

Введение В последнее время кроме традиционных областей применения электретов - диэлектриков, длительно сохраняющим электрическую поляризацию (в акустических преобразователях, воздушных фильтрах и т.д. [1, 2]), открываются новые сферы их использования (например, в голографии, в биотехнологии, в упаковочной промышленности [3-5]). Для создания электретов широко применяются фторированные полимеры. Однако зачастую электреты на основе «базовых» полимеров не всегда могут в полной мере удовлетворить современные запросы промышленности по комплексу своих механических, деформационных, электрических и даже электретных свойств. Поэтому большое внимание уделяется созданию и исследованию композиционных материалов для получения новых, эффективных электретов [4, 6-9]. Выяснилось, что полимерные композиционные электреты обладают особенностями, изучение которых весьма актуально и своевременно. Наиболее распространенным способом получения полимерных композитов является смешение полимеров с дисперсными наполнителями. При этом большую роль будет играть природа наполнителя. Так, при использовании электропроводящих частиц, с одной стороны, возрастает электропроводность композиций, которая снижает их электретные характеристики. С другой стороны, электретные свойства композиций должны возрастать, так как при наполнении возникают новые структурные элементы, выступающие в роли высокоэнергетических ловушек инжектированных носителей заряда (граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера, перенапряженные участки макромолекул и т.п. [4]). Цель настоящей работы - исследовать полимерные композиционные короноэлектреты на основе фторированного полимера и электропроводящего наполнителя.

Экспериментальная часть В качестве объектов исследования были выбраны статистический сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида (фторопласт Ф-32Л) марки «Н» (ОСТ 6-05-432-78) с молекулярной массой  $5 \times 10^5$  и пудра алюминиевая марки ПАП-1 со средним линейным размером частиц 25 мкм и удельной поверхностью 2,2 м<sup>2</sup>/г. Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при температуре  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  и времени смешения 3 мин. Пластинки толщиной 0,8 мм готовили прессованием по ГОСТ 12019-66 при  $170 \pm 5^\circ\text{C}$ . Поляризацию полимерных пластинок осуществляли в униполярном (отрицательном) коронном разряде с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Расстояние между пластинками и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации - 35 кВ, время поляризации - 90 сек. Перед поляризацией пластинки выдерживали в термошкафу 10 мин при 90 °С. Измерение электретной разности потенциалов УЭРП проводили ежедневно с помощью вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Электреты хранили при комнатной температуре в незакороченном состоянии в бумажных конвертах. Результаты и их обсуждение

Из многих способов создания электретов наиболее технологически привлекательным является обработка диэлектриков в униполярном коронном разряде, благодаря простоте и высокой скорости процесса. При этом носители зарядов, образуемые в короне, инжектируются в объем диэлектриков и локализуются на энергетических ловушках различной глубины, наличие которых обусловлено присутствием химически активных примесей, специфических дефектов, вызванных процессами окисления, границы раздела фаз, свободного объема полимера и т.п. 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. В литературе встречаются работы, описывающие электреты на основе статистического сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида [6, 10]. Отмечается, что значения его электретной разности потенциалов довольно высоки и стабильны - в течение 2 лет держатся на уровне 3,0 - 3,5 кВ. В работе [10] 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 C-F и C-Cl). Рассчитанная энергия активации процесса релаксации заряда, соответствующего этому пику, составляет ~0,46 эВ. 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. Величина энергии активации этого процесса довольно значительна - она составляет ~1,6 эВ, что и обуславливает стабильный и высокий по величине электретный заряд сополимера. Наполнение Ф-32Л дисперсными наполнителями придает материалу дополнительные специфические свойства (например, триботехнические), повышает твердость и удешевляет 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 [11]. Это, несомненно, оказывает влияние на проявление в полимерах электретного эффекта. Ввиду этих соображений предпринято изучение электретных свойств композиций Ф-32Л с алюминиевой пудрой, применение которой одновременно повышает твердость композиций и придает определенные оптические свойства. Исследования показали, что введение алюминиевой пудры оказывает влияние

на электретную разность потенциалов Ф-32Л. При этом общий ход зависимости электретной разности потенциалов электретов от содержания наполнителя (рис. 1) согласуется с ранее выявленным характером влияния различных наполнителей на электретные свойства полимеров [4, 7, 8]: с повышением количества наполнителя электретные характеристики композиций сначала немного увеличиваются, а затем снижаются. Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектретов на основе Ф-32Л, наполненных алюминиевой пудрой, от содержания наполнителя  $j_2$ . Срок хранения электретов - 50 суток. Малые концентрации алюминиевой пудры во фторопласте (до 4 об. %) обуславливают небольшое повышение его УЭРП - на 6-12 %, 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. 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). В дальнейшем наполнение сополимера алюминиевой пудрой ведет к небольшому снижению УЭРП, что связано с увеличением электропроводности композиций, которая определяющим образом влияет на скорость спада заряда электретов (рис. 1). 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 алюминиевой пудры в количестве 2 - 4 об.% улучшает электретные свойства композиций, что связано с появлением новых ловушек инжектированных носителей зарядов на межфазной границе сополимер-наполнитель. Введение алюминиевой пудры свыше 6 об. % несколько снижает электретные свойства фторопласта из-за роста электрической проводимости. Высокие электретные характеристики композиций фторопласта с 2 - 4 об.% алюминиевой пудры позволяет надеяться на перспективность использования исследованных композиций, в том числе в специфических областях применения.