blends. *Indian J. Physics*. 2005, **79**(4), 361–366.

Поступила 17.11.11

После доработки 02.12.11

Summary

The results of the research of electrothermopolarization effect on electret properties and charge state of PE+Cr and PE+PbCrO₄ compositions are presented. It is shown that with an increase of polarization field intensity up to $E_p = 5 \cdot 10^6$ V/m the polarization processes in the composition are improved, however after $E_p > 5 \cdot 10^6$ V/m the concentration of space charges seems to be increased which deteriorates the electret properties. The observed effect may be due to the re-retake of electrons into deeper traps induced by the internal electric field. In addition, the TSD peaks, and therefore the number of stabilized charges polarized at high intensities is higher than of those polarized at low intensities.