
ФИЗИКА

*М. Ф. Галиханов, Ю. А. Гороховатский, А. А. Гулякова,
Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Работа выполнена при поддержке РФФИ
(грант 10-02-01065-а)

В последнее время большой интерес вызывает возможность регулирования различных механических и электрофизических свойств полимеров путем добавления в исходную полимерную матрицу дисперсных наполнителей. Одним из перспективных с практической точки зрения направлений в этой области является создание композитных полимеров с улучшенными электретными свойствами. Спектр применения таких полимеров может быть достаточно широк — от электромеханических преобразователей до активных упаковочных материалов. В настоящей работе исследовались пленки ударопрочного полистирола (УПС) и полипропилена (ПП) с различным процентным содержанием рутила и аэросила соответственно. Обнаружено, что внесение наполнителя в исходной полимер приводит к улучшению стабильности электретного состояния, причем зависимость времени релаксации электретного состояния от процентного содержания наполнителя носит немонотонный характер. Показано, что стабильность электретного состояния в исследуемых полимерах может быть обусловлена объемной проводимостью полимера.

Ключевые слова: электреты, полимерные композитные материалы, полистирол, полипропилен, электретное состояние.

*M. Galikhanov, Yu. Gorokhovatskiy, A. Gulyakova,
D. Temnov, E. Fomicheva*

THE INVESTIGATION OF ELECTRET STATE STABILITY IN COMPOSITE POLYMER FILMS WITH NANO-SIZED INCLUSIONS

The ability to control various mechanical and electrophysical properties of polymers by adding dispersed fillers in the initial polymeric matrix is becoming currently more and more popular. From practical standpoint, this formation of composite materials with improved stability of electret state is one of the most promising developments in this sphere. Such polymers have a wide spectrum of use — from electroacoustic transducers to active packaging materials. The present study is devoted to the investigation of high-impact polystyrene (HIPS) and polypropylene (PP) films with various contents of nano-sized inclusions of rutile and aerosil respectively. In conclusion, we can state that the modification of the polymer films via injection of nano-sized particles leads to increased stability of electret state; additionally, the dependence of relaxation time

of electret state on filler percentage has a nonmonotonic character. It was demonstrated that stability of electret state in the polymers under investigation may be due to the bulk conductivity of the polymer.

Key words: electrets, composite polymer films, polystyrene, polypropylene, electrets state.

Введение

Композитные полимерные материалы изучаются уже достаточно давно, и в литературе имеется достаточно много сведений об их механических, оптических и прочих свойствах. Однако исследованию электрофизических свойств полимерных пленок с твердыми дисперсными наполнителями уделяется мало внимания — практически не изучены механизмы процессов, протекающих в композитных полимерных пленках и отвечающих за релаксацию электретного состояния в них, нет четкого понимания механизмов проводимости данных материалов. При этом электреты на основе наполненных полимерных пленок достаточно широко производятся и используются в совершенно разных отраслях промышленности, начиная с активных упаковочных материалов для пищевых продуктов и заканчивая элементами электроакустических и электромеханических преобразователей [4–6; 14; 15].

Результаты и их обсуждение

В работе исследовались пленки УПС с 0, 2, 4 и 6%-ным содержанием рутила (TiO_2), а также пленки ПП с 0, 2, 3, 4 и 6%-ным содержанием аэросила (SiO_2). Поляризация образцов производилась в поле отрицательного или положительного коронного разряда до потенциала порядка 2 кВ. Изучение температурной и временной стабильности образцов проводилось с помощью методов термостимулированной и изотермической релаксации потенциала (ТСРП и ИТРП).

На рис. 1, 2 представлены результаты изотермической релаксации потенциала для образцов УПС и ПП. При увеличении процентного содержания наполнителя происходит существенное увеличение электретной стабильности образцов. Рассчитанное по экспериментальным данным время релаксации электретного состояния пленок ПП (табл. 1) показывает, что лучшей электретной стабильностью из исследуемых образцов обладают композитные пленки на основе ПП с 2%-ным содержанием аэросила.

Таблица 1

Время релаксации электретного состояния композитных пленок на основе ПП при температуре 90°C

Объемное содержание наполнителя, %	Время релаксации, с
0	1994
2	13 915
3	10 000
4	8281
6	6051

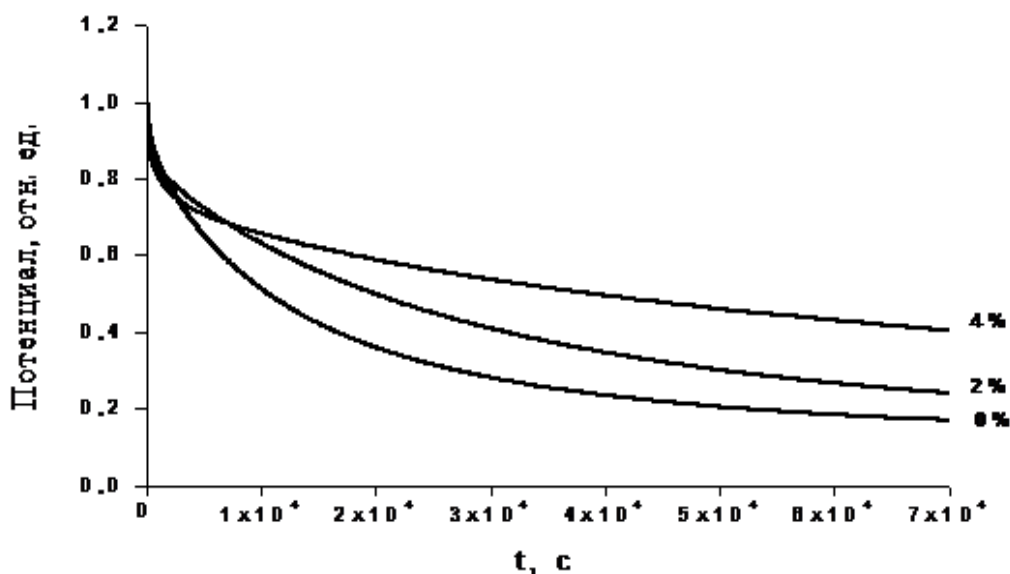


Рис. 1. Временная зависимость поверхностного потенциала для образцов УПС с различным содержанием рутила при температуре $T = 90^\circ\text{C}$, заряженных в поле положительного коронного разряда

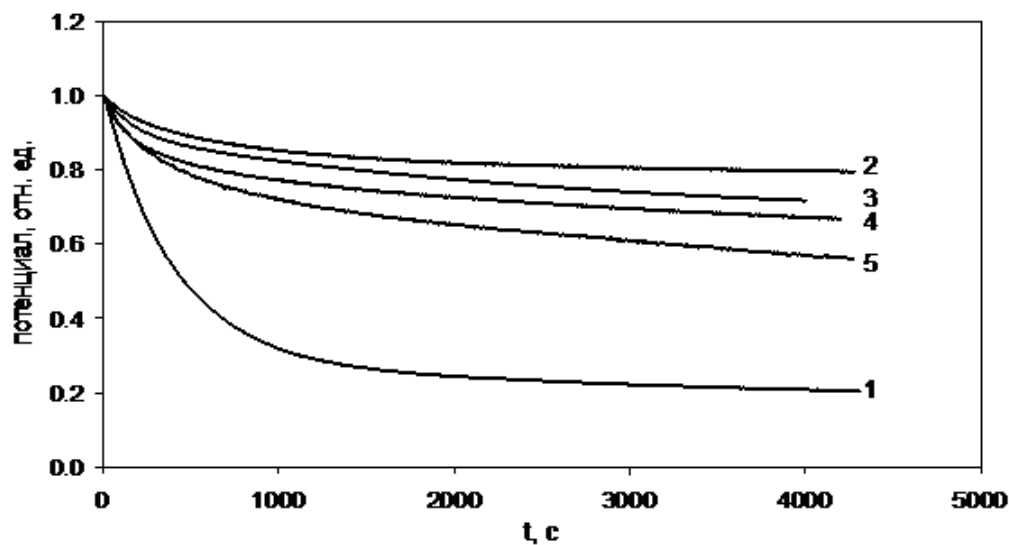


Рис. 2. Временная зависимость поверхностного потенциала для образцов ПП при $T = 100^\circ\text{C}$, заряженных в поле отрицательного коронного разряда:
 1 — ненаполненный ПП; 2 — ПП + 2% аэросила;
 3 — ПП + 3% аэросила; 4 — ПП + 4% аэросила; 5 — ПП + 6% аэросила

Наличие оптимальной с точки зрения электретной стабильности процентного содержания наполнителя в полимере подтверждается и для образцов полистирола (рис. 3, 4). С увеличением объемной концентрации наполнителя до 4% стабильность электретного состояния в образце УПС возрастает. Дальнейшее увеличение объемной концентрации рутила в образце до 6% приводит к уменьшению температурной стабильности.

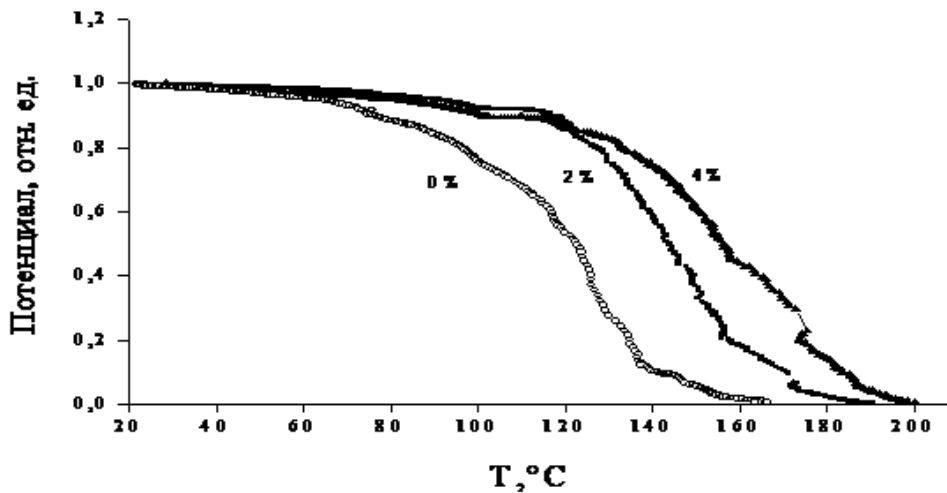


Рис. 3. Кривые ТСРП для образцов чистого УПС и с добавлением 2 и 4% рутила. Образцы заряжены в поле положительного коронного разряда, скорость нагрева $\beta = 0,1$ К/с

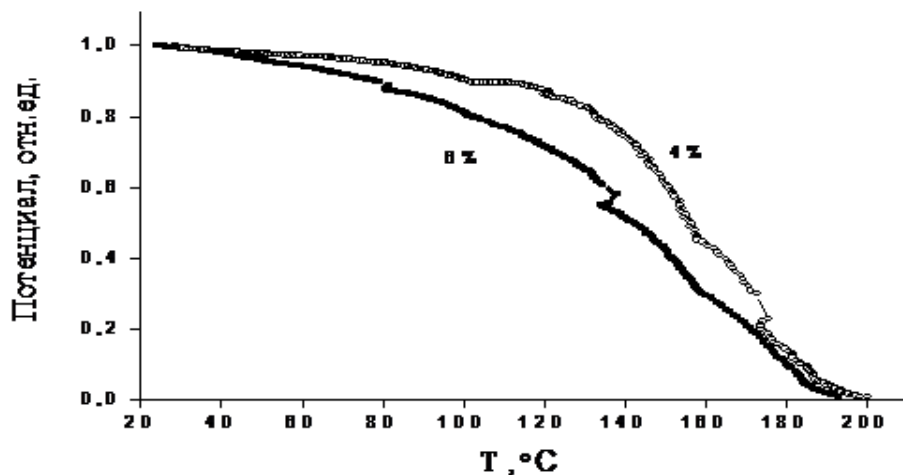


Рис. 4. Кривые ТСРП для образцов УПС с добавлением 4 и 6% рутила. Образцы заряжены в поле положительного коронного разряда, скорость нагрева $\beta = 0,1$ К/с

Оценка времени релаксации электретного состояния в пленках УПС с включениями рутила при комнатной температуре дает значение $\tau \approx 70$ дней и свидетельствует о том, что такие материалы можно использовать в качестве активной упаковки для продуктов питания.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о схожести механизмов, отвечающих за электретное состояние наполненных полимерных материалов, и позволяют сделать вывод, что внесение в исходную полимерную матрицу мелкодисперсного наполнителя приводит к улучшению электретных свойств полимерного материала.

Для выяснения механизма релаксации поверхностного заряда в исследуемых образцах были проведены исследования пространственного распределения заряда методом

модуляции интенсивности лазерного излучения (LIMM), разработанного для определения пространственного распределения поляризации или пространственного заряда в толще исследуемого диэлектрического образца [16; 17]. Образец УПС с добавлением 4 объемных % наполнителя предварительно электретировался в коронном разряде. На начальном этапе измерение проходило в исходном образце, который не подвергался прогреву. Затем исследуемый образец прогревался до температуры 80°C с постоянной скоростью 0,1 К/с в режиме разомкнутой цепи, после чего охлаждался до комнатной температуры (T_k) и проводилось повторное измерение распределения плотности заряда $\rho(z)$ по толщине образца. На последнем этапе образец прогревался до температуры 95°C и вновь после его охлаждения до T_k проводилось измерение $\rho(z)$ (рис. 5).

Видно, что прогрев образца в разомкнутом состоянии не меняет приэлектродный характер пространственного распределения заряда. Это означает, что в процессе нагревания захваченный в процессе поляризации заряд располагается в приповерхностной области, и высвобождения заряда из приповерхностных ловушек с последующим дрейфом в глубь образца не происходит. Наблюдаемое при этом уменьшение плотности заряда может происходить в этом случае за счет объемной проводимости образца.

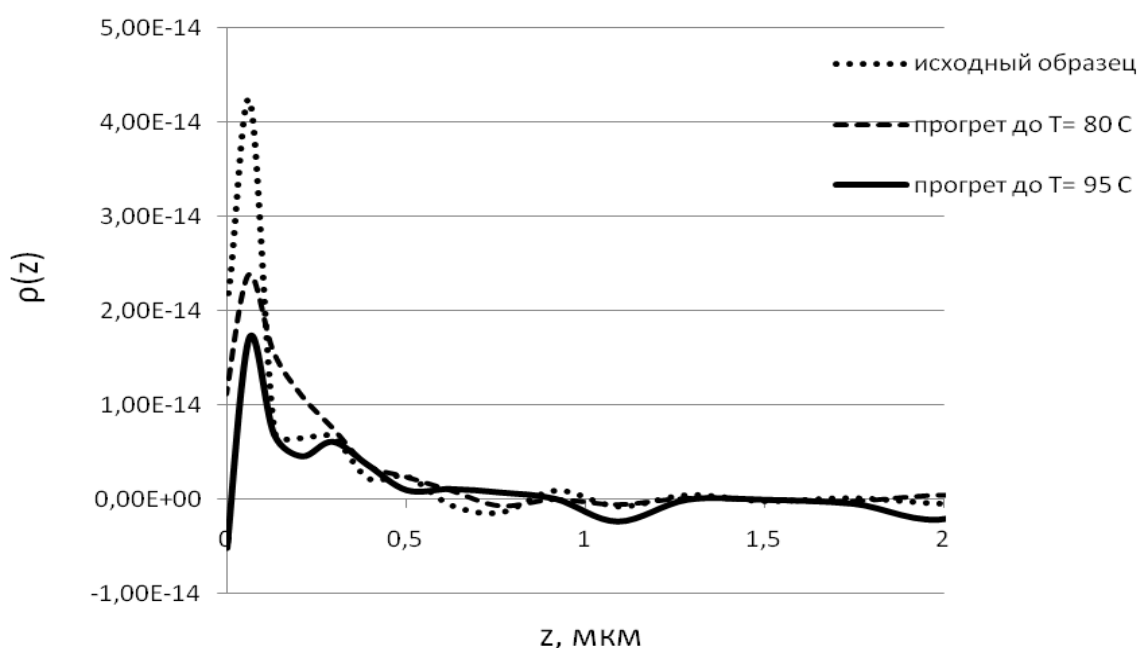


Рис. 5. Вид пространственного распределения заряда в образце УПС по толщине до и после прогрева

Для подтверждения этого предположения была измерена проводимость исходных и наполненных образцов. Электропроводность исследуемых материалов изучалась при помощи метода термостимулированной поляризации (ТСП). Образец нагревался от 20 до 150°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.

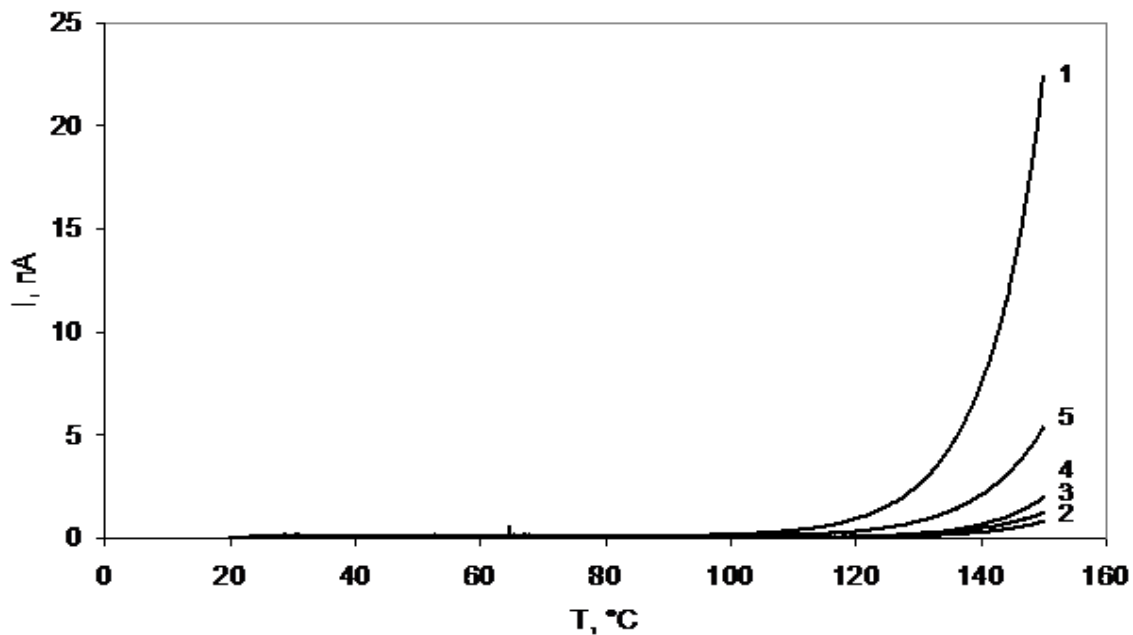


Рис. 6. Зависимость тока проводимости от температуры: 1 — ненаполненный ПП; 2 — ПП + 2% аэросила; 3 — ПП + 3% аэросила; 4 — ПП + 4% аэросила; 5 — ПП + 6% аэросила

Результаты измерений для ПП представлены на рис. 6. Они показали, что введение аэросила уменьшает проводимость полимера. При увеличении процентного содержания наполнителя проводимость растет, но по-прежнему остается значительно меньше проводимости исходного полимера. Полученные методом ТСП результаты позволили рассчитать удельную проводимость исследуемых образцов (табл. 2).

Таблица 2

Удельная проводимость исследуемых образцов ПП при температуре 140°C

Объемное содержание наполнителя, %	Удельная проводимость, $10^{-15} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$
0	192,5
2	7,5
3	12,2
4	16,9
6	53,7

Сопоставление значений времени релаксации и удельной проводимости ПП (рис. 7) позволяет подтвердить вывод, что релаксация электретоного состояния в исследуемых материалах происходит за счет объемной проводимости.

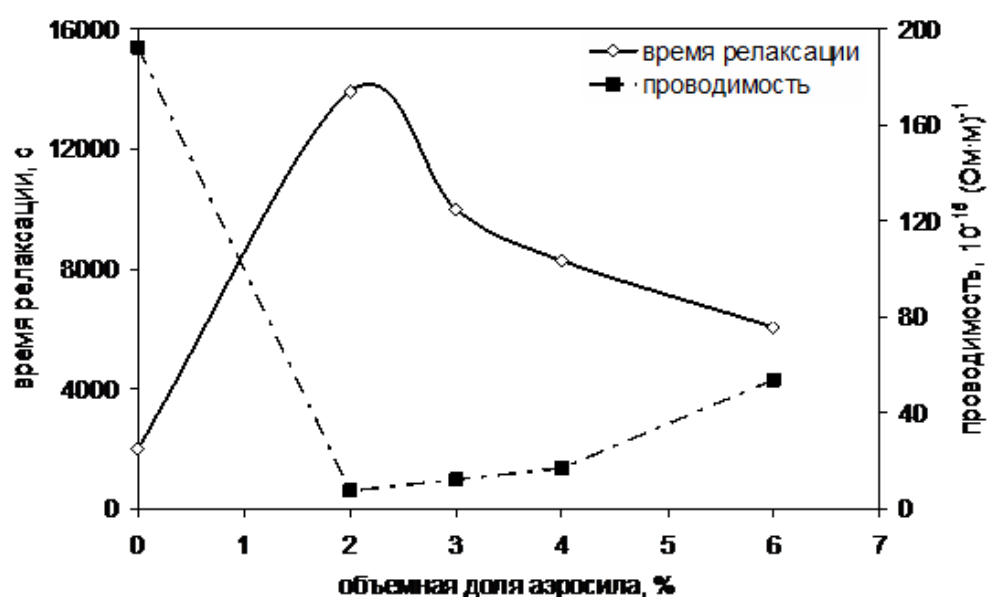


Рис. 7. Зависимость времени релаксации поверхностного потенциала и удельной проводимости образцов ПП от содержания наполнителя при температуре 90°C

Дополнительным подтверждением релаксации электретного состояния за счет объемной проводимости является симметричный характер спада поверхностного потенциала при поляризации образца в положительном и отрицательном коронном разряде (рис. 8).

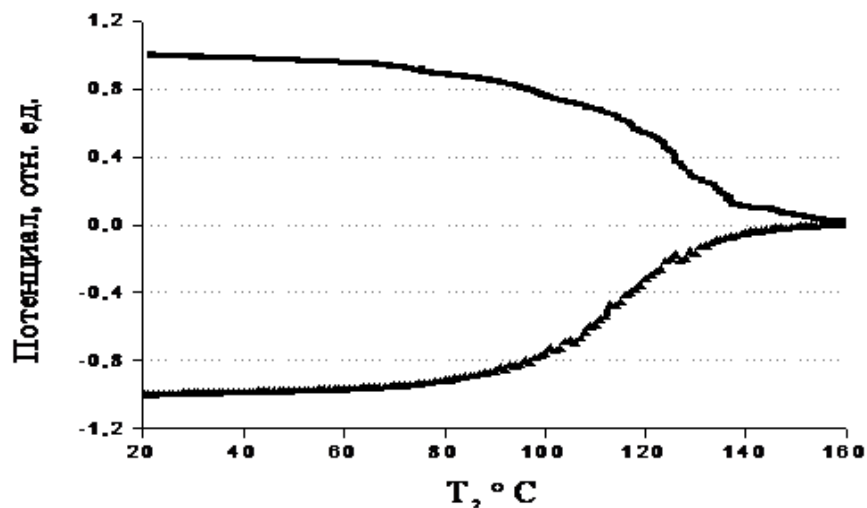


Рис. 8. Кривые ТСПП для образцов чистого УПС, заряженного в поле положительного и отрицательного коронного разряда, скорость нагрева $\beta = 0,1$ К/с

Проводимость диэлектрика может носить электронный или ионный характер. Существует несколько критериев, позволяющих различать эти типы проводимостей [13]. В последние годы развивается еще одна модель механизма проводимости в полимерных диэлектриках [9; 11], основанная на понятии «полиэлектролита». «Полиэлектролиты» — это молекулы полимера, обладающие заряженными звеньями. Мономерное звено может приобрести заряд после диссоциации, в результате которой образуется заряженное полимерное

звено и «противоион». Согласно этой концепции носителями заряда в полимере являются противоионы, тогда как заряженные звенья — неподвижны.

В работах [1; 7] экспериментально обоснована альтернативная модель полиэлектролита применительно к электретам на основе полимерных пленок ПП и полиэтилена, и полимерных волоконитов. В этой модели носителями заряда в полимере являются отрицательно и положительно заряженные вакансии водорода в цепях полимера. Такие вакансии возникают, например, при взаимодействии молекул воды H_2O и ее ионов H_3O^+ и OH^- с атомами водорода, входящими в структурные группы цепей $-CH_2-$, $-CH-$, $-CH_3-$.

Повышение стабильности электретного состояния в композитных полимерах в этом случае можно объяснить тем, что наполнитель модифицирует проводимость полимера. Благодаря адсорбции воды на наноразмерных включениях наполнителя объемная проводимость полимера уменьшается, за счет чего увеличивается стабильность электретного состояния. Сравнение ИК-спектров ненаполненного ПП и ПП с наноразмерными включениями аэросила показывает появление полосы 3681 см^{-1} в ПП при добавлении наполнителя (рис. 9). Полосы в данной области спектра относят к OH -колебаниям в $SiOH$ -группах [3; 10; 12; 18], которые образуются на поверхности частиц аэросила в присутствии молекул воды. Возникающие гидроксильные группы активно адсорбируют воду, вследствие чего вокруг частицы аэросила возникает оболочка, состоящая из гидроксильных групп и адсорбированной воды. Таким образом, добавление аэросила в ПП связывает воду, являющуюся катализатором процесса генерации носителей заряда, что и приводит к значительному уменьшению его электропроводности и увеличению стабильности поверхностного потенциала. Релаксация же электретного состояния в композиционных пленках при повышенных температурах происходит из-за дегидратации наполнителя (десорбции молекул воды) и появления в объеме образца «катализатора» объемной электропроводности [2; 8]. Можно предположить, что подобная модель может быть реализована в композитах как на основе УПС, так и на основе ПП.

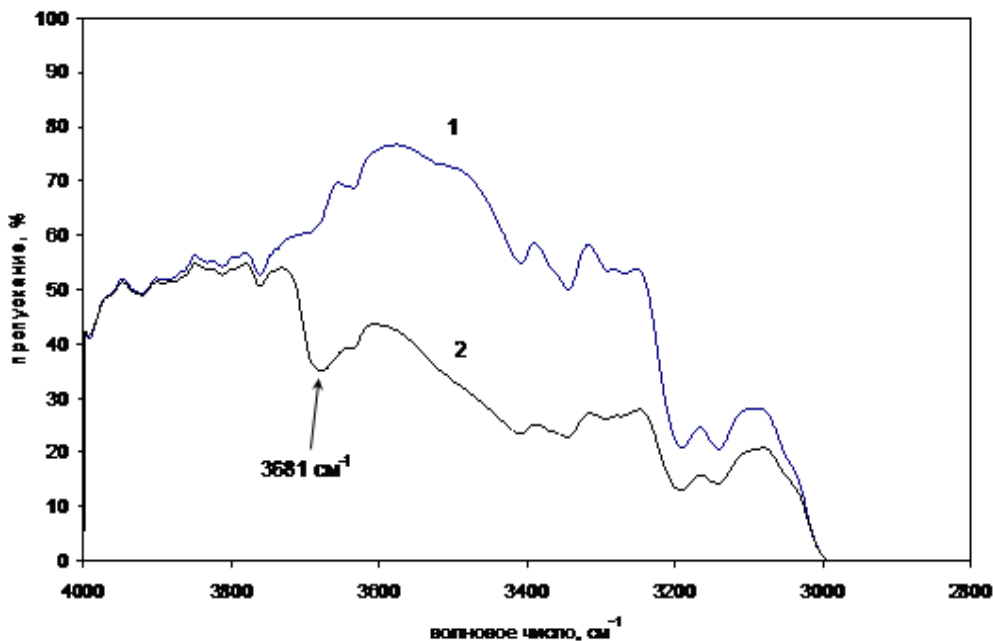


Рис. 9. ИК-спектры ненаполненного ПП (1) и полипропилена, содержащего 6 об. % аэросила (2)

Таким образом, установлено, что внесение наноразмерных включений диоксида титана (модификация рутил) в образцы полистирола и аэросила в ПП повышает температурную стабильность электретного состояния в данных материалах. Подобное поведение электретного состояния обусловлено электропроводностью полимеров, катализатором которой являются молекулы воды и/или гидроксил-ионы, содержащиеся в объеме полимера. Определена оптимальная объемная концентрация наполнителя в композитных пленках на основе УПС и ПП, при которой данные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве активной упаковки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анискина Л. Б., Викторovich А. С., Галиханов М. Ф., Темнов Д. Э.* Полиэлектrolитная модель волокнитов на основе полиэтилена и полипропилена // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2010. № 135. С. 24–36.
2. *Бордовский Г. А., Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю.* Особенности электретного состояния композитных полимерных пленок на основе полиэтилена высокого давления // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2009. Т. 79. № 11 (Январь) С. 26–34.
3. *Васильев В. В., Войцеховский А. В. и др.* Плазмохимическое осаждение пленок диоксида и нитрида кремния для пассивации поверхности КРТ // Прикладная физика. 2007. № 5. С. 62–66.
4. *Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Дебердеев Р. Я.* Активный упаковочный материал для яблок // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 12. С. 163–167.
5. *Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Дебердеев Р. Я., Крыницкая А. Ю.* Активная упаковка для хлебобулочных изделий // Хранение и переработка сельхозсырья. 2006. № 5. С. 59–63.
6. *Галиханов М. Ф., Борисова А. Н., Дебердеев Р. Я., Крыницкая А. Ю., Сотников В. А.* Активная упаковка для масла // Пищевая промышленность. 2005. № 7. С. 18–19.
7. *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, 2009. № 11 (79). С. 47–61.
8. *Гороховатский Ю. А., Гороховатский И. Ю., Гулякова А. А., Бурда В. В.* Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках ПЭВД с наноразмерными включениями аэросила // Физика диэлектриков (Диэлектрики – 2008): Материалы XI Международной конференции, Санкт-Петербург, 3–7 июня 2008 г. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008. Т. 2. С. 347–349.
9. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
10. *Каток К. В., Янишпольский В. В., Тертых В. А., Оранская Е. И.* Наночастицы золота в поверхностном слое кремнеземных матриц // Наноструктурное материаловедение, 2008. № 1. С. 20–26.
11. *Семичиков Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. 2-е изд. М.: Академия, 2005. 368 с.
12. *Шека Е. Ф., Маркичев И. В., Натканец И., Хаврюченко В. Д.* Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1996. Т. 27. Вып. 2. С. 423–560.
13. *Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина.* 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1977. 192 с.
14. *Clara D. Craver and Charles E. Carraher, Jr.* Applied Polymer Science 21st Century. Elsevier, 2000. P. 94.
15. *Karian H. G.* Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Marcel Dekker, 2003.
16. *Mellinger A.* Unbiased iterative reconstruction of polarization and space-charge profiles from thermal-wave experiments // Meas. Sci. Technol. 2004. V. 15. P. 1347–1353.

17. *Sessler G. M.* Distribution and transport of charge in polymers // *Electrets*/third edition. 1999. Vol. 2. Laplacian Press. California. P. 41–71.
 18. *Silverstein R. M., Webster F. X.* Spectrometric Identification of Organic Compounds. 1997. C. 119.

REFERENCES

1. *Aniskina L. B., Viktorovich A. S., Galihanov M. F., Temnov D. Je.* Polijeletrolitnaja model' voloknitov na osnove polijetilena i polipropilena // *Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal.* SPb., 2010. № 135. S. 24–36.
2. *Bordovskij G. A., Gorohovatskij Ju. A., Gorohovatskij I. Ju.* Osobennosti jelektretnego sostojanija kompozitnyh polimernyh plenok na osnove polijetilena vysokogo davlenija // *Izvestija RGPU im. A. I. Gercena.* 2009. T. 79. № 11 (Janvar') S. 26–34.
3. *Vasil'ev V. V., Vojcehovskij A. V. i dr.* Plazmohimicheskoe osazhdenie plenok dioksida i nitrida kremnija dlja passivacii poverhnosti KRT // *Prikladnaja fizika.* 2007. № 5. S. 62–66.
4. *Galihanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. JA.* Aktivnyj upakovocnyj material dlja jablok // *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta.* 2004. № 12. S. 163–167.
5. *Galihanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. JA., Krynickaja A. JU.* Aktivnaja upakovka dlja hlebulochnyh izdelij // *Hranenie i pererabotka sel'hozsyr'ja.* 2006. № 5. S. 59–63.
6. *Galihanov M. F., Borisova A. N., Deberdeev R. JA., Krynickaja A. JU., Sotnikov V. A.* Aktivnaja upakovka dlja masla // *Piwevaja promyshlennost'.* 2005. № 7. S. 18–19.
7. *Gorohovatskij Ju. A., Aniskina L. B., Viktorovich A. S., Gorohovatskij I. Ju., Karulina E. A., Tazenkov B. A., Temnov D. JE., CHistjakova O. V.* Projavlenie spin-orbital'nogo vzaimodejstvija v kolebatel'nyh spektrah polijeletrolitov — voloknistyh i plenocnyh jelektretov na osnove polipropilena i polijetilena // *Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. Estestvennye i tochnye nauki.* 2009. № 11(79). S. 47–61.
8. *Gorohovatskij Ju. A., Gorohovatskij I. Ju., Guljakova A. A., Burda V. V.* Issledovanie stabil'nosti jelektretnego sostojanija v kompozitnyh plenkah PJEVD s nanorazmernymi vkljuchenijami ajerosila // *Fizika dijelektrikov (Dijelektriki – 2008): Materialy XI Mezhdunarodnoj konferencii, Sankt-Peterburg, 3–7 ijunja 2008 g.* SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gercena, 2008. T. 2. S. 347–349.
9. *Grosberg A. JU., Hohlov A. R.* Statisticheskaja fizika makromolekul. M.: Nauka, 1989. 344 s.
10. *Katok K. V., Janishpol'skij V. V., Tertyh V. A., Oranskaja E. I.* Nanochasticy zolota v poverhnostnom sloe kremnezemnyh matric // *Nanostrukturnoe materialovedenie.* 2008. № 1. S. 20–26.
11. *Semichikov Ju. D.* Vysokomolekuljarnye soedinenija: Uchebnik dlja vuzov. 2-e izd., M.: Akademija, 2005. 368 s.
12. *Sheka E. F., Markichev I. V., Natkanec I., Havrjuchenko V. D.* Tehnologicheskij polimorfizm dispersnyh amorfnyh kremnezemov: neuprugoe rassejanie nejtronov na kolebljuvihsja atomah i komp'juternoe modelirovanie // *Fizika jelementarnyh chastic i atomnogo jadra,* 1996. T. 27. Vyp. 2. S. 423–560.
13. *Jelektricheskie svojstva polimerov / Pod red. B. I. Sazhina.* 2-e izd., pererab. L.: Himija, 1977. 192 s.
14. *Clara D. Craver and Charles E. Carraher.* Jr. *Applied Polymer Science 21st Century.* Elsevier, 2000. P. 94.
15. *Karian H. G.* Handbook of polypropylene and polypropylene composites. Marcel Dekker, 2003.
16. *Mellinger A.* Unbiased iterative reconstruction of polarization and space-charge profiles from thermal-wave experiments // *Meas. Sci. Technol.* 2004. V. 15. P. 1347–1353.
17. *Sessler G. M.* Distribution and transport of charge in polymers // *Electrets*/third edition. 1999. Vol. 2 Laplacian Press. California. P. 41–71.
18. *Silverstein R. M., Webster F. X.* Spectrometric Identification of Organic Compounds. 1997. C. 119.