

М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КОРОНОЭЛЕКТРЕТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА, НАПОЛНЕННОГО АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРОЙ

Ключевые слова: фторопласт, алюминиевая пудра, коронный разряд, электрет.

Изучено проявление электретного эффекта в композициях статистического сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида с алюминиевой пудрой. Показано, что введение алюминиевой пудры в количестве не более 4 об.% повышает электретную разность потенциалов композиций из-за появления новых уровней захвата носителей зарядов на межфазной границе сополимер–наполнитель. Дальнейшее увеличение количества наполнителя несколько снижает электретные свойства фторопласта из-за роста электрической проводимости.

Keywords: fluoropolymer, aluminum powder, corona discharge, electret.

Electret effect in compositions of trifluorochloroethylene-vinylidene fluoride random copolymer and aluminum powder has been studied. Addition of up to 4 vol.% aluminum powder was shown to increase electret potential difference due to formation of new charge carrier traps at copolymer-filled interface. Further filler addition slightly decreases fluoropolymer electret properties owing to electric conductivity growth.

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 коронозлектреты 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 $5 \cdot 10^5$ и пудра алюминиевая марки ПАП-1 со средним линейным размером частиц 25 мкм и удельной поверхностью $2,2 \text{ м}^2/\text{г}$.

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 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^2 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°C .

Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ 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 С–F и С–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.

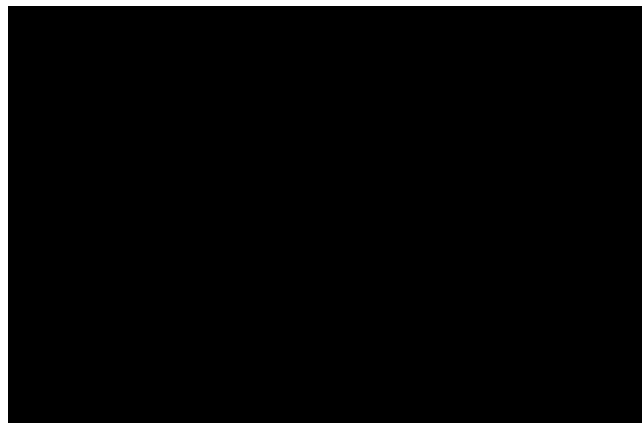


Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектретов на основе Ф-32Л, наполненных алюминиевой пудрой, от содержания наполнителя ϕ . Срок хранения электретов – 50 суток

Малые концентрации алюминиевой пудры во фторопласте (до 4 об. %) обуславливают небольшое повышение его $U_{ЭРП}$ – 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 $U_{ЭРП}$, 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.

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 короноэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 45–57.
5. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я. Бактериостатическая упаковка для мясных продуктов. // Пищевая промышленность. – 2006. – № 12. – С. 42–43.
6. Бойцов В.Г., Рычков А.А. Релаксация заряда в двухслойных электретах. // Письма в Журнал технической физики. – 1980. – Т. 6. – Вып. 18. – С. 1139–1143.
7. Гороховатский Ю.А., Тазенков Б.А., Анискина Л.Б., Чистякова О.В., Галиханов М.Ф., Гороховатский И.Ю., Бурда В.В. О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO₂ // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2009. – № 95. – С. 63–77.
8. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Влияние диоксида титана на электретные свойства полиэтилена высокого давления. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2003. – № 1. – С. 299–305.
9. Baur C., Dimaio J.R., McAllister E., Hossini R., Wagener E., Ballato J., Priya S., Ballato A., Smith Jr. D.W. Enhanced piezoelectric performance from carbon fluoropolymer nanocomposites // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112, Issue 12. – Article number 124104.
10. Галиханов М.Ф., Гольдаде В.А., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я., Кравцов А.Г. Короноэлектреты на основе композиций фторопласта с диоксидом титана. // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2004. – Т. 10. – № 2. – С. 259–266.
11. Лунатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

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