

Введение В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полимерным электретам – диэлектрикам, длительно сохраняющим электрическую поляризацию. Он обусловлен увеличением объемов их использования, как в традиционных областях – в акустических преобразователях, воздушных фильтрах и т.д. [1, 2], так и в новых – в голографии, в биотехнологии [3, 4]. Электреты на основе «базовых» полимеров не всегда могут в полной мере удовлетворить современные запросы потребителей по комплексу своих механических, деформационных, адгезионных и других свойств. Поэтому особое внимание оказывается изучению композиционных полимерных материалов для создания новых, эффективных электретов, в том числе с задаваемыми параметрами заряда [4–8]. Безусловно, электреты на основе полимерных композиций обладают рядом особенностей, которые нужно учитывать при их практическом применении. Изучение электретного эффекта в композиционных полимерных материалах актуально и своевременно. Из множества способов получения электретов наиболее простым, быстрым, технологически привлекательным является обработка диэлектриков в униполярном коронном разряде. При этом носители зарядов, образуемые в короне, инжектируются в объем диэлектриков и локализуются на энергетических ловушках, которые принято подразделять на поверхностные и объемные. Возникновение поверхностных ловушек в полимерах обусловлено присутствием на поверхности химически активных примесей, специфических дефектов, вызванных процессами окисления, адсорбированных молекул и другими причинами. Возникновение объемных ловушек может быть связано с наличием в объеме полимеров примесей, дефектов, мономерных единиц и нерегулярностей в полимерных цепях. Ловушками также могут служить границы раздела фаз и свободный объем полимера. По энергии активации процесса релаксации захваченного заряда ловушки подразделяют на мелкие и глубокие. Величина и стабильность заряда короноэлектретов зависит от многих факторов – от электропроводности композиции, от того, в какие ловушки попадет большая часть инжектированных носителей заряда. При использовании в качестве наполнителей полимеров электропроводящих частиц с одной стороны возрастает электропроводность, которая снижает электретные характеристики композиций. С другой стороны, электретные свойства композиций должны быть выше, так как при наполнении возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками инжектированных носителей заряда: граница раздела фаз, накопление носителей зарядов на которой обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла-Вагнера), разрыхленный адсорбционный слой полимера, перенапряженные участки макромолекул и т.п. Цель настоящей работы – проанализировать процессы накопления заряда в обработанных коронным разрядом полимерных композициях на основе полимера и электропроводящего наполнителя. Экспериментальная часть В качестве

объектов исследования были выбраны статистический сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида Ф-32Л марки «Н» (ОСТ 6-05-432-78) с молекулярной массой 5×10^5 и графит марки ГС-1 (ГОСТ 17022-81) с размером частиц 2,2 мкм и удельной поверхностью 0,2 м²/г. Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ и времени смешения 3 мин. Пластины толщиной 0,8–1,2 мм готовили прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре $170 \pm 5^\circ\text{C}$. Поляризацию полимерных пластинок осуществляли в поле отрицательного коронного разряда с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пластинками и электродом составляло 12 мм, напряжение поляризации – 35 кВ, время поляризации – 90 сек. Перед поляризацией пластины выдерживали в термошкафу 10 мин при 90 °С. Измерение электретной разности потенциалов УЭРП проводили с помощью вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82 через каждые 24 часа в течение 500 суток. Время от поляризации пластины до первого измерения электретной разности потенциалов составляло 1 час. Электреты хранили при комнатной температуре в незакороченном состоянии в бумажных конвертах. Результаты и их обсуждение

Фторированные полимеры широко применяются для создания электретов. Одним из таких полимеров является полярный статистический сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида, но в литературе встречаются лишь единичные работы, описывающие электреты на его основе [7, 9]. Высокая адгезия этого полимера к различным подложкам в сочетании с хорошими противокоррозионными характеристиками может сделать его незаменимым для создания электретных покрытий. Спад заряда короноэлектрета на основе исходного фторопласта при хранении выглядит следующим образом (рис. 1). Видно, что в период с 1 по 75 и с 250 по 425 сутки наблюдаются последовательные спад и восстановление значения электретной разности потенциалов. Это связано с экранированием заряда электрета молекулами воды, адсорбируемыми на поверхность из воздуха. В ходе эксперимента указанные периоды времени приходились на время года, когда влажность окружающей среды максимальна. При понижении влажности молекулы воды начинают десорбироваться с поверхности электрета и значения электретной разности потенциалов восстанавливаются. Учитывая полярную природу Ф-32Л значительность данных колебаний УЭРП довольно логично. Это подтверждает ранее выявленный характер влияния влажности окружающей среды на электретные свойства диэлектриков [10]. В то же время скорость релаксации заряда при повышенной влажности воздуха, несомненно, увеличивается. Это может быть связано с повышением поверхностной электропроводности полимеров и предпочтительной релаксацией гомозаряда в поверхностных и приповерхностных слоях [11].

Рис. 1 Зависимость электретной

разности потенциалов коронозэлектрета на основе Ф-32Л от времени хранения В работе [7] по результатам проведенной термостимулированной деполяризации (ТСД) было показано, что в Ф-32Л существуют и мелкие, и глубокие ловушки инжектированных носителей зарядов. Мелкие ловушки разрушаются при 50–55 °С (вблизи температуры стеклования сополимера). При этой температуре в основном преодолеваются затруднения во вращении дипольных групп, что ведет к исчезновению дипольно-групповой либо дипольно-сегментальной поляризации (полярность Ф-32Л обусловлена разным дипольным моментом связей С-Ф и С-Cl). Глубокие ловушки инжектированных носителей зарядов разрушаются при 100–105 °С (вблизи температуры текучести сополимера). При этой температуре разрушаются межмолекулярные связи, что обуславливает высвобождение инжектированного заряда. Высокий уровень электретных свойств сополимера обусловлено тем, что его электретирование в поле коронного разряда было произведено при температуре выше температуры стеклования, а температура хранения не превышает ее. В этом случае, как указывается в работе [12], сформировавшаяся в сополимере система упорядоченных диполей (дипольно-групповая либо дипольно-сегментальная поляризация) способствует удержанию инжектированных носителей заряда, а их электрическое поле, в свою очередь, препятствует разориентации диполей в процессе релаксации. Наполнение Ф-32Л могло бы придать материалу дополнительные специфические свойства (например, триботехнические), повысить твердость и удешевить его. Наполнение полимеров приводит к изменениям их надмолекулярной структуры, плотности упаковки. Наполнители оказывают значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц макромолекул и на спектр времен их релаксации [13]. Это, несомненно, оказывает влияние на проявление в полимерах электретного эффекта. Ввиду этих соображений предпринято изучение электретных свойств композиций Ф-32Л с графитом, применение которого одновременно повышает твердость композиций и придает определенные триботехнические свойства. Исследования показали, что введение графита оказывает существенное влияние на электретную разность потенциалов Ф-32Л. При этом общий ход зависимости электретной разности потенциалов электретов от содержания наполнителя (рис. 2) согласуется с ранее выявленным характером влияния различных наполнителей на электретные свойства полимеров [5, 7, 8]: с повышением количества наполнителя электретные характеристики композиций сначала немного увеличиваются, а затем снижаются. В основном наполнение сополимера графитом ведет к снижению УЭРП, что связано с увеличением электропроводности композиций, которая определяющим образом влияет на скорость спада заряда электретов. Действительно, композиция Ф-32Л с 10 об.% графита является электропроводящей и не электретируется в униполярном коронном разряде (рис. 2). Рис. 2 Зависимость электретной разности

потенциалов короноэлектретов на основе Ф-32Л, наполненных графитом, от содержания наполнителя j2. Срок хранения электретов – 50 суток. Однако малые концентрации графита во фторопласте (до 2 об. %) обуславливают небольшое повышение его УЭРП, которое связано с появлением в сополимере новых энергетических ловушек инжектированных носителей заряда, о которых уже упоминалось выше. Кроме того, повышение электретных свойств может быть обусловлено понижением гибкости макромолекул, адсорбированных на твердой поверхности дисперсного наполнителя и, как следствие, с затруднением вращения части дипольных групп, ведущего к релаксации гетерозаряда. Хотя из-за неразвитой поверхности дисперсного графита доля макромолекул с пониженной подвижностью в исследованных композициях довольно мала и повышение электретных свойств Ф-32Л не существенно. В работах [4, 7] в наполненных полимерах были обнаружены новые категории ловушек инжектированных носителей зарядов, нехарактерные для исходных полимеров. Их связали с релаксацией зарядов на межфазных границах, которая обусловлена разницей в проводимостях присутствующих в композите фаз (эффект Максвелла-Вагнера). Ф-32Л является типичным диэлектриком: его удельная объемная электрическая проводимость $g_v \gg 3,50 \times 10^{-13}$ См/м. Графит, напротив, относится к электропроводящим материалам ($g_v \gg 3,2 \times 10^8$ См/м). Однако, как уже указывалось, площадь границы раздела фаз сополимер-наполнитель мала и эффект Максвелла-Вагнера не является определяющим в проявлении исследуемыми композитами электретных свойств. Заключение Таким образом, короноэлектреты на основе статистического сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида обладают высокими значениями электретной разности потенциалов, что обусловлено взаимодействием дипольной поляризации и инжектированных носителей заряда. Введение графита в основном снижает электретные свойства композиций из-за роста их электрической проводимости. Небольшое их увеличение при введении 2 об.% графита связано с появлением новых ловушек инжектированных носителей зарядов на межфазной границе сополимер-наполнитель. Сочетание высоких электретных свойств с высокими триботехническими характеристиками композиций фторопласта 2 – 4 об.% графита позволяет надеяться на перспективность использования исследованных композиций, в частности, в качестве электретных покрытий или в узлах трения. Это позволит создавать изделия с повышенной эффективностью работы, в том числе в специфических областях применения.