

СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (АЭРОСИЛ)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-10-02-01065-а
и в рамках выполнения госконтракта по ФЦП
«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»
от 22 марта 2010 г. № 02.740.11.0544

Проведено исследование влияния дисперсного наполнителя в виде частиц аэросила на стабильность электретного состояния полипропилена (ПП). Результаты показали значительное улучшение электретных свойств ПП. Причинами этого являются уменьшение доли аморфной фазы в композитных пленках и адсорбция молекул воды частицами наполнителя. Совокупность этих факторов приводит к уменьшению электропроводности полимерной пленки и, как следствие, к увеличению ее электретной стабильности. Значительное уменьшение электропроводности композитного материала по сравнению с исходным полимером доказано экспериментально при помощи метода термостимулированной поляризации.

Дальнейшее увеличение процентного содержания наполнителя приводит к некоторому уменьшению стабильности электретного состояния и увеличению электропроводности композитного материала. Показано, что для достижения максимальной стабильности электретного состояния достаточно добавления двух объемных процентов аэросила в полипропилен.

Ключевые слова: полипропилен, электрет, аэросил, диоксид кремния, композитный полимер, термостимулированная поляризация, изотермическая релаксация.

E. Temnov, E. Fomicheva

**THE DEPENDENCE OF THE ELECTRET STATE STABILITY OF THE
POLYPROPYLENE FILMS ON THE SHARE
OF THE DISPERSE FILLER (AEROSIL)**

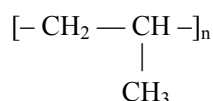
The investigation of the influence of the disperse filler — the Aerosil particles — on the electret state stability of polypropylene material was carried out. The results obtained show significant improvement of the polypropylene electret properties. This is caused by the decrease of the share of amorphous phase in composite films and by the adsorption of water molecules by the filler particles. The joint influence of these factors results in the decrease of the polymer film electroconductivity and consequently in the increase of its electret stability. By the use of the thermo stimulated polarization technique the significant decrease of electroconductivity of the composite material as compared to that of the initial polymer is proved experimentally.

The results also showed the decrease of electrets state stability and consequently the increase of the composite material electroconductivity with the further increase of the filler share. It is proved that in order to achieve the maximum electret state stability the share of two volume percent of aerosil is sufficient.

Keywords: polypropylene, aerosol, silicon dioxide, composite polymer, electret, thermostimulated polarization, isothermal relaxation.

Целью работы являлось исследование влияния аэросила в виде дисперсного наполнителя на электретные свойства полипропилена.

Полипропилен (ПП) — синтетический неполярный полимер, принадлежащий к классу полиолефинов. Химическая формула:



Полипропилен может быть получен в изо-, синдио- и атактической конфигурациях. В зависимости от молекулярного веса и содержания изотактической части свойства полипропилена могут изменяться в широких пределах [9]. Наибольшее промышленное значение имеет изотактический полипропилен. Свойства изотактического и синдиотактического полипропилена приведены в табл. 1 [13].

Механические свойства и плотность ПП зависят от степени его кристалличности. В процессе кристаллизации ПП возникают микроскопические кристаллические образования — сферолиты, размеры которых существенно влияют на ударную вязкость полимера, оптические свойства и проницаемость для различных веществ. В тонких пленках полипропилен практически прозрачен. Степень прозрачности изделий из ПП определяется прежде всего размером сферолитов, на которых происходит рассеяние света. ПП легко перерабатывается, хо-

рошо смешивается с красителями. Изделия из ПП выдерживают кипячение и могут стерилизоваться паром без какого-либо изменения их формы или механических свойств. Максимальная температура эксплуатации ПП — 120–140 °С. ПП подобно большинству синтетических полимеров является хорошим диэлектриком.

Таблица 1

Свойства изотактического и синдиотактического ПП

	Изотактический ПП	Синдиотактический ПП
Температура плавления, °С	165	155
Плотность кристаллической фазы, г/см ³	0,936	0,93
Плотность аморфной фазы, г/см ³	0,8515	0,8515
Плотность, г/см ³	0,91	0,90
Температура стеклования, °С	–15	–15

В табл. 2 приведены диэлектрические свойства полипропилена. Известно, что электропроводность ПП является ионной и сильно снижается при увеличении степени кристалличности и уменьшении влажности полимера [3, 11, 14]. Известно также, что низкомолекулярные примеси, в том числе кислород и вода, проникают только в аморфную фазу полимера [5, 11], причем молекулы воды являются катализаторами генерации свободных носителей заряда в полимерах [1].

Таблица 2

Диэлектрические свойства ПП

Свойства	После 4 суток выдержки при 20 °С, относительная влажность воздуха 40%
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	(5–10)·10 ^{–4}
Диэлектрическая проницаемость	2
Электрическая прочность, кВ/мм	60–80
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	10 ¹²
Поверхностное сопротивление, Ом	10 ¹¹

В качестве наполнителя для полипропилена в данной работе использовался аэросил. Аэросил (пирогенетический диоксид кремния) — аморфная фаза диоксида кремния SiO₂, имеющая вид сферических частиц коллоидных размеров (3–10 нм). Размер частиц пирогенетического диоксида кремния, определенный методами электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей, составляет 30–100 Å, а удельная поверхность, определенная по методу БЭТ, достигает 380 м²/г — максимального значения из всех порошкообразных наполнителей. Диоксид кремния является диэлектриком — удельное сопротивление $\rho = 10^{12}$ Ом·м (20°С) [6, 7].

При выполнении данной работы для получения образцов пленки использовался полипропилен марки 01030 «бален» (ГОСТ 26996-86) и аэросил А-175 (удельная поверхность 175 м²/г, средний размер частиц 12 нм).

Процесс получения композитных материалов включает в себя два этапа — смешение полимера с наполнителем, а затем приготовление пластинок композитного материала. Смешение исходного полимера с наполнителем осуществлялось при температуре 195±5 °С в течение 5 мин. Приготовление пластинок композитного материала осуществлялось методом прессования [2] по ГОСТ 12019-66. Параметры прессования приведены в табл. 3. Толщина пленок составила порядка 300 мкм, наполнитель добавлялся в количестве 0, 2, 3, 4 и 6 объемных процентов аэросила.

Таблица 3

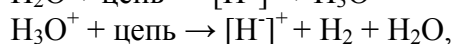
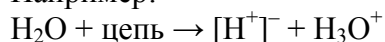
Технологическая карта получения композиционного материала

Технологический параметр	Значение параметра
Температура прессования, °С	195±5
Давление прессования, МПа	15
Время прогрева, мин	10
Время выдержки под давлением, мин	5
Время охлаждения, мин	3

На рис. 1. представлены результаты исследования стабильности электретоного состояния методом изотермической релаксации потенциала (ИТРП). Образцы заряжались в поле отрицательного коронного разряда при температуре 100 °С до значений поверхностного потенциала порядка 2 кВ. Затем снималась временная зависимость поверхностного потенциала при температуре поляризации образца. Из графиков видно, что введение аэросила в исходный полимер улучшает его электретоные свойства. Причем наибольшей электретоной стабильностью из имеющихся образцов обладает ПП, содержащий 2 об.% аэросила.

Полученные результаты можно объяснить с помощью полиэлектролитной модели [4], согласно которой носителями заряда в полимере являются отрицательно и положительно заряженные вакансии водорода в цепях полимера. Такие вакансии возникают, например, при взаимодействии молекул воды Н₂О и ее ионов Н₃О⁺ и ОН⁻ с атомами водорода, входящими в структурные группы цепей –СН₂–, –СН–, –СН₃–.

Например:



где $[\text{H}^-]^+$ — положительно заряженная вакансия гидридона, $[\text{H}^+]^-$ — отрицательно заряженная вакансия протона.

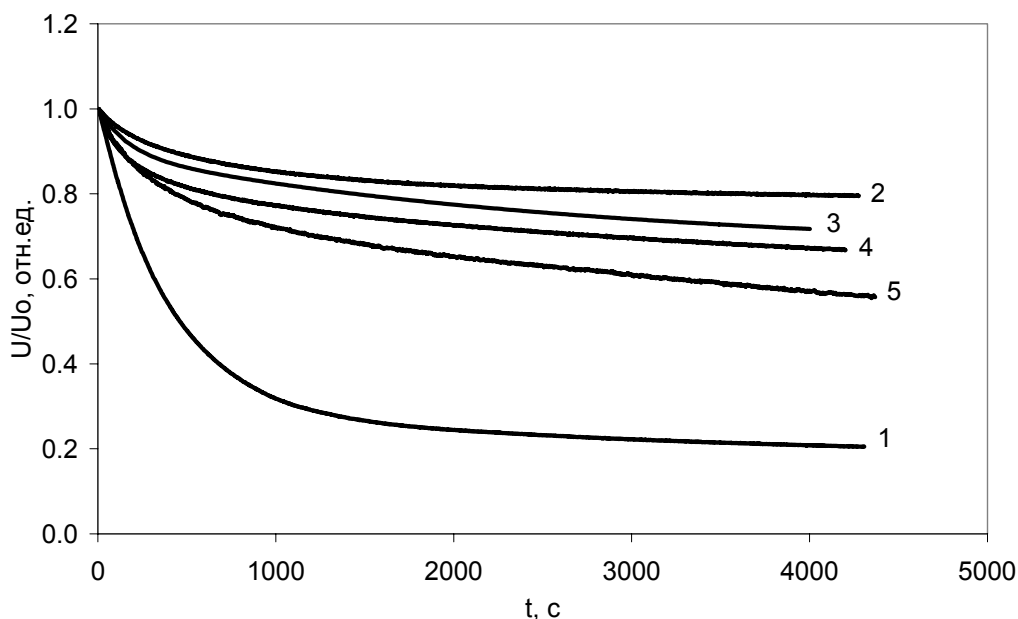


Рис. 1. Временная зависимость поверхностного потенциала для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда. $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 1 — ненаполненный ПП; 2 — ПП + 2% аэросила;
 3 — ПП + 3% аэросила; 4 — ПП + 4% аэросила;
 5 — ПП + 6% аэросила

В той же работе [4] установлено, что короткоживущие ионы гидроксония H_3O^+ не участвуют в переносе заряда и молекула воды выполняет роль катализатора в процессе генерации носителей заряда. То, что сорбция воды приводит к существенному увеличению удельной электропроводности полимеров, надёжно установлено в многочисленных работах [8, 10, 11, 12].

В работе [3] показано, что частицы аэросила в композитных материалах играют роль сорбента, локализуя воду уже при комнатных температурах. Таким образом, добавление аэросила в ПП должно приводить к значительному уменьшению его электропроводности. Для проверки данного предположения были проведены измерения методом термостимулированной поляризации (ТСП). Образец нагревался от 20 до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в приложенном электрическом поле величиной 500 В/мм . Затем (без выключения электрического поля) производилось охлаждение в том же температурном диапазоне с той же скоростью. Такие циклы «нагрев—охлаждение» проводились до тех пор, пока кривая нагревания данного цикла не совпадала с кривой нагревания предыдущего цикла. Результаты измерений показали, что введение аэросила уменьшает проводимость ПП (рис. 2). При увеличении процентного содержания наполнителя проводимость растёт, но по-прежнему остается значительно меньше проводимости исходного полимера.

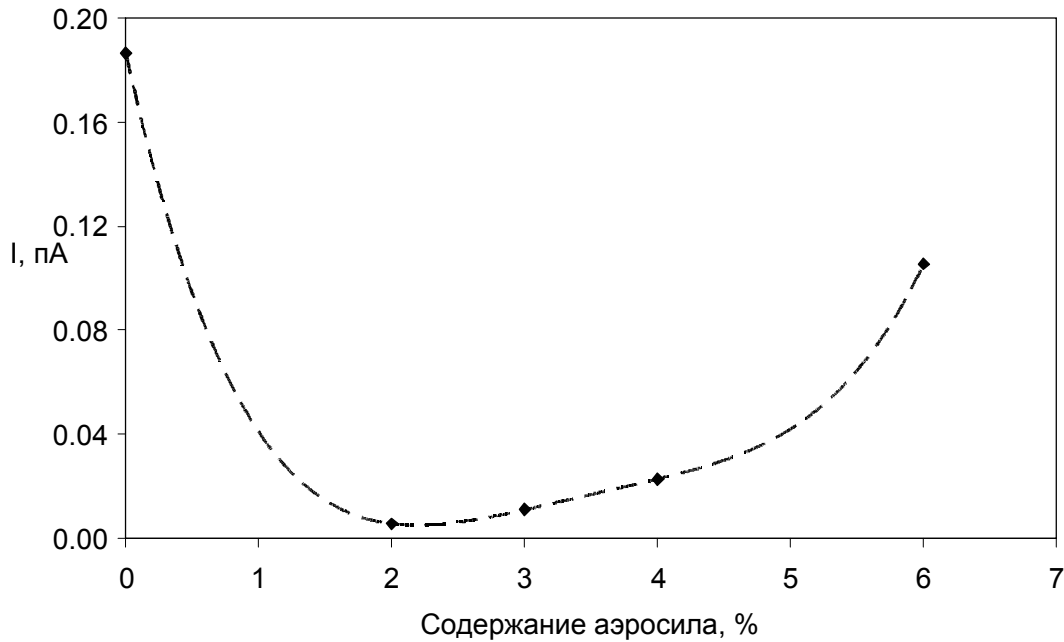


Рис. 2. Зависимость тока проводимости от процентного содержания наполнителя при температуре 100 °С

Увеличение электропроводности композитного материала при увеличении процентного содержания наполнителя можно объяснить, учитывая тот факт, что низкомолекулярные примеси проникают только в аморфную фазу полимера [5, 11], долю которой в композитных пленках можно рассчитать при помощи оптических методов.

Учитывая свойства аддитивности массы и объема применительно к кристаллической и аморфной фазам полимера, можно получить следующую формулу для расчета степени аморфности полимерной пленки:

$$\eta_{aV} = 1 - \eta_{kpV} = 1 - \frac{\rho - \rho_a}{\rho_{kp} - \rho_a}, \quad (1)$$

где η_{aV} — степень аморфности по объему; η_{kpV} — степень кристалличности по объему; ρ — плотность полимера в композитной пленке; ρ_a — плотность аморфной фазы полимера; ρ_{kp} — плотность кристаллической фазы полимера.

Плотность полипропилена вычислялась по формуле Лорентц — Лорентца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R_\mu \cdot \frac{\rho}{M}, \quad (2)$$

где n — показатель преломления полимера; R_μ — молярная рефракция; ρ — плотность полимера; M — молярная масса полимера.

В случае смеси двух компонентов формулу Лорентц — Лорентца преобразуют, учитывая свойство аддитивности рефракции. Для композитного образца полипропилена с аэросилом она принимает вид:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (1 - \gamma_v) R_{\mu \text{ПП}} \cdot \frac{\rho_{\text{ПП}}}{M_{\text{ПП}}} + \gamma_v R_{\mu \text{SiO}_2} \cdot \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}, \quad (3)$$

где n — показатель преломления композитного полимера; γ_v — мольная доля аэросила в полимере; $R_{\mu \text{ПП}}$ и $R_{\mu \text{SiO}_2}$ — молярные рефракции полипропилена и аэросила соответственно; $\rho_{\text{ПП}}$ — плотность полипропилена в композитном образце; ρ_{SiO_2} — плотность аэросила; $M_{\text{ПП}}$ и M_{SiO_2} — молярные массы полипропилена и аэросила соответственно.

Показатель преломления композитной пленки измерялся при помощи рефрактометра Аббе, мольная доля аэросила рассчитывалась исходя из его объемного содержания в полимере, остальные величины являются табличными — $\rho_{\text{кр}} = 0,9360 \text{ г/см}^3$; $\rho_a = 0,8515 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,202 \text{ г/см}^3$; $R_{\mu \text{ПП}} = 13,941 \text{ см}^3/\text{моль}$; $R_{\mu \text{SiO}_2} = 7,4488 \text{ см}^3/\text{моль}$; $M_{\text{ПП}} = 42,08 \text{ г/моль}$; $M_{\text{SiO}_2} = 60,08 \text{ г/моль}$.

Измеренные значения показателя преломления и рассчитанные по формулам (3) и (1) значения плотности и степени аморфности полипропилена приведены в табл. 4. Также для каждого образца была рассчитана объемная доля наполнителя в аморфной фазе γ_{aV} .

Таблица 4

Показатели преломления, плотности и степень аморфности исследуемых образцов; содержание аэросила в аморфной фазе ПП, %

Образец	γ_V	η_{aV}	γ_{aV}
ПП	0	47,44	0
ПП+2%	2	40,95	4,75
ПП+3%	3	39,41	7,28
ПП+4%	4	37,99	9,88
ПП+6%	6	34,91	15,46

Здесь γ_V — объемная доля аэросила в расчете на весь объем полимера; η_{aV} — степень аморфности полипропилена (по объему); γ_{aV} — объемная доля аэросила в аморфной фазе.

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что концентрация аэросила в аморфной фазе более чем в 2 раза превышает его концентрацию в расчете на весь объем полимера. Так как удельное сопротивление аэросила по порядку величины сравнимо с удельным сопротивлением ПП [6, 7, 9], то при достаточно большом процентном содержании SiO_2 проводимость образцов начинает определяться проводимостью наполнителя.

Таким образом, введение аэросила в полипропилен приводит к сорбции молекул воды на поверхности наполнителя и, как следствие, к уменьшению электропроводности полимера и увеличению его электретной стабильности. Тем не менее при определенной концентрации частиц наполнителя проводимость полипропилена начинает увеличиваться с одновременным ухудшением электретных свойств материала. Результаты работы позволяют сделать вывод

о существенном влиянии процессов равновесной проводимости на стабильность электретоного состояния полипропилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Tyczkowski M. Kryszewski J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polim. Sym. 1984. V. 38. P. 149.
2. Полимерные композиционные и конструкционные материалы для тары и упаковки: Метод. указания к лабораторным работам / Казан. гос. технол. ун-т. Сост.: М. Ф. Галиханов, Л.А. Бударина. Казань, 2002, 32 с.
3. *Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Бурда В. В., Галиханов М. Ф., Гороховатский И. Ю., Тазенков Б. А., Чистякова О. В.* О природе электретоного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO₂ // Изв. РГПУ. № 95. Научный журнал: Естественные и точные науки. 2009. С. 63–77.
4. *Гороховатский Ю. А., Анискина Л. Б., Викторovich А. С., Гороховатский И. Ю., Карулина Е. А., Тазенков Б. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В.* Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектролитов — волокнистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена // Известия РГПУ А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2009. № 11(79).
5. *Денисов Е. Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М.: Химия, 1990. 288 с.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. М.: Химия. 1981. 736 с.
7. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; Под ред. А. А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
8. *Манин В. Н., Громов А. Н., Григорьев В. П.* Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Л.: Химия, 1986. С. 107–114.
9. Полипропилен / Пер. со словацкого; Под ред. В. И. Пилиповского, И. К. Ярцева. Л.: Химия, 1967. 316 с.
10. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1977. С. 23–37.
11. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1986. С. 191–219 с.
12. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1970. С. 60–80.
13. *Уайт Дж. Л., Чой Д. Д.* Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Пер. с англ. яз.; Под ред. Е. С. Цобкалло. СПб.: Профессия, 2006. 256 с.
14. *Филатов И. С.* Диэлектрические свойства полимерных материалов в различных климатических условиях. Новосибирск: Наука, 1978. 132 с.

REFERENCES

1. J. Tyczkowski M. Kryszewski J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polim. Sym. 1984. V. 38, P. 149.
2. Polimernye kompozicionnye i konstrukcionnye materialy dlya tary i upakovki: Metod. ukazaniya k laboratornym rabotam / Kazan. gos. tehnol. un-t; Sost.: M. F. Galihanov, L. A. Budarina. Kazan', 2002. 32 s.
3. *Gorohovatskii Yu. A., Aniskina L. B., Burda V. V., Galihanov M. F., Gorohovatskii I. Yu., Tazekov B. A., Chistyakova O. V.* O prirode elektretnogo sostoyaniya v kompozitnyh plenkah polietilena vysokogo davleniya s nanodispersnymi napolnitelyami SiO₂ // Izv. RGPU. № 95. Nauchnyi jurnal: Est. i tochnye nauki. 2009. S. 63–77.
4. *Gorohovatskii Yu. A., Aniskina L. B., Viktorovich A. S., Gorohovatskii I. Yu., Karulina E. A., Tazekov B. A., Temnov D. E., Chistyakova O. V.* Proyavlenie spin-orbital'nogo vzaimodeist-

viya v kolebatel'nyh spektrah polielektrolitov – voloknistyh i plenochnyh elektretov na osnove polipropilena i polietilena // Izvestiya RGPU A. I. Gercena: Nauchnyi jurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2009. №11(79).

5. *Denisov E. T.* Okislenie i destrukciya karbocepnyh polimerov. M.: Himiya, 1990. 288 s.

6. Napolniteli dlya polimernyh kompozicionnyh materialov: Spravochnoe posobie / Pod red. G. S. Kaca i D. V. Milevski M.: Himiya. 1981. 736 s.

7. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svoistva, tehnologiya: ucheb. posobie / M. L. Kerber, V. M. Vinogradov, G. S. Golovkin i dr.; pod red. A. A. Berlina. SPb.: Professiya, 2008. 560 s.

8. *Manin V. N., Gromov A. N., Grigor'ev V. P.* Defektnost' i ekspluatsionnye svoistva polimernyh materialov. L.: Himiya, 1986. S. 107–114.

9. Polipropilen / Per. so slovackogo pod red. V. I. Pilipovskogo, I. K. Yarceva. L.: Himiya, 1967. 316 s.

10. Elektricheskie svoistva polimerov / Pod red. B. I. Sajina. 2-e izd., pererab. L.: Himiya, 1977. S. 23–37.

11. Elektricheskie svoistva polimerov / Pod red. B. I. Sajina. 3-e izd., pererab. L.: Himiya, 1986. S. 191.

12. Elektricheskie svoistva polimerov / Pod red. B. I. Sajina. L.: Himiya, 1970. S. 60–80.

13. *Uait Dj. L., Choi D. D.* Polietilen, polipropilen i drugie poliolefiny / Per. s angl. yaz. pod red. E. S. Cobkallo. SPb.: Professiya, 2006. 256 s.

14. *Filatov I. S.* Dielektricheskie svoistva polimernyh materialov v razlichnyh klimaticheskikh usloviyah. Novosibirsk: Nauka, 1978. 132 s.