

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

[Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-02-90051-Бел-а]

Проведены исследования электретных свойств композитных полимерных материалов на основе полипропилена методами термостимулированной и изотермической релаксации потенциала. Отмечено улучшение свойств исходного полимера при добавлении в качестве наполнителя алюминиевой пудры. Определены параметры электрически активных дефектов. Отмечено, что наилучшими электретными свойствами обладает полипропилен с 2%-ным объемным содержанием алюминиевой пудры.

Ключевые слова: полипропилен, электреты, оксид алюминия.

D. Temnov, E. Fomicheva

ELECTRET PROPERTIES OF POLYPROPYLENE WITH DISPERSE FILLER ON THE BASIS OF ALUMINIUM

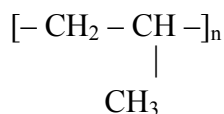
Electrets properties of composite polymeric materials on the basis of polypropylene have been investigated by thermostimulated and isothermic methods. It is shown that the addition of aluminium powder in pure polymer improves electrets properties. The parameters of electrically active defects are defined.

Keywords: polypropylene, electrets, aluminum oxide.

Электреты на основе полимерных материалов за последние десятилетия нашли широкое применение в различных областях человеческой деятельности, таких как производство упаковок для пищевых товаров, автомобилестроение, медицина, акустические устройства и т. д. Однако часто для практического применения требуются полимеры, обладающие определенным сочетанием свойств. Достаточно большой интерес представляет собой способ получения таких материалов путем введения в исходную полимерную матрицу различных дисперсных наполнителей.

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

Химическая формула:



Полипропилен получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов, например, катализаторов Циглера—Натта. Он может быть получен в изо-, синдио- и атактической конфигурации. В зависимости от молекулярного веса и содержания изотактической части свойства полипропилена могут изменяться в широких пределах [2, с. 95]. Наибольшее промышленное значение имеет изотактический полипропилен. Свойства изотактического и синдиотактического полипропилена приведены в табл. 1 [6, с. 30].

Таблица 1

Свойства изотактического и синдиотактического ПП

Свойства	Изотактический ПП	Синдиотактический ПП
T _{пл} , °С	165	155
Плотность кристаллов, г/см ³	0,936	0,93
Эксп. плотность, г/см ³	0,91	0,90
Показатель преломления	1,503	1,488
T _г , °С	-15	-15

Механические свойства 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. ПП, подобно большинству синтетических полимеров, является хорошим диэлектриком. Благодаря ничтожному водопоглощению его электроизоляционные свойства практически не изменяются даже после длительной выдержки в воде [2, с. 108]. В табл. 2 приведены диэлектрические свойства полипропилена.

Таблица 2

Диэлектрические свойства ПП

Свойства	После четырех суток выдержки при t = 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·см	10 ¹⁴
Поверхностное сопротивление, Ом	10 ¹¹

Полипропилен – пластический материал, отличающийся высокой прочностью при ударе и многократном изгибе, износостойкостью, высокой химической стойкостью, низкой паро- и газопроницаемостью. В тонких пленках практически прозрачен. Степень прозрачности изделий из ПП определяется прежде всего размером сферолитов, на которых происходит рассеяние света. ПП легко перерабатывается, хорошо 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.

Композиционными называются материалы, образованные объемным сочетанием двух или большего числа химически разнородных компонентов с четкой границей между ними. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) — это композиции, в которых в качестве связующего выступает полимерное вещество. ПКМ являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение в различных областях дает значительный экономический эффект. ПКМ обычно классифицируют по агрегатному состоянию и геометрической форме наполнителя [1].

Свойства наполненных полимерных композиций во многом определяются степенью дисперсности наполнителя, взаимодействием на поверхности раздела фаз и т. д. Как правило, чем выше степень дисперсности и сильнее межмолекулярное взаимодействие на поверхности контакта, тем эффективнее воздействие наполнителя на свойства полимера [5].

Существенные структурные изменения в полимере возникают лишь тогда, когда вводимые твердые частицы достаточно сильно взаимодействуют с ним. Хорошее смачивание наполнителя полимером является обязательным условием. Твердый тонкодисперсный наполнитель часто играет роль адсорбента, на поверхности которого адсорбируются молекулы полимера. При этом образуются высокоориентированные адсорбционные слои, способствующие повышению механической прочности полимерного материала. В ряде случаев при взаимодействии полимера и наполнителя образуются химические соединения.

В композитных материалах, результаты исследования которых приведены в данной работе, в качестве наполнителя использовалась алюминиевая пудра. Частицы алюминия в пудре имеют пластинчатую форму и покрыты тонкой оксидной пленкой. Пудра представляет собой продукт серебристо-серого цвета, не содержащий видимых невооруженным глазом инородных примесей.

Оксид алюминия (Al_2O_3) является хорошим электретом и широко применяется в качестве высокотемпературного электроизоляционного материала. Основные физические свойства Al_2O_3 приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физические свойства Al_2O_3

Т _{пл.} , °С	2044
Плотность, г/см ³	3,99
Температурный коэффициент линейного расширения ($300 \leq T \leq 1200$ К), К ⁻¹	$(7,2-8,6) \cdot 10^{-6}$
Показатель преломления для обыкновенного луча	1,765
Показатель преломления для необыкновенного луча	1,759

Были проведены исследования пленок полипропилена без наполнителя и с содержанием 2 и 4 об.% алюминиевой пудры. Толщина образцов — около

200 мкм. Наполнитель представляет собой частицы пластинчатой формы, линейный размер которых составляет около 30 мкм. Его основные свойства приведены в табл. 4 [1].

Таблица 4

Основные свойства наполнителя

d , мкм	0,01–1
ρ , г/см ³	3,9–4,0
$S_{уд}$, м ² /г	150
E , МПа	10–36·10 ⁴
C_p , Дж/г·К	0,70–0,88
K , Вт/м·К	29–40

Здесь: d — средний диаметр частиц; ρ — плотность; $S_{уд}$ — удельная поверхность; E — модуль упругости при растяжении; C_p — удельная теплоемкость; K — коэффициент теплопроводности.

Исследования проводились методами термостимулированной и изотермической релаксации поверхностного потенциала (ТСРП и ИТРП).

Метод термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП) обладает некоторыми преимуществами перед другими методами термоактивационной спектроскопии, так как исследование ТСРП проводится бесконтактным способом и таким образом исключается влияние верхнего электрода, что особенно важно при исследовании электретных пленок, поскольку это соответствует режиму, в котором эти пленки эксплуатируются.

Как уже отмечалось выше, термическая стимуляция релаксационных процессов позволяет разделить их во времени и оценить вклад каждого процесса в релаксацию поверхностного потенциала. Метод изотермической релаксации потенциала (ИТРП) позволяет более детально изучить конкретный релаксационный процесс, протекающий при определенной температуре.

На рис. 1 изображена схема установки для исследования термостимулированной и изотермической релаксации потенциала.

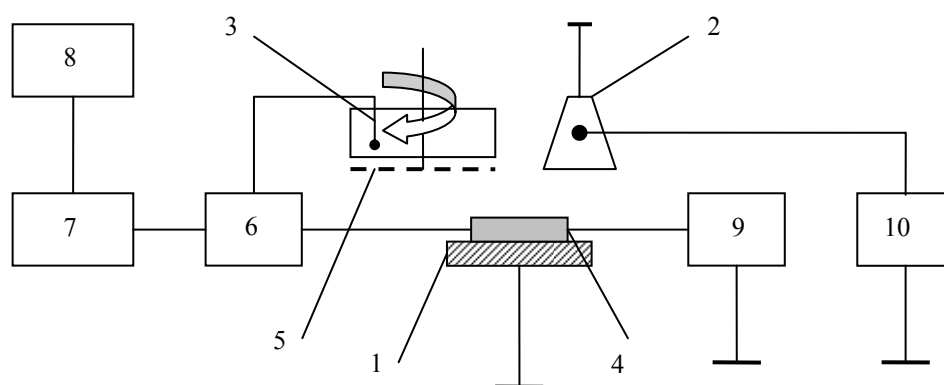


Рис. 1. Установка для измерения ТСРП и ИТРП: 1 — держатель образца; 2 — коротрон; 3 — бесконтактный измеритель потенциала; 4 — электрическая печь; 5 — вращающийся диск с отверстиями; 6 — цифровой вольтметр; 7 — аналогово-цифровой преобразователь; 8 — РС; 9 — источник напряжения для нагрева печи; 10 — источник постоянного напряжения

Образец жестко закрепляется на столике 1, который может свободно перемещаться между коротроном 2 и бесконтактным измерителем потенциала 3. Образец заряжается в поле коронного разряда, помещается под бесконтактный измеритель потенциала и при необходимости нагревается с помощью электрической печи 4. Температура печи контролируется термопарой хромель-копель.

Величина поверхностного потенциала измеряется динамическим электрометром, описанным в работе [3]. При измерении потенциала диск с отверстиями 5 вращается в плоскости, параллельной исследуемому образцу. Сигнал с измерителя потенциала и значения температуры печи поступают на цифровой вольтметр 6. Данные с вольтметра через аналогово-цифровой преобразователь 7 поступают в РС 8, где они записываются в текстовый файл, а также выводятся на экран монитора.

Линейный нагрев образца при исследовании ТСРП контролируется при помощи изменения напряжения, подаваемого на печь. На экран компьютера выводится информация об изменении температуры с течением времени, которая позволяет судить о постоянстве скорости нагревания и при необходимости менять ее с помощью источника напряжения 9.

Образцы предварительно заряжались в поле коронного разряда до потенциала нескольких сотен вольт. При исследовании материалов методом ТСРП заряджение проводилось при комнатной температуре, и затем снималась зависимость поверхностного потенциала от температуры в режиме линейного нагревания. При проведении исследований методом ИТРП спад поверхностного потенциала происходил при температуре поляризации образца.

Экспериментальные результаты обрабатывались численными методами с помощью регуляризирующих алгоритмов Тихонова [4].

На рис. 2 представлены зависимости спада поверхностного потенциала от температуры при скорости нагревания 0,08 К/с для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда.

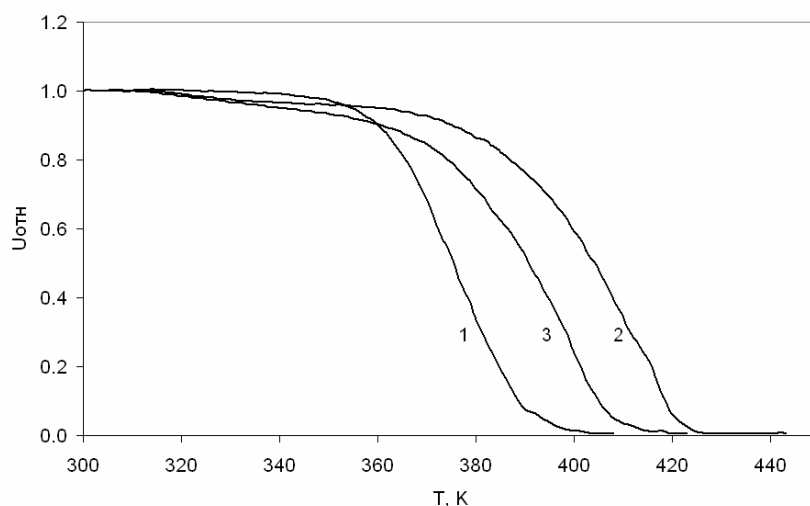


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала от температуры для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда. Скорость нагревания $\beta = 0,08$ К/с. 1 — ПП; 2 — ПП + Al 2%; 3 — ПП + Al 4%

Из приведенных графиков видно, что добавление алюминиевой пудры в исходный полимер приводит к улучшению стабильности электретного состояния. При этом в композитном материале, содержащем 2 об.% наполнителя, спад происходит более медленно, чем в полимере с 4 об.% алюминиевой пудры. Этот результат подтверждается экспериментальными данными, полученными при исследовании данных композитных полимеров методом ИТРП (рис. 3).

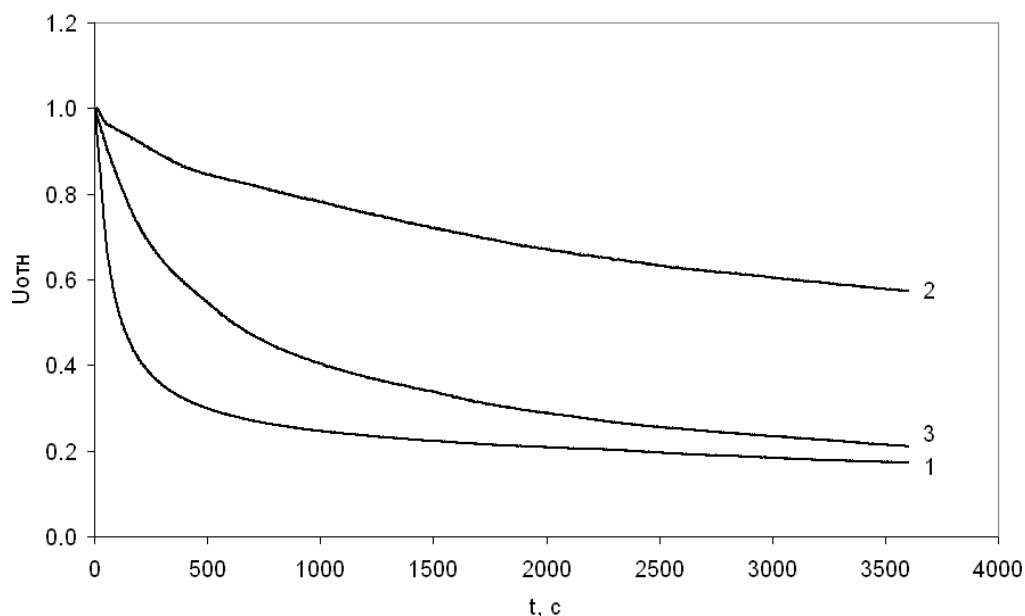


Рис. 3. Зависимость $U(t)$ для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда. $T = 120$ °С. 1 — чистый ПП; 2 — ПП + 2% Al; 3 — ПП + 4% Al

Улучшение электретных свойств ПП при введении наполнителя можно объяснить хорошими электретными свойствами оксидной пленки, которой покрыты частицы алюминиевой пудры.

Интерпретация полученных экспериментальных результатов является одной из обратных задач математической физики [4]. Обратная задача термоактивационной спектроскопии заключается в восстановлении функции распределения электрически активных дефектов (ЭАД) по энергиям $G(E)$ из исходной экспериментальной зависимости поверхностного потенциала от температуры $U(T)$. Для ее решения из экспериментальных кривых, полученных для двух скоростей нагревания, восстанавливаются функции распределения $G(E)$ для разных значений частотного фактора. Критерием правильности выбора частотного фактора является совпадение максимумов функций распределения для обеих скоростей нагревания. Из зависимости $G(E)$ определяется энергия активации $E_{\text{акт}}$.

На рис. 4, 5 приведены зависимости $U(T)$ для пленок ненаполненного ПП и восстановленные функции распределения. Аналогичным образом были рассчитаны функции распределения для композитных полимеров. В табл. 5 приведены параметры ЭАД для всех исследуемых образцов.

Таблица 5

Частотный фактор и энергия активации, полученные для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда

Образцы	ω , Гц	$E_{акт}$, эВ
ПП	$5 \cdot 10^8$	0,81
ПП + 2% Al	10^{11}	1,03
ПП + 4% Al	10^8	0,83

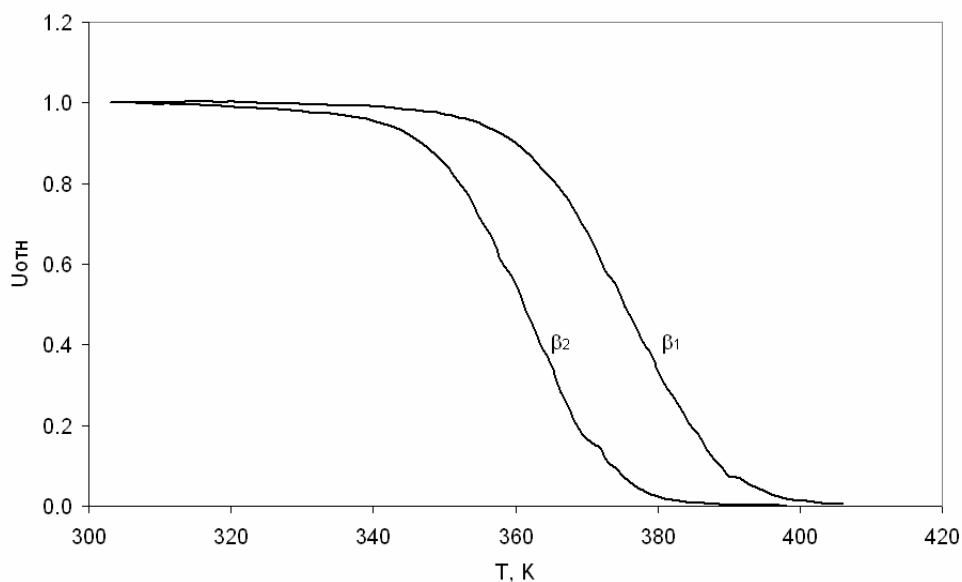


Рис. 4. Зависимость $U(T)$ для отрицательно заряженных пленок ПП. Скорости нагрева $\beta_1 = 0,08$ К/с, $\beta_2 = 0,028$ К/с

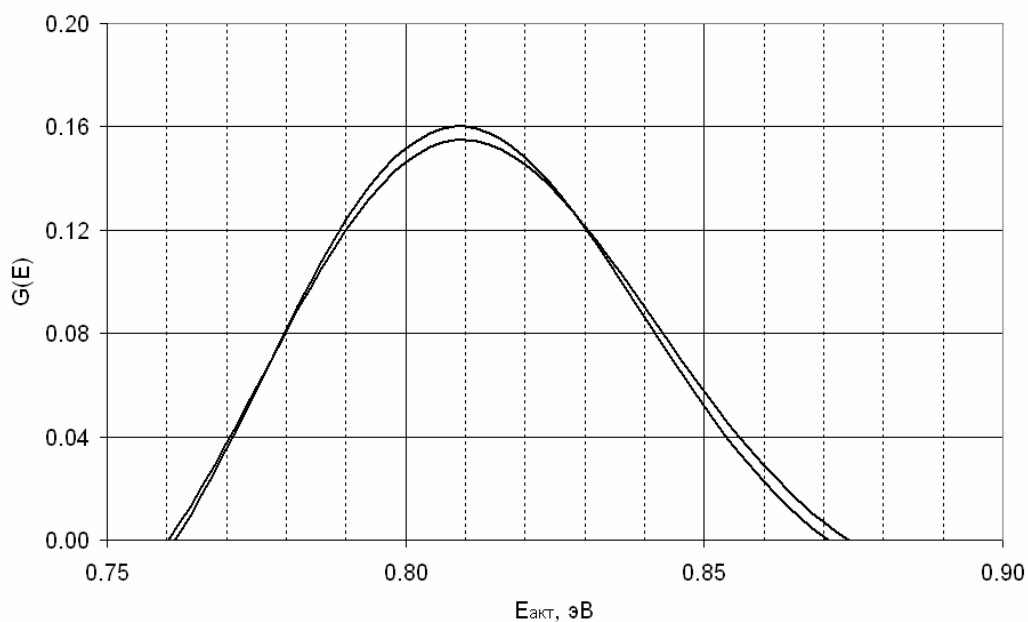


Рис. 5. Восстановленные функции распределения ЭАД по энергиям в незаполненном ПП для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда, для двух скоростей нагрева. $\omega = 5 \cdot 10^8$ Гц; $E_{акт} = 0,81$ эВ

Увеличение значений частотного фактора и энергии активации при введении наполнителя в исходный полимер можно объяснить возникновением дополнительных ловушек на межфазной границе и обусловленным этим накоплением объемного заряда внутри полимера. С другой стороны, введение наполнителя ведет, видимо, к уменьшению процентного содержания кристаллической фазы полимера, что, естественно, ухудшает его электретные свойства. Для выяснения оптимального процентного содержания наполнителя требуются дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные композиционные и конструкционные материалы для тары и упаковки: Метод. указания к лабораторным работам / Казанский гос. технол. ун-т / Сост.: М. Ф. Галиханов, Л. А. Бударина. Казань, 2002. 32 с.
2. Полипропилен / Пер. со словацкого / Под ред. В. И. Пилиповского, И. К. Ярцева. Л.: Химия, 1967. 316 с.
3. Тазенков Б. А., Бойцов В. Г., Сандалов Г. Н., Шнейдман И. Б. Процессы и аппараты электрографии. Л.: Машиностроение, 1972.
4. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986.
5. Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1989. 432 с.
6. Уайт Дж. Л., Чой Д. Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Пер. с англ. / Под ред. Е. С. Цобкалло. СПб.: Профессия, 2006. 256 с.

REFERENCES

1. Polimernye kompozicionnye i konstrukcionnye materialy dlya tary i upakovki: Metod. ukazaniya k laboratornym rabotam / Kazanskij gos. tehnol. un-t / Sost.: M. F. Galihanov, L. A. Budarina. Kazan', 2002. 32 s.
2. Polipropilen / Per. so slovacckogo / Pod red. V. I. Pilipovskogo, I. K. Yarceva. L.: Himiya, 1967. 316 s.
3. Tazenkov B. A., Boicov V. G., Sandalov G. N., Shneidman I. B. Processy i apparaty elektrografii. L.: Mashinostroenie, 1972.
4. Tihonov A. N., Arsenin V. Ya. Metody resheniya nekorrektnyh zadach. M.: Nauka, 1986.
5. Tugov I. I., Kostrykina G. I. Himiya i fizika polimerov: Ucheb. posobie dlya vuzov. M.: Himiya, 1989. 432 s.
6. Uait Dj. L., Choi D. D. Polietilen, polipropilen i drugie poliolefiny / Per. s angl. / Pod red. E. S. Cobkallo. SPb.: Professiya, 2006. 256 s.