

И. А. Загидуллина, И. А. Каримов, М. Ф. Галиханов,
Ю. А. Гороховатский, Д. Э. Темнов

ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ АЭРОСИЛА

Ключевые слова: коронозлектреты, полипропилен, аэросил.

Исследованы коронозлектреты на основе композиций полипропилена с аэросилом А-200. Выявлено, что композиции полипропилена обладают повышенными электретными характеристиками, в отличие от ненаполненного полимера, что объясняется наличием в системе высокоэнергетических ловушек захвата носителей заряда. Наилучшими электретными свойствами обладают композиции с 6% содержанием аэросила. Введение наполнителя в полипропилен ведет к повышению термостабильности электретных свойств на 20-40 °С.

Keywords: corona electrets, polypropylene, aerosol.

Corona electrets based on compositions of polypropylene and Aerosil A-200 were studied. Revealed that the polypropylene composition with aerosil have increased electret characteristics, in contrast to unfilled PP, due to the advent of the new system of energy traps. Best electret properties are compositions containing 6% Aerosil. Introduction of aerosil in polypropylene leads to higher thermal stability of electret properties to 20-40 °C.

Введение

В настоящее время для электретов – диэлектриков, длительно сохраняющих электрические заряды разного или одного знака, открываются всё новые области применения [1-4]. Электретное состояние в той или иной степени присуще всем диэлектрикам, в том числе и полимерам.

Зачастую, полимеры обладают комплексом свойств, достаточным для их практического использования, но в тоже время имеют неудовлетворительные электретные характеристики, особенно при повышенных температурах. Поэтому большое внимание уделяют исследованиям, посвященным повышению электретных свойств полимеров с помощью наполнения, смешения, легирования и т.п. [5-8]. Причем модификация свойств полимеров с помощью наполнения дисперсными частицами наиболее привлекательна, благодаря простоте, распространенности и универсальности. Варьируя тип, химический состав, дисперсность и содержание наполнителя можно в значительной степени влиять на те или иные эксплуатационные свойства полимеров.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния дисперсного наполнителя на электретные свойства полимера.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран полипропилен (ПП) марки 1315М. В качестве наполнителя использовался аэросил марки А-200.

Смешение полимера с наполнителями осуществляли на Brabender Mixer W 50 ЕНТ при 190 °С и времени смешения 5 мин. Приготовление пленок толщиной 0,5 мм осуществляли прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 190 ± 5 °С и времени выдержки под давлением 5

мин. Электретирование полимерных пленок осуществляли в коронном разряде с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пленкой и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием пленки выдерживались 10 минут в термошкафу при температуре 100 °С.

Хранение электретных образцов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре и влажности. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили ежедневно методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Время от поляризации пленки до первого измерения $U_{ЭРП}$ составило 1 час.

Термостимулированная релаксация потенциала поверхности (ТСРП) проводилась следующим образом: образец помещался под измеритель потенциала поверхности и нагревался с постоянной скоростью с помощью электрической печки. Регистрацию и визуализацию спектров ТСРП осуществляли на персональном компьютере. Сравнение кривых спада электретной разности потенциалов композиционных пленок представлены в относительных единицах.

$$U_{отн} = U_{ЭРП} / U_{ЭРП0},$$

где $U_{ЭРП0}$ – первоначальное значение электретной разности потенциалов образцов, кВ.

Время релаксации τ_p определялось как время, за которое заряд электрета уменьшается в e раз.

Результаты и их обсуждение

Для изготовления электретов часто применяют поляризацию полимеров в коронном разряде, достоинствами которой являются технологическая простота и довольно высокая скорость процесса [1].

Одной из характеристик, характеризующих электретное состояние диэлектриков, является электретная разность потенциалов. Она зависит от количества инжектированных носителей зарядов, проникающих внутрь материала во время электретирования полимеров в коронном разряде. Стабильность короноэлектрета во многом зависит от того, в какие энергетические ловушки попадает большая часть инжектированных носителей зарядов – в мелкие или в глубокие. Поверхностными ловушками могут служить химические активные примеси, специфические поверхностные дефекты, вызванные процессами окисления, адсорбированные молекулы. Возникновение объемных ловушек может быть связано также с наличием примесей, радикалов, дефектов мономерных единиц, нерегулярностей в цепях и несовершенств кристаллитов. Ловушками также могут служить граница раздела фаз и свободный объем полимера. Кривая зависимости $U_{эрт}$ короноэлектрета на основе полипропилена от времени хранения (рис. 1, кривая 1) показывает, что время релаксации, характеризующее период нахождения инжектированных носителей заряда в мелких ловушках, составляет ~ 20 суток.

Композиционные материалы обладают своими особенностями, влияющими на процессы формирования и релаксации электретного заряда. Так, при наполнении полимеров, как одним из возможных путей создания композиционных материалов, возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов. Это и граница раздела фаз, накопление носителей зарядов на которой обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла-Вагнера), и разрыхленный адсорбционный слой полимера, и перенапряженные участки макромолекул. Известно, что роль глубоких ловушек могут играть радикалы, образующиеся при деструкции макромолекул. При смешении наполнителей с полимерами, находящимися в вязкотекучем состоянии, возникают большие напряжения сдвига, которые неизбежно приводят к протеканию механохимических процессов в полимере. При этом макромолекулы разрываются с образованием радикалов.

Вышеописанное делает интересным изучение полимерных композиционных короноэлектретов на основе полипропилена и порошкообразного аэросила общей химической формулы SiO_2 .

Исследования показали, что присутствие наполнителя существенным образом влияет на проявление в полипропилене электретного эффекта: при увеличении содержания аэросила в композиции, значения потенциала поверхности увеличиваются (рис. 1, кривые 2, 3).

Наблюдаемые повышенные значения $U_{эрт}$ полипропиленовых композиций связаны с наличием вышеописанных энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов, характерных для полимерных композиций.

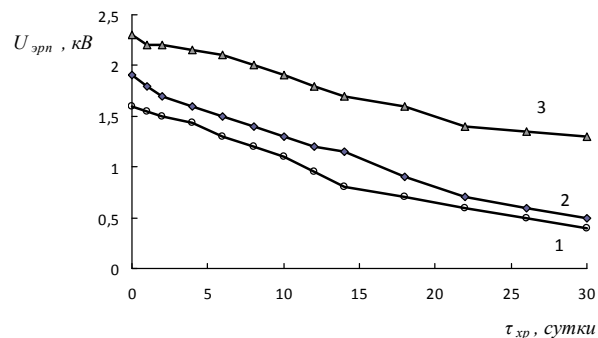


Рис. 1 – Зависимость электретной разности потенциалов от времени хранения полипропилена (1) и его композиций с 2 об.% (2), 6 об. % (3) аэросила

Видно, что наилучшими электретными свойствами обладают композиции полипропилена с 6% содержанием аэросила. Это довольно интересно, учитывая, что ранее было показано [9], что наибольшими временами релаксации электретного состояния, обусловленными малой величиной объемной проводимости, обладали композиции полипропилена с 2 % аэросила. Однако в настоящей работе применялся другой вид смесительного оборудования – Brabender. В работе [10] было установлено, что композиции, полученные на смесителе Brabender обладают лучшими электретными свойствами, чем композиции полученные на вальцах. Это связывали с тем, что у композиций, полученных на Brabender, количество кислородосодержащих групп почти в два раза меньше, чем у композиций, полученных путем смешения на вальцах [10]. Данный факт свидетельствует о том, что при применении Brabender, имеющим меньшие скорости сдвига, обеспечиваются «мягкие» условия смешения полипропилена с аэросилом и максимум на кривой «электретные свойства – состав», характерный для систем полимер – наполнитель [5, 8, 11], смещается в сторону более высоких концентраций дисперсного компонента.

Метод ТСРП для изучения характеристик электрета обладает некоторыми преимуществами перед другими методами термоактивационной спектроскопии, т.к. исследование проводится бесконтактным способом и таким образом исключается влияние верхнего электрода. Это особенно важно при исследовании электретированных образцов, т.к. имеется соответствие режиму, при котором эти материалы эксплуатируются.

Изучение композиций методом термостимулированной релаксации потенциалов показало, что термостабильность электретных свойств с увеличением в композиции содержания аэросила значительно возрастает (рис. 2).

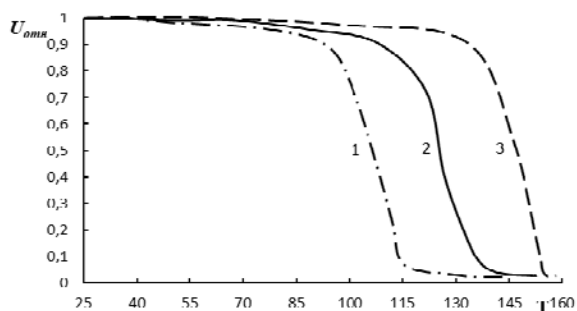


Рис. 2 – Зависимость поверхностного потенциала от температуры для коронозлектретов на основе полипропилена (1) и его композиций с 2 об.% (2), 6 об. % (3) аэросила

Наблюдаемое повышение термостабильности электретных свойств полипропилена при введении аэросила можно объяснить следующим образом. Введение твердых частиц в полимеры снижает способность полимеров к изменению конформации макромолекул и к их перемещению относительно друг друга. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Следовательно, гибкость макромолекул снижается, что способствует замедлению протекания в смесях релаксационных процессов, в т.ч. и электрических.

Вышесказанное приводит к тому, что введение аэросила в полипропилен обуславливает повышение термостабильности его электретных свойств на 20 – 40 °С.

Заключение

Таким образом, в данной работе было исследовано влияние дисперсного наполнителя – аэросила на электретные свойства полипропилена. Установлено, что с наполнением композиций полипропилена аэросилом, его электретные

свойства улучшаются, что объясняется появлением в системе новых энергетических ловушек, инжектированных носителем заряда. Введение аэросила в полипропилен ведет к повышению термостабильности его электретных свойств на 20-40°С.

Литература

1. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.
2. *Electrets* / Ed Sessler G. Berlin: Springer, 1987. 453 p.
3. Pinchuk L.S., Goldade V.A., Makarevich A.V., Kestelman V.N. *Electroactive polymer materials in biotechnology and medicine*, Scientific Israel-Technological Advantages. 2003. Nos. 1–2. Vol. 5. P. 170–201.
4. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. *Электретные материалы в машиностроении*. Инфотрибо, Гомель, 1998. 288 с.
5. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Влияние наполнителя на поляризуемость полярного полимера в коронном разряде // *Вестник Каз. технол. ун-та*, 2003. № 2. С. 374 – 378.
6. Mizutani T., Zhang C., Ishioka M. Space charge behavior in LDPE and its blend polymers. // *Proc. of 11th Int. Symp. on Electrets*. Melbourne, Australia. 2002. P. 147-150.
7. Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Электретные свойства смеси неполярных полимеров // *Вестник Каз. технол. ун-та*, 2005. № 1. С. 318 – 322.
8. Галиханов М.Ф. Влияние полимерного наполнителя на электретные свойства полиэтилена // *Материаловедение*. 2004. № 12. С. 47–50.
9. Фомичева Е.Е., Темнов Д.Э., Галиханов М.Ф. Релаксационные процессы в композитных пленках полипропилена. // *Вестник Каз. технол. ун-та*, 2010. № 10. С. 223–230.
10. Каримов И.А., Галиханов М.Ф. Влияние метода смещения на электретные свойства композиций полиэтилена с аэросилом // *Вестник Каз. технол. ун-та*, 2012. № 13. С. 173–176.
11. Галиханов М.Ф., Гольдаде В.А., Дебердеев Р.Я. Электретные свойства сополимера винилхлорида с винилацетатом и его композиций с тальком // *Высокомолекул. соед. Сер. А*, 2005. Т. 47. № 2. С. 264–269.

© И. А. Загидуллина – доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; И. А. Каримов – асп. той же кафедры; М. Ф. Галиханов – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, mgalikhanov@yandex.ru; Ю. А. Гороховатский – зав. каф. общей и экспериментальной физики Российского госуд. пед. ун-та им. А.И. Герцена; Д. Э. Темнов – доц. каф. общей и экспериментальной физики Российского госуд. пед. ун-та им. А.И. Герцена.