

Н.І. Доманцевич¹, Б.П. Яцишин²

Електропровідні характеристики тонкоплівкових композитних матеріалів із мінеральними наповнювачами

¹Львівський торговельно-економічний університет, 79008, Україна, Львів, вул. Туган-Барановського, 10,
e-mail: nina.domantzevich@gmail.com

²Національний університет "Львівська політехніка", 79013, Україна, Львів, вул. С. Бандери, 12,
e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

Проведено дослідження електропровідних характеристик та структури поверхні поліетиленових плівок, модифікованих наповнювачами. Встановлено залежності змін поверхневого та об'ємного електроопору від кількості неметалевого наповнювача та часові зміни структури та електрофізичних характеристик протягом трьох років.

Ключові слова: полімери, поліетиленові плівки, електроопір, структура.

Стаття постуила до редакції 25.02.2019; прийнята до друку 15.03.2019.

Вступ

Використання полімерних плівкових матеріалів для потреб електронної техніки пов'язане, в основному, із її мінітюаризацією (створенням транзисторів, випромінюючих пристроїв тощо) та використанням в якості допоміжного матеріалу (ізоляційних прокладок, гнучких підкладок та екранів). Характеристики та властивості таких комплектуючих повинні відповідати певним

параметрам електронної продукції та забезпечувати сумарний час експлуатації пристроїв. Основним із полімерних матеріалів, що використовуються при створенні різних видів бар'єрних матеріалів є поліетилен, склад якого модифікують залежно від потреб та термінів експлуатації.

Метою проведення досліджень було вивчення змін електропровідності поліетиленових плівок при їх наповненні неорганічними непровідними додатками.

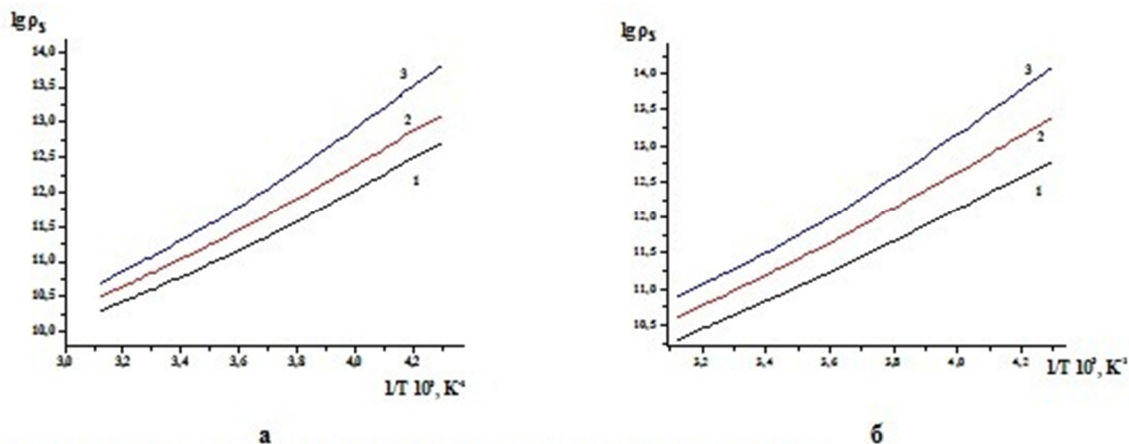


Рис. 1. Зміна поверхневого питомого електроопору поліетиленових плівок: а – вихідні зразки; б – старіння протягом 3 років; 1 – ПЕНГ; 2 – ПЕНГ+16,6ваг.% мінерального наповнювача; 3 – ПЕНГ+28ваг.% мінерального наповнювача.

I. Експериментальна частина

Об'єктом досліджень обрано поліетилен низької густини (70- 80 ваг.%), для виготовлення якого використовували гранулят LDPE 15803-020 для виготовлення плівкових виробів. Як добавки використовували мінеральний наповнювач "Кредолен" із вмістом до 28 ваг. %. Для забезпечення технічних параметрів виробництва у склад шихти вводили до 4 ваг. % різних технологічних добавок ("сліп" на основі олеаміду, антиоксиданти, світлові стабілізатори тощо).

Зразки плівок виготовляли на промисловому рукавно-плівковому агрегаті типу ЛРП. Товщина полімерних плівок вимірювалась за допомогою приладу МИР-12.

Вимірювання поверхневої та об'ємної електропровідності полімерних і композитних плівок проводили з використанням тераметра Е6-13А. Поверхневу електропровідність визначали на зразках, проводячи вимірювання в двох напрямках. Вимірювання проводилось за чотирьохконтактною схемою для уникнення впливу контактного опору на результати [1, 2]. Зразки для вимірювань електропровідності отримували екструзією полімерної маси з добавками та наступним виготовленням зразку для механічного закріплення на вимірній комірці.

Об'ємну електропровідність визначали згідно рекомендацій стандартів ГОСТ6433.2 та ASTM D 257 шляхом затискування зразків між двома мідними електродами діаметром 25 та 40 мм, які були встановлені співосно.

Електронномікроскопічні дослідження проводились на скануючому електронному мікроскопі EVO 40XVP. Для забезпечення контрастності зразки підлягали попередньому іонному травленню на приладі ВУП-4 та проводилося підпилювання алюмінієм для забезпечення стоку зарядів.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Встановлено, що питомий поверхневий електроопір поліетиленових плівок без наповнювача складає $\rho_s \approx 2 \cdot 10^{10}$ Ом·м. Добавки мінерального наповнювача (до 17 ваг. %) незначно підвищують поверхневий електроопір до $\rho_s \approx 2,5 \cdot 10^{10}$ Ом·м. Проте, наступне збагачення матриці полімерної плівки наповнювачем приводить до більш значного зростання величини поверхневого електроопору (рис. 1, а). Термоциклювання зразків до низьких температур показало досить значний ріст величини поверхневого електроопору.

При старінні протягом 3 років у складських умовах величина поверхневого питомого електроопору поліетиленових плівок без наповнювача практично не змінювався, проте добавки мінерального наповнювача значно підвищують ρ_s зразків.

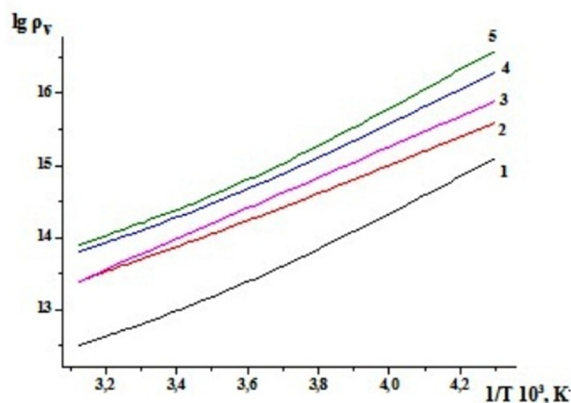


Рис. 2. Температурна залежність об'ємного питомого електроопору поліетиленових плівок: 1 – ПЕНГ; 2 – ПЕНГ+16,6ваг.% мінерального наповнювача; 3 – ПЕНГ+16,6ваг.% мінерального наповнювача (старіння 3 роки); 4 - ПЕНГ+28 ваг.% мінерального наповнювача; 5 - ПЕНГ+28 ваг.% мінерального наповнювача (старіння 3 роки).

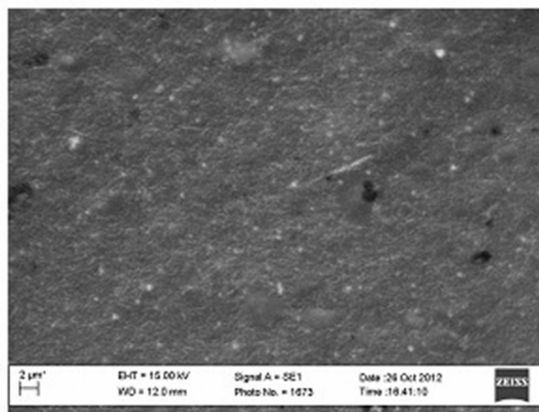


Рис. 3. Структура поверхні вихідного поліетиленового зразка. X 2000.

Питомий об'ємний електроопір поліетиленових плівок, що не містять наповнювача має величину на два порядки більшу, порівняно з поверхневим опором – $\rho_v = 4 \cdot 10^{13}$ Ом·м. Проте, в загальному, характер залежності питомого об'ємного електроопору від кількості наповнювача є аналогічним, що і при вимірюваннях поверхневого електроопору (рис. 2).

Збільшення вмісту мінерального наповнювача у складі поліетиленової плівки приводить до однозначного зростання величин як поверхневого так і об'ємного питомих електроопорів. Втім зміни величини питомого об'ємного електроопору більш помітні. Збільшення кількості мінерального наповнювача обов'язково приводить до відповідного росту питомого електроопору, на відміну від аналогічних залежностей при введенні у склад плівки інгібіторів та пластифікаторів, де такої однозначності не спостерігається [3]. Такі перемини можуть бути пов'язані із змінами рухливості носіїв, що, в даному

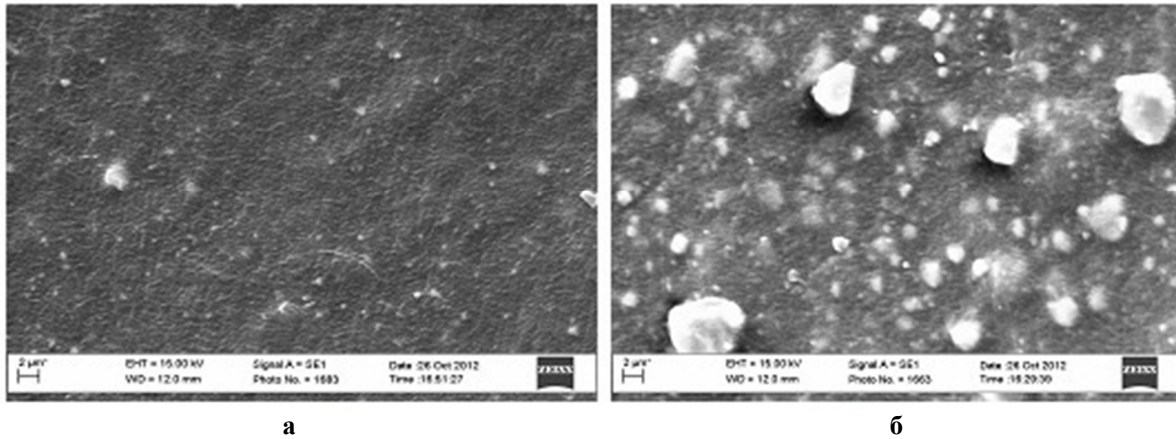


Рис. 4. Морфологія поверхні поліетиленових плівок з додатками мінерального наповнювача: а – 16,6 ваг.%; б – 28 ваг.%. X 2000.

випадку, є наслідком виявлення двох різних дій модифікаторів [4, 5].

Додатки мінерального наповнювача приводять до змін у структурі полімерної матриці, викликаючи збільшення кристалічності. Кристалізація полімеру призводить до зменшення рухливості сегментів макромолекул та коефіцієнта дифузії. Тому для іонної провідності характерно зменшення електропровідності при кристалізації. Відомо, що підвищення ступеня кристалічності поліетилентерефталату на 20 - 40 % призводить до росту питомого електроопору на 2 - 4 порядки.

На проходженні процесів перенесення носіїв у плівках з додатками інгібіторів та пластифікаторів позначаються два різнонапрямлені процеси. З однієї сторони певна кількість модифікаторів приводить до збільшення каналів перенесення носіїв (з точки зору теорії перколяції), зростання густини кластерів, зниження величин порогів перколяції та змін індексів перенесення [6]. З іншої сторони слід враховувати зміни характеристик самої полімерної матриці при її модифікації. З-за цього першопочатковий електроопір інгібованої плівки значно менший немоделюваної [3].

Низькомолекулярні речовини введені в полімер зменшують внутрішню молекулярну взаємодію, що призводить до збільшення рухливості макромолекул та низькомолекулярних іонів. Тому при пластифікації полімерів різко зростає їх електропровідність.

Електропровідність при старінні поліетиленових плівок з мінеральним наповнювачем визначається особливостями зміни їх фізико-хімічних властивостей, що викликані відповідними структурними перетвореннями, які пов'язані із введенням модифікатора. В основному, зміни у перенесенні носіїв відбуваються з-за збільшення кристалічності матриці (як за рахунок збільшення кількості кристалічного наповнювача, так і за рахунок зростання кристалічності самої матриці, і, відповідно, зменшення каналів проходження заряду), так і за рахунок збільшення дефектності матриці, що відповідає зміні густини кластерів та зниженню ефективності проходження носіїв.

Цікаво зазначити, що у плівок з незначними додатками інгібітора причини збільшення електроопору при старінні пов'язується з деструкційними процесами, які виникають у матриці під впливом модифікатора. На перших етапах це визначається процесами, що відбуваються в матриці поліетилену – зшивкою ланцюгів, утворенням жорсткої просторової сітки, і лише пізніше – кристалізаційними процесами та руйнуванням у матриці [7]. Натомість, у пластифікованих зразках внаслідок незначних структурних змін у полімері електричні характеристики стабілізуються.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями поверхні зразків встановлено незначну дефектність поверхні вихідних зразків, що пов'язується з технологією їх виготовлення (рис. 3). На поверхні формуються початкові центри кристалізації. Загальна кристалічність вихідного зразку незначна.

Додавання неорганічного наповнювача підвищує загальну кристалічність матеріалу (рис. 4). Структура поверхні плівкового полімерного модифікованого матеріалу бездефектна, з рівномірним розміщенням мінерального наповнювача по об'єму матриці, однак кристалічність такого матеріалу зростає. Звичайно, великої різниці величин електропровідності плівкових матеріалів з наповнювачами та без них не повинно бути. Однак недовготривале, протягом 3 років, дослідження виявило значне підвищення величин ρ_s та ρ_v , що може свідчити про початкові етапи змін у структурі, викликані несумісністю компонент. При цьому слід враховувати постійну різницю у величинах ρ_s та ρ_v , яка пов'язана із суттєвою різницею фізико-хімічних властивостей поверхневого шару від матричного матеріалу полімеру [8]. Наявність більшої кількості низькомолекулярних груп, незначної кількості адсорбовано вологи та забруднень сприяє пониженню поверхневого електроопору.

Слід зауважити, що використані у дослідженнях матеріали не були абсолютно чистими, оскільки при їх виготовленні додавались технологічні добавки на основі низькомолекулярних речовин (сліпи, антиоксиданти, пластифікатори тощо). Звичайно, що

введення у полімерну матрицю таких речовин зменшує внутрішню молекулярну взаємодію і призводить до збільшення рухливості макромолекул та низькомолекулярних іонів. Відповідно електроопір таких зразків значно понижується. Для прикладу, питомий об'ємний електроопір очищеного поліетилену повинно бути в межах $\rho_v = 10^{16} - 10^{20}$ Ом м [9-10].

Висновок

Введення мінерального наповнювача у склад поліетиленової плівки не приводить до особливо

відчутних змін показників поверхневого та об'ємного питомого електроопору. Більш відчутні зміни цих величин мають місце при старінні плівок, коли наповнювач ініціює збільшення кристалічності полімерної матриці, понижуючи загальну електропровідність зразку.

Доманцевич Н.І. - професор, доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та технологій непродовольчих товарів;
Яцишин Б.П. - професор, доктор технічних наук, професор кафедри електронних приладів.

- [1] В.С. Каверинский, Ф.М. Смехов, А.Г. Ярославцева, Лакокрасочные материалы и их применение, 1 (1980).
- [2] Электрические свойства полимеров / под. ред. Б.И. Сажина (Химия, Л., 1986).
- [3] Н.І. Доманцевич, О.І. Аксіментьєва, Б.П. Яцишин, Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах 1, (2006).
- [4] Б.И. Сажин, Электропроводность полимеров (Химия, М.-Л., 1965).
- [5] Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники (Мир, М., 1970).
- [6] O.I. Aksimentyeva, N.I. Domantsevych, B.P. Yatsyshyn, Molecular Crystals and Liquid Crystals 496 (2008).
- [7] N. Domantsevych, O. Aksimentyeva, B. Yatsyshyn, Current trends in commodity science. Packaging : Zeszyty naukowe (Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznan, 186, 2012).
- [8] А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев и др., Полиэтилен высокого давления: научно-технические основы промышленного синтеза (Химия, Л., 1988).
- [9] D.W. van Krevelen, Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions (Elsevier, Amsterdam, 2009).
- [10] J.A. Brydson, Plastics materials (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999).

N.I. Domantsevich¹, B.P. Yatsyshyn²

Conductive Characteristics of Thin-Film Composite Materials with Mineral Fillers

¹Lviv Trade and Economic University, 79008, Ukraine, Lviv, str. Tugan-Baranovsky, 10,
e-mail: nina.domantsevich@gmail.com

²National University "Lviv Polytechnic", 79013, Ukraine, Lviv, str. S. Bandera, 12, e-mail: bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

The investigation of conductive characteristics and surface structure of polyethylene films modified by fillers was carried out. The dependence of changes in surface and volume resistivity on the quantity of non-metallic filler and time-based changes in structure and electrophysical characteristics for three years has been established.

Key words: polymers, polyethylene films, resistivity, structure.