

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ $\gamma$ - ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ СМЕСЕЙ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Ф. Агаева, 9, Аз-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, [ablasan@rambler.ru](mailto:ablasan@rambler.ru)*

**Введение.** Метод термостимулированной деполяризации (ТСД) в последние годы нашел широкое применение при исследовании электрофизических явлений в полупроводниках, диэлектриках, а также в различных приборах и элементах интегральных схем, изготовленных на основе указанных материалов [1]. Метод ТСД привлекает исследователей своей высокой информативностью, которая сочетается со сравнительной простотой технической реализации и обработки экспериментальных данных.

Определение механизма релаксаций неравновесного заряда в пленочных диэлектриках представляет большой научный и практический интерес в связи с широким применением диэлектрических пленок в микроэлектронике, электретной технике, электрофотографии и ряде других областей. Однако применительно к неполярным тонкопленочным полимерам многие вопросы, связанные с релаксацией неравновесного заряда, остаются невыясненными. В частности, не решена задача определения критериев отнесения процессов релаксации, известных в настоящее время, не выяснен вопрос о структуре энергетического спектра ловушек, ответственных за релаксацию заряда, и т.д. Все это затрудняет анализ и интерпретацию экспериментальных результатов [2–4].

**Экспериментальная часть.** Объектами исследования служили пленки полиэтилена низкой плотности ПЭНП марки 15803-020 с молекулярной массой  $M_n=8 \cdot 10^4$ , с молекулярной массой  $M_n=3 \cdot 10^4$ , а также полипропилена ПП марки 21060-16 с молекулярной массой  $M_w=4 \cdot 10^5$ , с молекулярной массой  $M_n=15 \cdot 10^4$  со стабилизатором Nangard-10 с 590040 в количестве 0,5%.

Изотропные пленки, а также смеси ПЭНП и ПП разных соотношений готовили смешением исходных порошков на шаровой мельнице в течение 60 мин с последующим пропусканием через микроэструдер с тремя регулируемые температурными зонами – 313,433,463 К.

Изотропные пленки получали прессованием экструдена в течение 30 мин при 473К и давлении 200 атм на подложке из полиимидной пленки. Пленки закаляли в воде при 303К сразу после прессования. Толщина образцов пленок и смесей составляла 100–120 мкм.

Исследуемые полимеры и их смеси заряжали с помощью униполярного коронного разряда: на коронирующие электроды в виде металлических игл с диаметром острия 0,4 мм и длиной 1 см подавали высокое напряжение (5–11 кВ) отрицательной полярности. Расстояние от коронирующих электродов до испытуемого образца, помещенного на заземленную стальную пластину, составляло 1 см.

Облучение полимеров и их смесей проводили в воздухе на изотопной установке 60Co, мощность дозы составляла 70 рад/сек.

Энергия активации вычислялась способом температурного положения максимума пика [1]. Приближенная формула для расчета энергии активации по температурному положению максимума пика согласно [1] имеет вид

$$E \cong 25KT_m,$$

где константа  $K$  – постоянная Больцмана  $K=1,38 \cdot 10^{-23}$  дж/град.

**Результаты и их обсуждение.** Для определения роли зарядового состояния смесей полимеров как в изменении физико-механических свойств, так и в формировании электретного состояния были изучены спектры релаксации полимеров после коронирования. Полученные кривые ТСД исследованных смесей полимеров приведены на рис. 1–3.

Из рис. 1 видно, что для необлученных образцов ПЭНП и ПП температурные максимумы ТСД достаточно отличаются, а именно: высокотемпературный максимум полипропилена (рис. 1, кривая 1) и соответствующая ему энергия активации ( $E= 0,67$  эв.) меньше по сравнению с аналогичным па-

раметром, полученным для ПЭНП ( $E=0,87$  эв, рис. 1, кривая 2). Это показывает, что подвижность макромолекул изученного нами полипропилена больше в сравнении с подвижностью макромолекул ПЭНП.

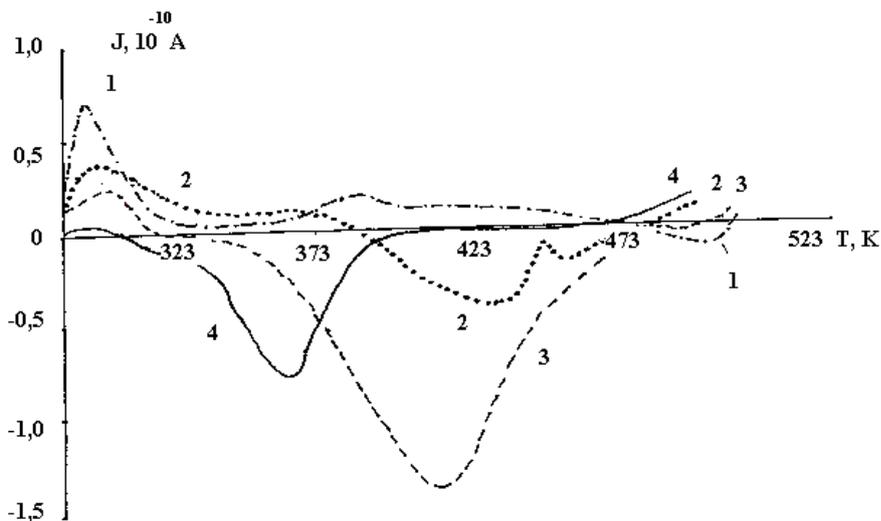


Рис. 1. Спектры ТСД пленок: 1 – исходный ПП; 2 – исходный ПЭНП; 3 – ПП облученный дозой 10 Мрад, 4 – ПЭНП облученный дозой 10 Мрад.  $U_3=6$  кВ,  $t_3=10$  мин

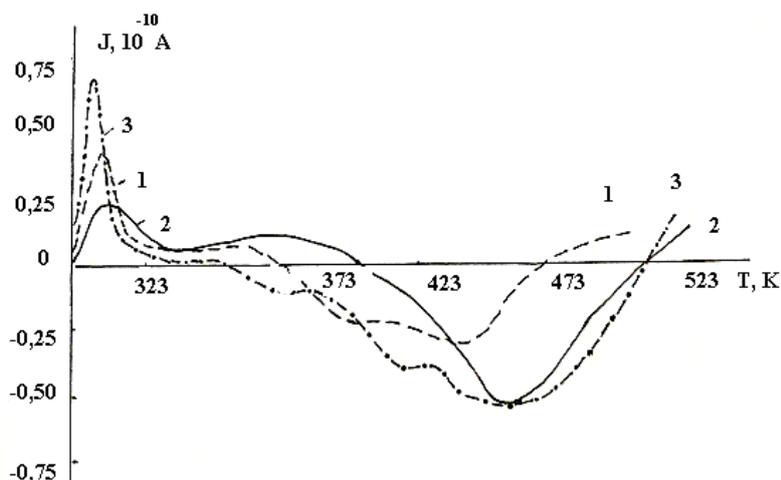


Рис. 2. Спектры ТСД смесей полиолефинов, составов: 1 – ПЭНП:ПП=90:10; 2 – ПЭНП:ПП =10:90; 3 – ПЭНП:ПП = 50:50.  $U_3=6$  кВ,  $t_3=10$  мин

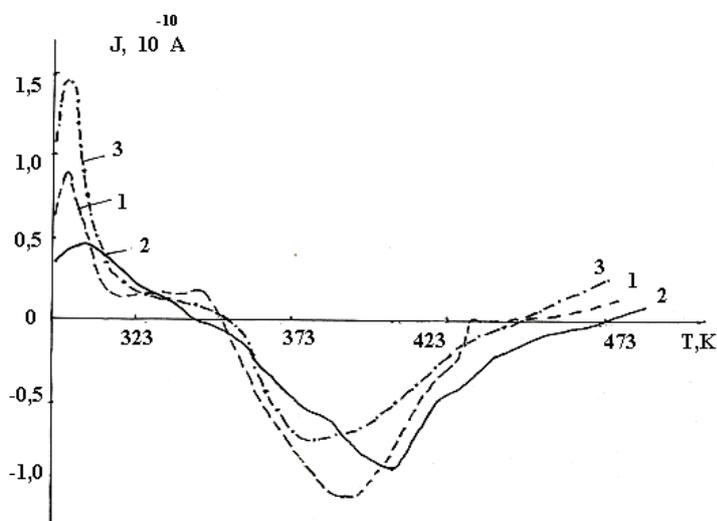


Рис. 3. Спектры ТСД смесей полиолефинов, облученных дозой 10 Мрад: 1 – ПЭНП:ПП=90:10; 2 – ПЭНП:ПП=10:90; 3 – ПЭНП:ПП=50:50.  $U_3=6$  кВ,  $t_3=10$  мин

Интересный результат получается для ТСД ПП и ПЭНП после облучения гамма-лучами дозой 10 Мрад. Многочисленные эксперименты показывают, что после облучения энергия активации высокотемпературного максимума ПЭНП по амплитуде растет (рис. 1, кривая 4), но заметно смещается в сторону низких температур.

Вместе с тем энергия активации высокотемпературного максимума уменьшается ( $E=0,74$ эВ). Противоположный результат получается в случае облучения ПП дозой 10 Мрад: температура максимума энергия активации растет (рис. 1, кривая 3,  $E=0,84$ эВ). Кроме указанного, следует отметить, что амплитуда и соответствующая ей величина заряда ТСД полипропилена значительно растут в случае облучения, по сравнению с необлученными образцами. Такое изменение спектров можно объяснить с учетом того, что в условиях действия гамма-облучения процессы макрорадикала образования и их окисления, а также возникновения связей между молекулами (сшивание) отличаются. Эти предварительные результаты показывают, что в процессе облучения подвижность макромолекул ПП заметно уменьшается, то есть для этого полимера процесс сшивания макромолекул является преобладающим процессом. Для ПЭНП процессы окислительной деструкции вдоль полимерной цепи преобладают над процессами сшивания его макромолекул. Для более детального изучения сделанного предположения изучены смеси этих полимеров. На рис. 2 показаны спектры ТСД композиции ПЭНП-ПП в следующих концентрациях: ПЭНП:ПП=90:10, рис. 2, кривая 1, ПЭНП:ПП=10:90, кривая 2, ПЭНП:ПП=50:50, кривая 3. Специфической особенностью отличия структур этих композиций с некоторым допущением является следующее: в первом композите матрицей является ПЭНП (дисперсионная среда), а ПП – диспергатор (рис. 2, кривая 1). Поэтому можно полагать, что в этой композиции в процессе облучения преобладающим эффектом является не сшивание между макромолекулами, а внутримолекулярные окислительно-деструктивные процессы. Экспериментальным подтверждением этого эффекта является практически неизменное значение энергии активации высокотемпературного максимума композиции ПЭНП:ПП с объемным содержанием диспергатора ПП в количестве 10 вес.%. Если в качестве исследуемого объекта использовать композиции ПЭНП:ПП=10:90, то в роли диспергатора выступает ПЭНП.

Учитывая, что ПП в условиях действия короны более интенсивно модифицируется, то можно полагать, что при коронировании в полипропиленовой фазе будет интенсивно происходить макрорадикалообразование и сшивание макромолекул. Подтверждением этого является заметное увеличение энергии активации ( $E=0,97$ эВ) высокотемпературного максимума ТСД данного композита, в котором диспергатором является ПЭНП (10 вес.%), а дисперсной фазой – полипропилен (90 вес.%).

Рассмотрим кратко закономерности структурной модификации композита ПЭНП:ПП=50:50. Из результатов ТСД спектров видно, что температура возникновения максимума этой композиции несколько сдвинута в сторону низких температур и характеризуется энергией активации 0,83эВ. Если учитывать, что объемное содержание обоих компонентов композиции равно (50 вес.%), то с некоторым допущением можно полагать, что из-за окислительно-деструктивных процессов внутри макромолекул полиэтиленовой фазы и окислительно-сшивающихся процессов макромолекул в полипропиленовой фазе имеет место процесс приобретения полярности фаз. Степень полярности определяется свойствами полиэтилена и полипропилена. Однако можно с уверенностью предполагать, что приобретение некоторого дипольного момента фаз будет способствовать усилению межфазного взаимодействия, что выражается в увеличении высокотемпературного максимума этой композиции ( $E=0,87$ эВ). Высказанное предположение в некоторой мере подтверждается результатами исследования зарядного состояния указанных композиций после облучения гамма-лучами дозой 10 Мрад., рис. 3. Для композитов ПЭНП:ПП=90:10 после гамма-облучения энергия активации второго пика спектра ТСД заметно уменьшается. Для этой композиции матрицей является ПЭНП. Поэтому можно было предполагать, если окислительно-деструктивные процессы внутри макромолекулы не были бы ведущими процессами, то энергия активации этого пика должна быть близкой по значению с энергией активации исходного ПЭНП ( $E=0,87$ эВ.)

Однако это экспериментально не подтверждается, так как энергия активации второго максимума облученной композиции равна  $E=0,76$ эВ. Композиты с соотношением ПЭНП:ПП=10:90, облученные дозой 10 Мрад, проявляют несколько другие свойства после их коронирования. Полагая, что процесс сшивания в этой композиции является преобладающим, легко можно понять механизм понижения молекулярной подвижности полипропиленовой фазы, ответственной за энергию активации второго максимума спектра ТСД. Практически одинаковые релаксационные процессы развиваются в композите ПЭНП:ПП=50:50 как в случае коронирования, так и при коронировании композитов, предварительно облученных дозой 10 Мрад. Однако предварительно облученные  $\gamma$ -лучами композиты характеризуются большей интенсификацией процессов деструктивного окисления и сшивания мак-

ромолекул обеих фаз композита, что сопровождается несколько уменьшением второго максимума ТСД ( $E = 0,76\text{эВ}$ ) по сравнению с аналогичным композитом, моделированным коронированием, у которого энергия активации второго максимума спектра ТСД,  $E = 0,83\text{эВ}$ .

*Высокотемпературные максимумы ТСД и энергии активации полиолефинов и их смесей*

| Образец  | Энергия активации, эВ | Высокотемпературный максимум ТСД, $T_m$ , К |
|--|-----------------------|---|
| Исходный ПП                                      | 0,67                  | 382   |
| ПП обл. дозой 10 Мрад                            | 0,84                  | 413   |
| Исходный ПЭНП                                    | 0,87                  | 433   |
| ПЭНП обл. дозой 10 Мрад                          | 0,74                  | 361   |
| Исходный ПП:ПЭНП=90:10                           | 0,92                  | 458   |
| ПП:ПЭНП=90:10 обл. дозой 10 Мрад                 | 0,81                  | 405   |
| Исходный ПЭНП:ПП=90:10                           | 0,92                  | 443   |
| ПЭНП:ПП=90:10 обл. дозой 10 Мрад                 | 0,81                  | 391   |
| Исходный ПЭНП:ПП=50:50                           | 0,83                  | 456   |
| ПЭНП = Исходный ПЭНП:ПП=50:50 обл. дозой 10 Мрад | 0,78                  | 378   |

Как видно из таблицы, облучение дозой 10 Мрад приводит к уменьшению энергии активации и смещению высокотемпературного максимум ТСД в сторону более низких температур, за исключением исходного ПП, у которого возрастает энергия активации и высокотемпературный максимум ТСД сдвигается в сторону высоких температур.

Видно, что энергии активации, приведенные в таблице, меньше 1 эВ. Согласно [4], структурные дефекты типа карбонильных или двойных связей дают мелкие и промежуточные уровни захвата зарядов, лежащие на глубинах до 1 эВ, образующиеся в наших полимерах и их смесях под действием  $\gamma$ - облучения и коронирования.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что положения максимумов спектров ТСД зависят от гамма-облучения и концентрационного соотношения компонентов смесей полиолефинов ПП и ПЭНП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполаризованного анализа. М.: Наука, 1981. 176 с.
2. *Бойцов В.Г., Рычков А.А.* Определение механизма релаксации заряда в неполярных диэлектриках. ЖТФ. Т. 55. 1985. № 5. С. 881–886.
3. *Губкин А.Н.* Электреты. М.: Наука, 1978. 192 с.
4. *Сесслер Г.Н.* Электреты. М.: Мир, 1983. 487 с.

*Поступила 24.11.08*

*После переработки 02.04.09*

## Summary

Polyolefine and their mixtures were studied under the influence of gamma irradiation in TSD spectrum. It was established that condition of TSD maximum spectrum depends on gamma irradiation and concentrated relation of components of polymers mixture.