

УДК 621.319.2:678

М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев

ИЗУЧЕНИЕ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ ФТОРОПЛАСТА С ГРАФИТОМ

Ключевые слова: фторопласт, графит, коронный разряд, электрет.

Изучено проявление электретного эффекта в композициях статистического сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида с графитом. Показано, что введение графита в количестве более 4 об.% снижает электретную разность потенциалов композиций из-за роста их электрической проводимости. Небольшое увеличение электретных свойств при введении 2 об.% графита связано с появлением новых уровней захвата носителей зарядов на межфазной границе сополимер–наполнитель.

Keywords: fluoropolymer, graphite, corona discharge, electret.

Electret effect in compositions of trifluorochloroethylene-vinylidene fluoride random copolymer and graphite has been studied. It was shown that addition of more than 4 vol.% graphite reduces electret potential difference of the compositions owing to growth of their electrical conductivity. Slight increase of composition electret performances when filled with 2 vol. % graphite occurs due to appearance of new trapping levels of charge carriers at copolymer/filler interphase boundary.

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 коронэлектретов 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 $5 \cdot 10^5$ 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 см^2 в виде квадрата. Расстояние между пластинками и электродом составляло 12 мм, напряжение поляризации – 35 кВ, время поляризации – 90 сек. Перед поляризацией пластинки выдерживали в термокафе 10 мин при 90°C .

Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ проводили с помощью вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82 через каждые 24 часа в течение 500 суток. Время от поляризации пластинки 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 $U_{ЭРП}$ 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].

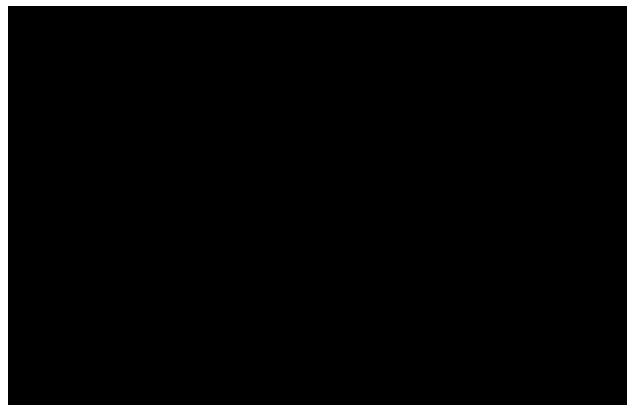


Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектрета на основе Ф-32Л от времени хранения

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 $50\text{--}55^\circ\text{C}$ (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). Глубокие ловушки инжектированных носителей зарядов разрушаются при $100\text{--}105^\circ\text{C}$ (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 $U_{ЭРП}$, 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).

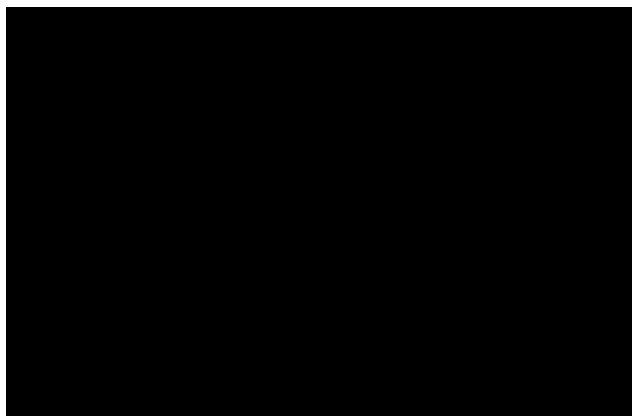


Рис. 2 - Зависимость электретной разности потенциалов коронозлектретов на основе Ф-32Л, наполненных графитом, от содержания наполнителя ϕ_2 . Срок хранения электретов – 50 суток

Однако малые концентрации графита во фторопласте (до 2 об. %) обуславливают небольшое повышение его $U_{ЭРП}$, 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 $\gamma_v \approx 3,50 \cdot 10^{-13}$ См/м. Графит, напротив, относится к электропроводящим материалам ($\gamma_v \approx 3,2 \cdot 10^8$ 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, коронозлектреты 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.

Литература

1. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. – 487 с.
2. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. – Boston–Dordrecht–London: Kluwer Acad. Publ., 2000. – 281 p.
3. Yovcheva T. Corona charging of synthetic polymer films. – New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. – 60 p.
4. Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Полимерные коронозлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения. // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 45–57.
5. Goldade V.A., Kravtsov A.G., Pinchuk L.S. et al. // Proceedings of International Conference on Advances in Processing, Testing and Application of Dielectric Materials. – 2001. – P. 76–79.
6. Вертячих И.М., Пинчук Л.С., Цветкова Е.А. // Высокомолек. соед. Б. – 1987. – Т. 29. – № 6. – С. 460–463.
7. Галиханов М.Ф., Гольдаде В.А., Еремеев Д.А. и др. // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2004. – Т. 10, № 2. – С. 259–266.
8. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2003. – № 2. – С. 374–378.
9. Бойцов В.Г., Рычков А.А. Релаксация заряда в двухслойных электретах. // Письма в Журнал технической физики. – 1980. – Т. 6. – Вып. 18. – С. 1139–1143.
10. Губкин А.Н. Электреты. – М.: Наука, 1978. – 83 с.

11. Шуваев В.П., Турышев Б.И., Романовская О.С. и др. // Высокомолек. соед. Сер А. – 1977. – Т. 19. – № 3. – С. 603-606.
12. Гороховатский Ю.А., Рычков Д.А., Чепурная Н.А. и др. // Материалы X Междунар. конф. «Физика диэлектриков». С.-П.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2004. – С. 283–285
13. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

© Р. Я. Дебердеев – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; М. Ф. Галиханов – д-р техн. наук, профессор той же кафедры, mgalikhanov@yandex.ru.