

М. Ф. Галиханов, А. А. Козлов, Р. Я. Дебердеев
**ИЗУЧЕНИЕ КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ
ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАМИ**

Исследованы короноэлектреты на основе композиций полипропилена высокого давления с дисперсными сегнетоэлектриками различной природы. Выявлено влияние содержания наполнителя и условий электретирования на характеристики композиционных материалов. Наблюдаемые зависимости объясняны с помощью представлений о сегнетоэлектрических свойствах наполнителей. Обнаружено явление сохранения электретных свойств композиций полипропилена с нитритом натрия при продолжительном действии температур выше температуры плавления полимера, но ниже точки Кюри сегнетоэлектрика.

Введение

В последнее время все больше наблюдается тенденция замены неорганических, трудно перерабатываемых материалов на органические полимеры для создания электретов – диэлектриков, длительно сохраняющих электрические заряды разного или одного знака. Этому процессу способствуют разрастающиеся области их применения, предъявляющие разнообразные требования к механическим, теплофизическим, деформационным и др. свойствам электретных материалов. Электрические преобразователи тепловых, механических, акустических, оптических и др. сигналов, генераторы, фильтры, элементы узлов трения и герметизации, антикоррозионные покрытия, медицинские аппликаторы и эндопротезы суставов – вот далеко не полный перечень устройств и конструкций, где успешно используются полимерные электреты [1–3].

Преимуществами полимерных материалов является возможность относительно легкого управления их свойствами путем модификацией наполнителями различной природы, пластификаторами, другими добавками. Этим приемом пользуются и для повышения их электретных характеристик [4–7], в том числе, для изменения или придания сегнето- или пьезоэлектрических свойств [8–13].

Сегнетоэлектрики характеризуются наличием однородно поляризованных областей – доменов, дипольные моменты которых в отсутствие электрического поля имеют неупорядоченный характер. Результирующая доменная структура обычно приводит к почти полной компенсации поляризации. При наложении поля происходит преимущественная ориентация доменов в одном направлении. Поляризация сегнетоэлектриков убывает при изменении (чаще – при возрастании) температуры и исчезает в точке Кюри [14].

Стоит отметить, что большинство сегнетоэлектриков являются пьезоэлектриками – веществами, у которых при приложении электрического поля возникает деформация. Этим эффектом пытаются пользоваться при создании композиций полимеров с сегнето- или пьезоэлектриками – ориентированные кристаллы наполнителя «замораживают» в полимерной матрице для получения материала, обладающего сегнето- или пьезоэлектрическими свойствами [8, 9, 11] или для повышения указанных свойств у полимерных сегнето- и пьезоэлектриков [8, 10, 12, 13].

Непосредственно электретные свойства композиций полимера с сегнетоэлектриками изучали лишь в работе [7], где создавались «сэндвичевые» композиционный покрытия полиэтилена с сегнетовой солью, нитритом натрия, дигидрофосфатом калия, сульфатом аммония. В данной работе была предложена новая технология создания электретных композиций, которая заключалась в следующем – на твердую подложку наносился слой порошкового полиэтилена, затем слой сегнетоэлектрика и снова полиэтиленовый слой. После нанесения каждого слоя термообработка конструкции при $180 - 190^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких минут, а после нанесения последнего слоя охлаждение покрытия осуществлялось в поле коронного разряда. Такая методика позволяла повышать начальные электретные характеристики в 1,5 – 2 раза, однако ее недостатком является большое время приготовление электрета (до 60 мин). К тому же, нанесение порошковых материалов равномерным, регулируемым по толщине слоем связано с определенными технологическими трудностями.

Вполне возможно, что для поляризации сегнетоэлектрика необходимо лишь наложить поле и создать условия для его фиксации полимерной матрицей. Для полиэтилена это может быть температура размягчения, при которой возрастает подвижность макромолекул и полимер приобретает способность деформироваться при воздействии относительно небольших нагрузок. Целью данной работы было создание электрета на основе композиций полиэтилена с порошкообразными сегнетоэлектриками и изучение их свойств.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 11503-070 (ГОСТ 16337-77) и сегнетоэлектрики (СЭ), характеристики которых приведены в таблице 1.

Смешение полимера с наполнителем осуществлялось на лабораторных микровальцах при температуре $135 \pm 5^{\circ}\text{C}$ и времени смешения 3 мин. Приготовление пластинок толщиной 0,8 мм осуществлялось прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки под давлением 5 мин. Поляризация полимерных пластинок проводилась в поле коронного разряда с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 cm^2 в виде квадрата. Расстояние между пластинкой и электродами (h) составляло 12 мм, напряжение поляризации ($U_{\text{пол}}$) – 35 кВ, время поляризации ($\tau_{\text{пол}}$) – 60 с. Перед поляризацией пластиинки выдерживались 10 минут термошкафу при температуре ($T_{\text{пол}}$) 90°C .

Таблица 1 - Характеристики сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектрик	Химическая формула	Плотность, г/см ³	Температура Кюри, °C	Температура плавления, °C
Нитрит натрия	NaNO ₂	2,168	165	271
Дигидрофосфат калия	KH ₂ PO ₄	2,338	-150	252
Сульфат аммония	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,769	-50	350
Сегнетова соль	NaKCuH ₄ O ₆ ·4H ₂ O	1,790	от -18 до 24	90
Нитрат калия	KNO ₃	2,110	124	334
Титанат бария	BaTiO ₃	5,300	133	1616

Измерение электретной разности потенциалов ($U_{\text{ЭРП}}$) проводили через каждые 24 часа в течение 150 суток методом выбирирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209–82 (погрешность измерения – 0,15%). Время от поляризации пластиинки до первого

измерения потенциала ее поверхности составляло 1 ч. Электреты хранили в незакороченном состоянии в бумажных пакетах. Поверхностную плотность зарядов ($\sigma_{\text{эф}}$, мкКл/м²) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{эф}} = U_k \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / \delta,$$

где U_k – компенсирующее напряжение ($U_{\text{ЭРП}}$), В; ε – диэлектрическая проницаемость композиции; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; δ – толщина электрета, м [2].

Измерение напряженности электрического поля E и потенциала поверхности V_ϑ проводили ежедневно с помощью измерителя ИПЭП-1, принцип действия которого основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета.

Для термообработки полиэтиленовые и композиционные кореноэлектреты выдерживались в термошкафу при температуре 150 °C в течение 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния порошкообразных сегнетоэлектриков на электретные свойства полиэтилена были приготовлены композиции ПЭВД с различным содержанием наполнителя. Полученные данные свидетельствуют о том, что добавление СЭ ведет к росту значений электретных характеристик полиэтилена, но только до определенной степени наполнения, после чего наблюдается некоторое их снижение (рис. 1). Причем характер зависимостей электретной разности потенциалов от содержания различных сегнетоэлектриков имеют похожий вид. Изменения других характеристик электретов – $\sigma_{\text{эф}}$, E и V_ϑ при увеличении количества наполнителя носят аналогичный характер.

Полученные данные позволяют предположить, что при указанных параметрах электретирования сегнетоэлектрики не поляризуются и их влияние на электретные характеристики полиэтилена аналогично влиянию обычных дисперсных наполнителей [4–6]. Об этом свидетельствует и тот факт, что величины электретной разности потенциалов (рис. 1) не зависят от температур Кюри сегнетоэлектриков. Для подтверждения данного вывода кореноэлектреты были приготовлены следующим образом: композиционные пластинки были нагреты до температур выше точек Кюри используемых СЭ (для NaNO_2 – до 175 °C, для BaTiO_3 – до 145 °C) и охлаждались в поле коронного разряда также в течение 60 с.

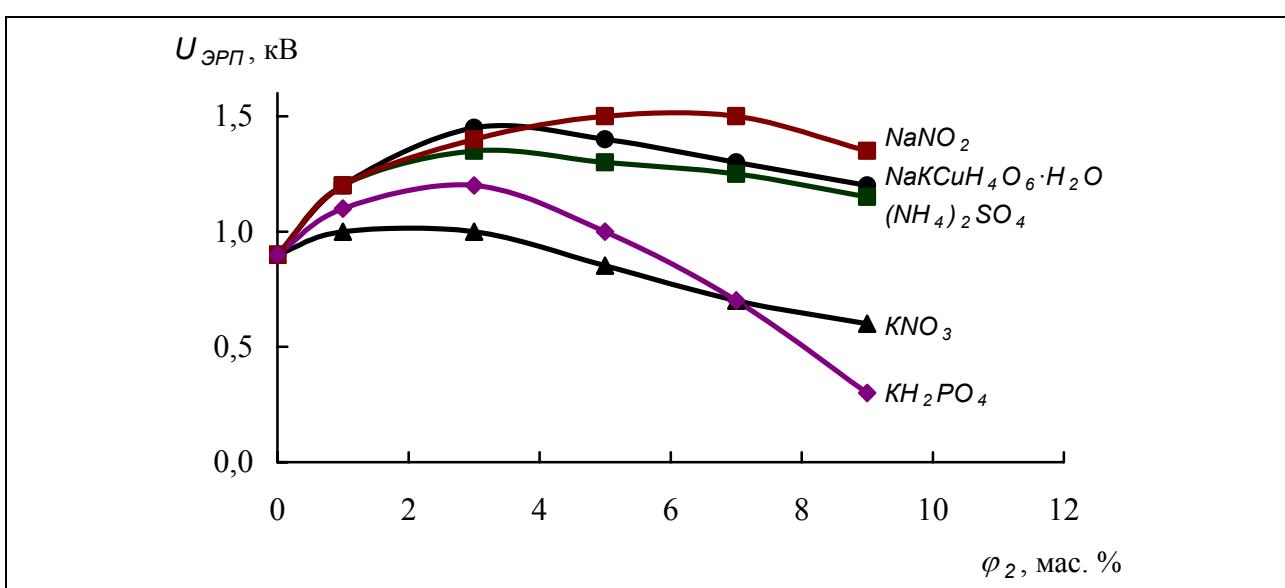
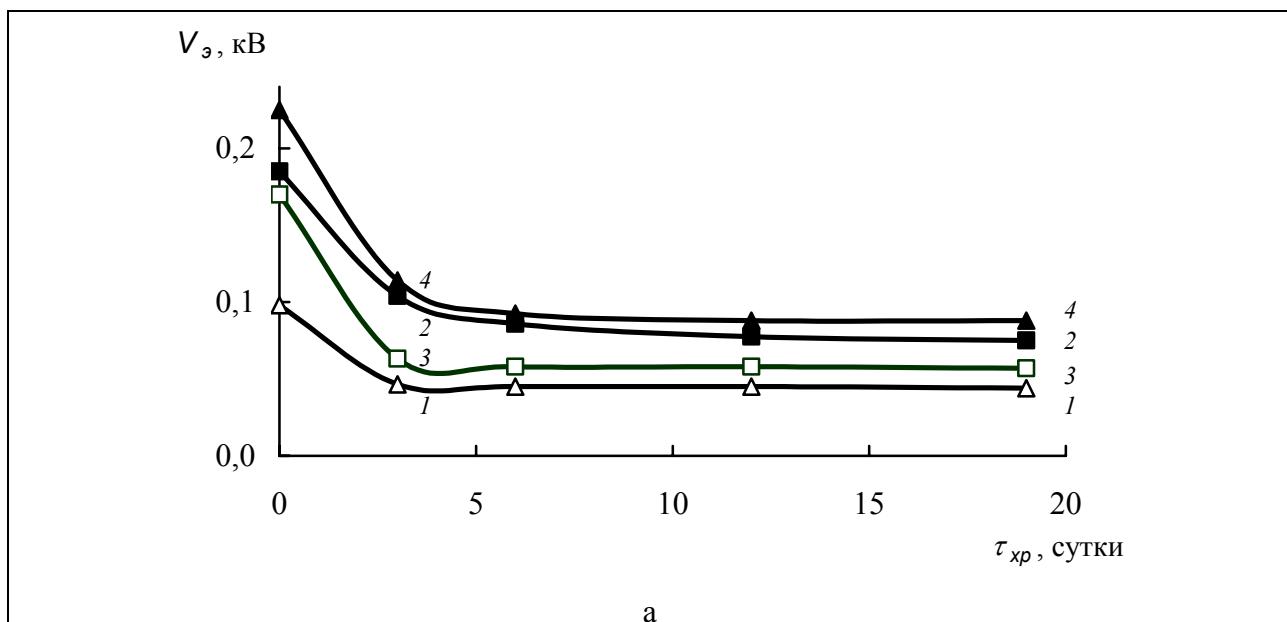


Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов полиэтиленовых композиционных короноэлектретов от содержания сегнетоэлектрического наполнителя. Срок хранения электретов – 50 суток

При этом полимер находился в вязкотекучем состоянии, поэтому для сохранения формы пластинок использовалась лавсановая подложка. Характеристики полученных короноэлектретов сравнивали со свойствами полученных ранее, по методике описанной в экспериментальной части, но также с применением лавсановой подложки (рис. 2, табл. 2).

Видно, что значения электретных характеристик в значительной степени определяются температурой предварительного прогрева. Это может быть объяснено с двух позиций. Во-первых, при температуре ниже точки Кюри во время действия поля коронного разряда, в кристаллах сегнетоэлектриков не успевает перестраиваться доменная структура, т.е. домены не ориентируются в одном направлении и СЭ не поляризуется. Во-вторых, ориентация не происходит из-за того, что полимерная матрица при температуре 90°C не позволяет деформироваться кристаллам сегнетоэлектрического наполнителя, что необходимо для его поляризации. Вполне возможно, что в рассматриваемых полиэтиленовых композициях обе эти причины играют свою роль.



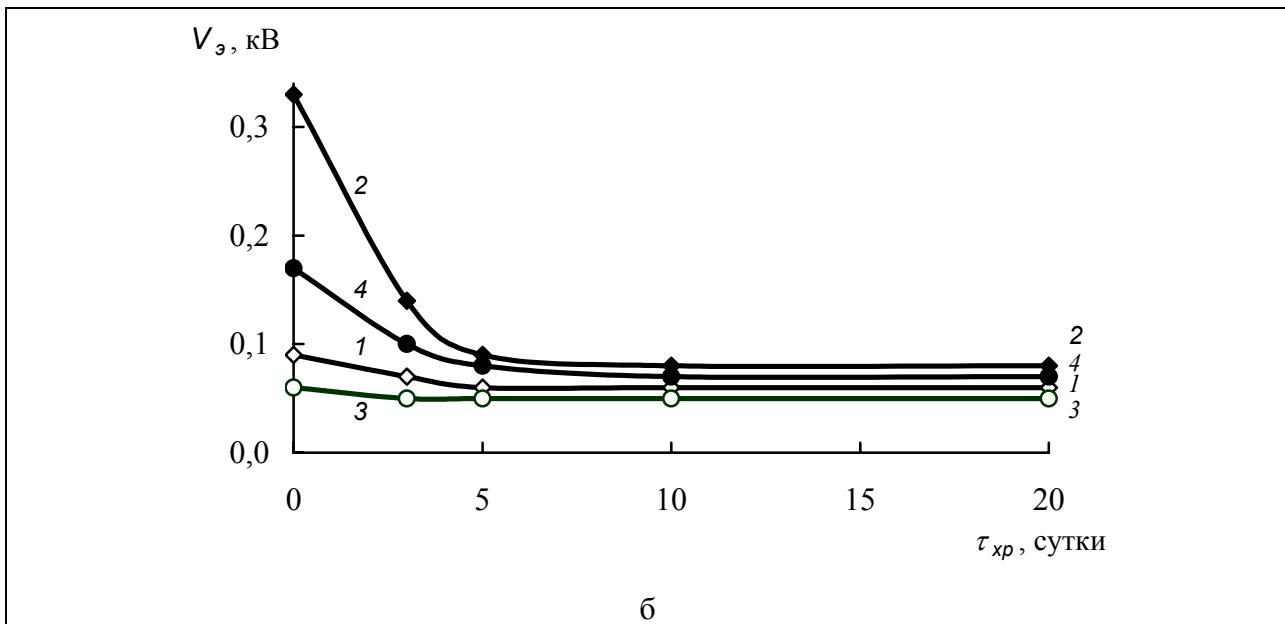


Рис. 2 - Зависимость потенциала поверхности короноэлектретов на основе композиций полиэтилена с 2 (1, 2) и 4 об. % (3, 4) нитрита натрия (а) и титаната бария (б) от времени хранения. Температура предварительного нагрева – 90°C (1, 3), 175°C (а.2, а.4) и 145 °C (б.2, б.4)

Вышесказанное позволяет предположить, что температура начала электретирования полимерных композиций должна быть выше температур плавления полимера и точек Кюри сегнетоэлектрика, причет необходимо, чтобы поляризация наполнителя происходила в то время, пока полимер еще находится в вязкотекучем состоянии. Естественно, при температуре эксплуатации композиции наполнитель должен находиться в сегнетоэлектрическом состоянии. Проведенные исследования с другими сегнетоэлектриками, точки Кюри которых не позволяют придерживаться указанных условий, подтвердили данную гипотезу. Существенной разницы в свойствах композиций ПЭВД с сегнетовой солью, дигидрофосфатом калия и сульфатом аммония, приготовленных при различных температурах электретирования, не наблюдалось.

Таблица 2 - Электретные характеристики полиэтиленовых композиций

Композиция	$T_{\text{пол}}$, °C	Начальные значения			Значения на 30-е сутки		
		E , кВ/м	$ U_{\text{ЭРП}} $, кВ	$ \sigma_{\text{эф}} $, мкКл/м ²	E , кВ/м	$ U_{\text{ЭРП}} $, кВ	$ \sigma_{\text{эф}} $, мкКл/м ²
ПЭВД + 2 % NaNO ₂	90	7,25	1,9	31,7	4,32	1,2	20,0
	175	11,85	2,4	40,0	9,88	1,7	28,4
ПЭВД + 4 % NaNO ₂	90	4,91	1,8	31,4	4,12	1,4	24,4
	175	8,55	2,9	50,6	5,18	1,8	31,5
ПЭВД + 2 % BaTiO ₃	90	4,18	1,5	27,1	3,21	1,4	25,3
	145	12,15	3,3	59,6	8,08	2,0	36,1

ПЭВД + 4 % BaTiO ₃	90	3,93	1,4	26,8	3,32	1,3	24,9
	145	11,85	3,9	74,6	3,73	1,5	28,7

В процессе перехода полиэтилена в вязкотекучее состояние должна происходить полная релаксация заряда, то есть деполяризация. Это связано и с разориентацией дипольных групп, находящихся на поверхности пластинок и в их объеме, и с высвобождением инжектированных носителей заряда из разрушающихся структурных ловушек полиэтилена. Действительно, при нагревании кореноэлектрета из ПЭВД до 150 °C, что выше температуры его плавления, значения электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности заряда падают до нуля (табл. 3). Однако, при этой температуре такой сегнетоэлектрик, как нитрит натрия не плавится и не деполяризуется, то есть следует ожидать сохранения электретных свойств у композиций ПЭВД с этим наполнителем при повышенных температурах. Исследования полностью подтвердили это предположение (табл. 3).

Таблица 3 - Изменение электретной разности потенциалов и эффективной поверхностной плотности зарядов полиэтиленовых композиционных кореноэлектретов при выдержке при 150°С в течение 30 мин

Композиция	До термообработки		Через 1 час после термообработки		Через 14 суток после термообработки	
	U _{ЭРП} , кВ	\sigma _{ЭФ} , мкКл/м ²	U _{ЭРП} , кВ	\sigma _{ЭФ} , мкКл/м ²	U _{ЭРП} , кВ	\sigma _{ЭФ} , мкКл/м ²
ПЭВД	0,9	14,5	0	0	0	0
ПЭВД + 2 % NaNO ₂	1,2	20,0	0,6	13,3	0,4	8,8
ПЭВД + 4 % NaNO ₂	1,4	24,4	0,9	18,3	0,6	14,6
ПЭВД + 6 % NaNO ₂	1,4	26,6	1,0	22,2	0,7	15,9
ПЭВД + 8 % NaNO ₂	1,3	25,2	1,0	22,7	0,8	16,8

Видно, что при термообработке композиционных кореноэлектретов при 150 °C релаксация их заряда полностью не происходит. Определенную роль в сохранении электретного заряда композиций может вносить и граница раздела фаз полимер – сегнетоэлектрический наполнитель, разрушение которой также не происходит, т.е. в композициях может сохраняться и часть инжектированного заряда. Вполне вероятно даже, что эта роль весьма существенна, о чем свидетельствуют и данные работ [5, 6].

Заключение

Таким образом, наполнение сегнетоэлектрическим наполнителем полиэтилена до определенного предела, зависящего от природы и свойств сегнетоэлектрика, ведет к росту значений электретных характеристик полиэтилена, после чего наблюдается некоторое их снижение. Значения электретной разности потенциалов, эффективной поверхностной плотности зарядов, напряженности электрического поля и потенциала поверхности полиэтиленовых композиционных кореноэлектретов в значительной степени определяются температурой предварительного прогрева. Температура начала электретирования должна быть выше температур плавления полимера и точек Кюри сегнетоэлектрика, причет необходимо, чтобы поляризация наполнителя происходила в то время, пока полимер еще находится в вязкотекучем

состоянии. При термообработке композиционных короноэлектретов релаксация их заряда полностью не происходит, если температура ниже точки Кюри сегнетоэлектрика.

Литература

4. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983. 487 с.
5. Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия. 1984. 184 с.
6. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. Гомель: Инфотрибо, 1998. 288 с.
7. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Изучение короноэлектретов на основе композиций полиэтилена и диоксида кремния // Материаловедение. 2003. № 9. С. 24–29.
8. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Борисова Р.В. и др. Влияние дисперсного наполнителя на электретные свойства полиэтилена высокого давления // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 89–94.
9. Галиханов М.Ф., Гольдаде В.А., Дебердеев Р.Я. Электретные свойства сополимера винилхлорида с винилацетатом и его композиций с тальком // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 264–269.
10. Габайдуллин М.Р. Придание электретных свойств покрытиям из порошкового полиэтилена: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ Казань.: КГТУ, 1995. 14 с.
11. Лущейкин Г.А. Полимерные и композиционные пьезоэлектрики // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1987. Т. 51. № 12. С. 2273–2276.
12. Трифонов И.А., Нестеренко П.С. Статическая пьезочувствительность композиции, содержащей крупнозернистый сегнетоэлектрический наполнитель // Пласт. массы. 1988. № 6. С. 25–26.
13. Fang G., Wang M., Zhou H. Pyroelectric properties of a new composite material PVDF–TGS film // Proceedings of 7th International Symposium on Electrets. 1991. С. 507–511
14. Niftiev S.N., Kurbanov M.A., Shakhtakhtinskii M.C. et al. Electret effect in highly heterogeneous polymer–piezoelectric composite system // Fizika. 1998. V. 4. № 4. P. 59–62.
15. Zhang X., Peng Z., Chan H.L.W. et al. Thermally stimulated depolarization current of BaTiO₃/P[VDF(70)-TrFE(30)] 0–3 ferroelectric composites // Proceedings of 10th International Symposium on Electrets. 1999. С. 407–410.
16. Phermponsakul Y., Muensit S., Guy I.L. Piezoelectricity of 1–3 PZT/Epoxy composites // Proceedings of 11th International Symposium on Electrets. 2002. С. 318–321.
17. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981, 736 с.

© **М. Ф. Галиханов** - канд. техн. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КГТУ; **А. А. Козлов** – асп. той же кафедры; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф. зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КГТУ.