

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ЕГО КОМПОЗИЦИЙ С ТАЛЬКОМ

© 2005 г. М. Ф. Галиханов*, В. А. Гольдаде**, Р. Я. Дебердеев*

*Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

**Институт механики металлокомпозиционных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларусь
246652 Гомель, ул. Кирова, 32а

Поступила в редакцию 20.11.2003 г.
Принята в печать 17.09.2004 г.

Исследованы короноэлектреты на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом и его композиций с тальком. Высокие величина и стабильность заряда в полимерных короноэлектретах обусловлены совместным проявлением внешней и дипольной поляризаций. Повышение концентрации наполнителя сначала увеличивает, а затем снижает параметры электретного состояния материала. Введение талька изменяет тип и глубину энергетических ловушек инжектированных носителей заряда в сополимере, а также подвижность дипольных группировок его макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в полимерном материаловедении повышенное внимание уделяется процессам, связанным с влиянием физических полей различной природы на структуру и свойства полимерных материалов и композитов на их основе. Это относится, в частности, к такому явлению, как электрическая поляризация полимеров и электретный эффект [1–3]. Разнообразие применения электретов (электрических аналогов постоянных магнитов) определяет актуальность поиска новых материалов для таких целей и разработки электретов со стабильными свойствами. Наиболее перспективными являются композиционные материалы, образованные объемным сочетанием двух или большего числа химически разнородных компонентов с четкой границей раздела между ними. Однако общие закономерности процессов электретирования не найдены даже для многих сравнительно простых двухкомпонентных систем. В связи с этим представляют интерес изучение особенностей поляризации композитов различного состава.

Для изготовления электретов часто применяют поляризацию полимеров в коронном разряде: ее преимущества – простота аппаратуры и довольно высокая скорость процесса. При такой

E-mail: mgalikhhanov@yandex.ru (Галиханов Мансур Флоридович).

электризации происходит инжекция носителей зарядов (электронов, ионов) внутрь диэлектрика и удержание их энергетическими ловушками, в качестве которых могут служить примеси, структурные аномалии и т.п. [1, 2]. Поляризацию в коронном разряде для получения электретов с высокими и стабильными характеристиками применяют в основном для неполярных полимеров. В работе [4] на примере сополимеров этилена с винилацетатом различных марок показано, что с увеличением полярности полимера стабильность короноэлектретов на его основе снижается. Это объясняется тем, что в процессе деполяризации происходит перенос заряда к поверхности полимера и его релаксация, определяющиеся удельной объемной электрической проводимостью материала γ_V , а она тем меньше, чем больше в полимере полярных групп.

Однако начальные значения поверхностной плотности зарядов $\sigma_{\text{зф}}$ короноэлектретов на основе полярных полимеров больше, чем у неполярных. С увеличением полярности сополимера исходная $\sigma_{\text{зф}}$ сначала возрастает, а затем несколько снижается. Авторы [4] связали это с тем, что носители заряда, попадая в полимер, поляризуют близлежащие диполи (полярные группы), находящиеся в поверхностном слое, и в поле инжектированного заряда происходит ориентация диполей. Ориентированные диполи являются ловушками инжектированных зарядов, притягивая их и удер-

живая за счет сил кулоновского притяжения. Чем больше полярных (ацетатных) групп в составе полимера, тем больше ловушек, тем выше начальная эффективная поверхностная плотность заряда. Носители заряда из поверхностных ловушек высвобождаются более интенсивно, чем из объемных, доля которых в неполярных полимерах намного больше. Этому способствует и повышенная концентрация носителей зарядов в поверхностном слое, что увеличивает проводимость полимера [4]. Данный механизм подтверждают и результаты работы [5], в которой показано, что основная часть носителей зарядов, инжектированных в полярные полимеры, находится в поверхностном слое. В объеме таких полимеров заряда практически не наблюдается.

Ранее был запатентован способ изготовления покрытия на основе короноэлектрета из статистического сополимера винилхлорида (ВХ) с винилацетатом (ВА), обладающего высокими и стабильными значениями заряда [6]. Было бы интересно изучить проявление электретного эффекта в указанном сополимере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сополимер ВХ–ВА марки А-15-0 (ТУ 6-01-1181-87) с массовой долей хлора 52.5% и тальк марки ПМК-27 с плотностью 2.75 г/см³, диаметром частиц 5.5 мкм и удельной поверхностью 8 м²/г.

Смешение полимера с наполнителем осуществляли на лабораторных микровальцах при 135 ± 5°C в течение 3 мин. Образцы в виде пластин толщиной 0.8–1.2 мм готовили прессованием по ГОСТ 12019-66 при 170 ± 5°C. Поляризацию образцов проводили в поле коронного разряда с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации 35 кВ, время поляризации 90 с. Перед поляризацией образцы выдерживали в термощкафу в течение 10 мин при 90°C.

Потенциал поверхности электретов V_s измеряли периодически через каждые 24 ч с помощью вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) в течение длительного промежутка времени (1 год). Время от поляриза-

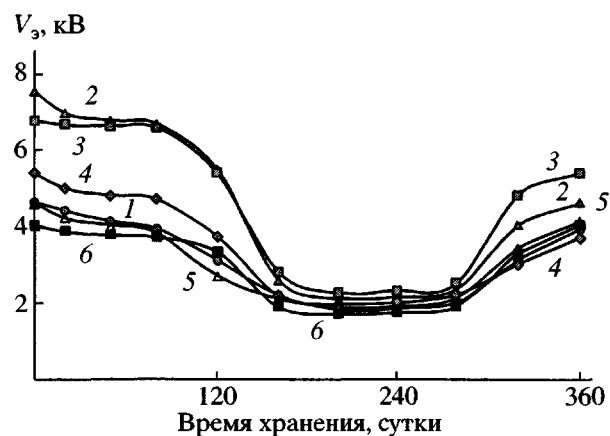


Рис. 1. Зависимость потенциала поверхности короноэлектрета из сополимера ВХ–ВА (1) и его композиций (2–6) от продолжительности хранения. Содержание талька 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 10 об. % (6).

ции пластиинки до первого измерения потенциала ее поверхности составляло 1 ч. Электреты хранили при комнатной температуре в незакороченном состоянии. Эффективную поверхностную плотность зарядов $\sigma_{\text{эф}}$ рассчитывали по формуле [2]

$$\sigma_{\text{эф}} = U_k \epsilon_0 \epsilon / \delta,$$

где U_k – компенсирующее напряжение, В; ϵ_0 – электрическая постоянная, равная 8.854×10^{-12} Ф/м; ϵ – диэлектрическая проницаемость композиции; δ – толщина образца, м.

Время релаксации зарядов τ определяли как время уменьшения потенциала поверхности в e раз (2.71).

На 360-е сутки хранения образцов снимали спектры термостимулированных токов (ТСТ) при линейном нагревании образцов со скоростью 5 град/мин с помощью специальной измерительной ячейки с блокирующими алюминиевыми электродами и тефлоновой прокладкой [3]. Результаты анализа спектров ТСТ сопоставляли с данными ДТА (дериватограф Q-1500 D, навески массой 150 ± 50 мг, скорость нагрева 5 град/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика изменения заряда короноэлектрета на основе сополимера ВХ–ВА при хранении характеризуется кривой с минимумом (рис. 1, кривая 1). Наблюдаемый спад потенциала поверхно-

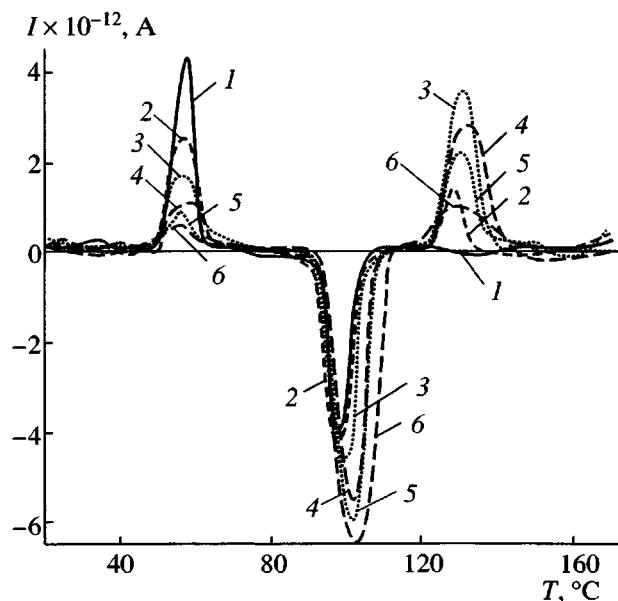


Рис. 2. Токи ТСД короноэлектретов на основе сополимера BX-ВА (1) и его композиций (2–6). Содержание талька 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 10 об. % (6).

сти короноэлектрета в первое время связан с релаксацией заряда.

Однако резкое снижение заряда в период с 80-х по 160-е сутки обусловлено его экранированием молекулами воды, адсорбируемыми на поверхность из воздуха. В условиях эксперимента указанный промежуток времени приходился на лето, когда влажность окружающей среды максимальна. С наступлением зимы влажность понижается, значительная часть молекул воды удаляется с поверхности электрета, в связи с чем значения потенциала поверхности снова возрастают. Данное явление характерно для традиционных электретов: уменьшение заряда при росте влажности окружающей среды и его восстановление при уменьшении влажности [7]. В то же время скорость релаксации заряда при повышенной влажности воздуха возрастает. Это может быть связано с увеличением поверхностной электропроводности полимеров и предпочтительной релаксацией гомозаряда в поверхностных и приповерхностных слоях электрета [8, 9].

Изучение спектров ТСТ сополимера (рис. 2, кривая 1) выявило наличие в нем двух уровней захвата, которые можно соотнести с двумя категориями ловушек. Ловушки первого уровня разрушаются при 60–65°C, что соответствует темпера-

туре стеклования сополимера, определенной с помощью ДТА. По-видимому, при этой температуре в основном преодолеваются затруднения во вращении дипольных группировок, что ведет к исчезновению дипольно-сегментальной поляризации. Рассчитанная по методу Гарлика-Гиббсона [2] энергия активации релаксации заряда, соответствующая этому пику, составляет ~0.70 эВ.

Наличие отрицательного пика свидетельствует о том, что второй уровень захвата разрушается при температуре 95–105°C, которая совпадает с определенной методом ДТА температурой перехода сополимера в вязкотекучее состояние. При этой температуре ослабевают межмолекулярные физические и водородные связи, что ведет к высвобождению инжектированного заряда. Величина энергии активации процесса составляет ~1.30 эВ. Отсюда следует, что носители заряда локализуются в глубоких ловушках, и это обуславливает стабильный и высокий по величине потенциал поверхности.

Исходя из спектров ТСТ, можно утверждать, что высокие величина и стабильность заряда в короноэлектретах из сополимера BX-ВА обусловлены внешней и дипольной поляризациями, причем поляризация за счет инжектированного заряда определяет величину заряда, а дипольная – его стабильность. Предварительное нагревание сополимера до 90°C перед короноэлектризацией переводит его в высокоэластическое состояние, когда дипольные группировки способны ориентироваться в поляризующем поле, а при охлаждении – “замораживаются” с образованием гетерозаряда.

При поляризации неоднородных материалов в поле коронного разряда происходит захват носителей заряда на межфазных границах. Накапливание зарядов на них обусловлено разницей в проводимостях рассматриваемых фаз (эффект Максвелла–Вагнера). Ввиду этих соображений изучение электретных свойств композиций сополимера BX-ВА с тальком представляет значительный интерес.

Ранее изучались электреты на основе композиций полярных полимеров с диэлектрическими наполнителями [10–13]. Однако, несмотря на схожую природу изучаемых полимеров и наполнителей, результаты получились противоречивыми. Так, в работе [10] термоэлектреты на основе

ПММА уступают по свойствам композитам этого полимера с содержанием 0.1–1.0 мас. % силикагеля. Токи термостимулированной деполяризации (ТСД) у композитов значительно больше, чем у чистых полимеров. Естественно, и рассчитанные энергии активации релаксации заряда из энергетических ловушек, присутствующих в композитах ПММА с диоксидом кремния, больше, чем у ПММА-термоэлектретов. Наоборот, ухудшение электретных характеристик при введении диэлектрического наполнителя наблюдали в работах [11–13]. Снижение плотности заряда металлополимерных электретов на основе поливинилбутираля при наполнении речным песком отмечалось в работе [11]. В работе [12] отмечали уменьшение пиков ТСД короноэлектрета на основе полиамида при добавлении стекловолокна. Снижение эффективной поверхностной плотности заряда при добавлении базальтовых волокон и стеклоткани в металлополимерные электреты на основе поливинилбутираля наблюдали и в работе [13]. Правда, в области малых добавок наполнителя величины $\sigma_{\text{эф}}$ незначительно повышались из-за образования в полимерных связующих более совершенных надмолекулярных структур.

Эксперименты показали, что присутствие талька оказывает влияние на проявление электретного эффекта в сополимере BX–VA. При этом общий ход зависимости потенциала поверхности (рис. 3а) и эффективной поверхностной плотности зарядов (рис. 3б) коррелирует с ранее выявленным характером влияния различных наполнителей на электретные свойства поливинилбутираля [13]: повышение количества наполнителя сначала увеличивает, а затем снижает электретные характеристики композиций.

Первоначальное повышение V_3 и $\sigma_{\text{эф}}$ может быть связано с изменением типа и глубины энергетических ловушек инжектированных зарядов, так как наполнение полимеров всегда приводит к изменениям надмолекулярной структуры (размер структурных единиц, их форма, тип распределения по размерам) и плотности упаковки [14]. Вследствие протекания механохимической деструкции материала в процессе интенсивного смешения с дисперсными веществами могут появляться свободные радикалы [15], также способные служить энергетическими ловушками зарядов. Кроме этого, наполнители оказывают

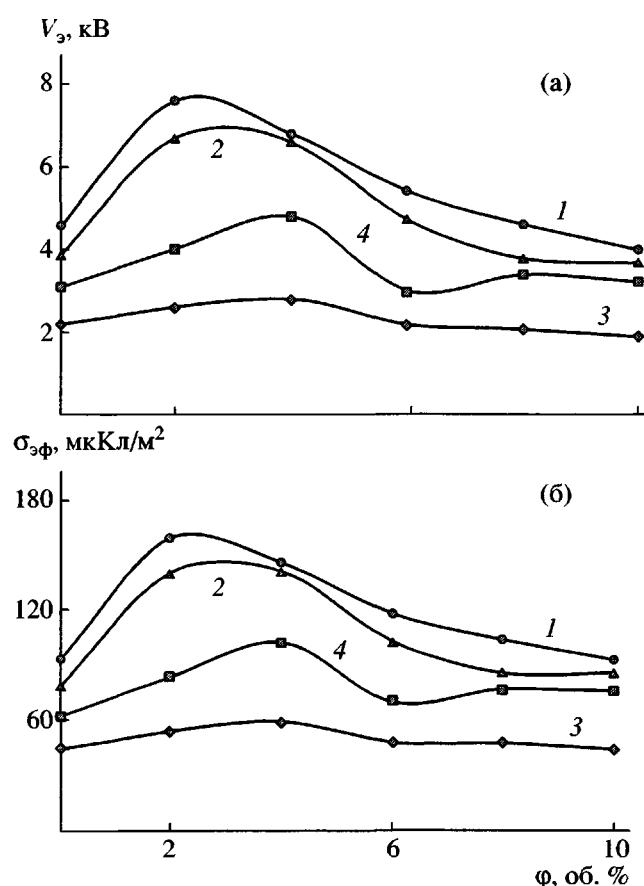


Рис. 3. Зависимость потенциала поверхности (а) и эффективной поверхностной плотности зарядов (б) композиционных короноэлектретов от содержания талька ϕ . Срок хранения электретов 1 ч (1), 80 (2), 160 (3) и 320 суток (4).

значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц полимера, а, следовательно, и на спектр времен его релаксации.

Снижение V_3 и $\sigma_{\text{эф}}$ при увеличении содержания наполнителя до 10 об. % может быть обусловлено тем, что частицы талька не участвуют в электрической проводимости образцов при поляризации, и инжектированные носители заряда, не проникая в объем композиций, сосредоточиваются в основном в поверхностных ловушках, характеризуемых малой энергией захвата [3].

Изучение спектров ТСД наполненных электретных композиций (рис. 2, кривые 2–6) показало изменение интенсивности и положения пиков токов ТСД, характерных для чистого сополимера BX–VA. Снижение энергии активации первой категории ловушек может быть вызвано понижением гибкости макромолекул в присутствии дис-

персного наполнителя и, как следствие, с затруднением вращения дипольных группировок в процессе поляризации. Это происходит из-за адсорбции макромолекул сополимера на твердой поверхности наполнителя с образованием граничных слоев сополимера с пониженной подвижностью структурных элементов. Развитая поверхность дисперсного талька является причиной того, что доля макромолекул с пониженной подвижностью в исследованных композитах довольно высока.

Увеличение энергии активации второго уровня захвата до значений ~ 1.55 эВ (для композиции сополимера BX-VA с 10 об. % талька) происходит, по-видимому, из-за снижения электропроводности композиции, что затрудняет релаксацию внешней поляризации полимерных композиций.

Кроме этого, при изучении спектров ТСД обнаружилось появление нового уровня захвата инжектированных носителей зарядов, который разрушается при $130\text{--}140^\circ\text{C}$. Скорее всего, этот уровень захвата обусловлен возникновением нового типа ловушек, находящихся, вероятно, на границе раздела сополимер-наполнитель, и предположительно связан с проявлением эффекта Максвелла-Вагнера. К тому же при поляризации в поле коронного разряда в присутствии наполнителей в макромолекулах могут образовываться карбоксильные, карбонильные и другие группы (в первую очередь – на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя). Данные полярные группы уже в процессе образования ориентируются вдоль поляризующего поля, и их разорIENTATION (деполяризация) также может протекать только при высоких температурах.

Энергия активации релаксации заряда из данной категории ловушек возрастает в зависимости от содержания наполнителя от ~ 0.65 эВ (для композиций сополимера BX-VA с 2 об. % талька) до ~ 1.40 эВ (для сополимера BX-VA с 4 об. % талька) и снижается до ~ 0.6 эВ при увеличении содержания наполнителя до 10 об. %.

Появление нового пика в спектрах ТСД при наполнении полимеров наблюдали и ранее, но только в области низких температур. Так, в композициях полиамида со стекловолокном обнаружили низкотемпературный пик ТСД ($\sim 55^\circ\text{C}$), который отнесли к заряжению дефектов на поверх-

ности стекловолокна или на границе раздела фаз полимер-наполнитель [12]. В области высоких температур (выше температур текучести полимеров) термостимулированные токи композиционных короноэлектретов не исследовались.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Короноэлектреты на основе сополимера BX-VA относятся к материалам, обладающим всеми признаками традиционных электретов: в них существует объемный электрический заряд ($V_{z0} = 4.6$ кВ, $\sigma_{\text{зф}} = 93$ мкКл/м²), сохраняющийся длительное время ($t > 360$ суток), и при их нагревании возникает спектр ТСТ. Наличие в сополимере BX-VA двух уровней захвата инжектированных носителей зарядов соотносится с двумя категориями ловушек. Температура разрушения ловушек первого уровня с энергией активации ~ 0.70 эВ, соответствующая температуре стеклования сополимера ($60\text{--}65^\circ\text{C}$), свидетельствует об исчезновении дипольно-сегментальной поляризации. Релаксация инжектированного заряда происходит при температуре $95\text{--}105^\circ\text{C}$, которая совпадает с температурой перехода сополимера в вязкотекучее состояние и обуславливает наличие отрицательного пика ТСТ. Величина энергии активации этого процесса составляет ~ 1.30 эВ. Присутствие талька оказывает влияние на проявление в сополимере BX-VA электретного эффекта: повышение количества наполнителя сначала увеличивает, а затем снижает электретные характеристики композиций. Первоначальное их повышение связано с изменением типа и глубины энергетических ловушек инжектированных зарядов в сополимере и с проявлением эффекта Максвелла-Вагнера. Снижение электретных характеристик сополимера BX-VA при увеличении содержания наполнителя до 10 об. % обусловлено увеличением доли инжектированных носителей заряда, сосредоточенных в поверхностных ловушках, характеризуемых малой энергией захвата. Изучение спектров ТСТ наполненных электретных композиций выявило изменение интенсивности и положения пиков, характерных для чистого сополимера BX-VA, связанного с изменением гибкости макромолекул в присутствии наполнителя, и появление нового уровня захвата инжектированных носителей зарядов с энергией активации 0.6–1.4 эВ, разрушение которого происходит при $130\text{--}140^\circ\text{C}$. Этот уровень захвата обусловлен воз-

никновением нового типа ловушек, находящихся, видимо, на границе раздела сополимер–наполнитель, связанного, вероятно, с проявлением эффекта Максвелла–Вагнера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983.
2. Луцкий Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
3. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. Boston; Dordrecht; London: Kluwer Acad. Publ., 2000.
4. Галиханов М.Ф., Бударина Л.А. // Пласт. массы. 2002. № 1. С. 40.
5. Боеев С.Г., Лопаткин С.А., Ушаков В.Я. // Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках. Межвуз. сб. М.: Московский ин-т электронного машиностроения, 1988. С. 71.
6. Бударина Л.А., Шевцова С.А., Габайдуллин М.Р., Дебердеев Р.Я., Якунин М.М. // Пат. 2066890 Россия // Б. И. 1996. № 26.
7. Губкин А.Н. Электреты. М.: Наука, 1978.
8. Шуваев В.П., Турышев Б.И., Романовская О.С., Лобанов А.М., Воробьев В.П., Мясников Г.Д., Кузнецова О.Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 603.
9. Классов В.Н., Осипов К.А. // Неравновесные процессы в диэлектрических материалах. Межвуз. сб. науч. тр. М.: Изд-во Московского ин-та радиотехники, электроники и автоматики, 1983. С. 93.
10. Kalogeras I.M., Vasslikou-Dova A., Neagu E.R. // Proceedings of 10 Int. Symp. on Electrets. Delphi, Greece, 1999. P. 545.
11. Бельй В.А., Вертячих И.М., Пинчук Л.С., Воронежцев Ю.И., Гольдаде В.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 119.
12. Свириденок А.И., Ковалевская Т.И., Кравцов А.Г., Бернацкая Ж.И. // Докл. АН Беларуси. 2000. Т. 44. № 5. С. 119.
13. Вертячих И.М., Пинчук Л.С., Цветкова Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 460.
14. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
15. Барамбайм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.

Electret Properties of a Vinyl Chloride–Vinyl Acetate Copolymer and Its Compositions with Talc

M. F. Galikhanov*, V. A. Gol'dade**, and R. Ya. Deberdeev*

*Kazan State Technological University,
ul. K. Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

**Belyi Institute of Mechanics of Metallopolymer Systems, National Academy of Science of Belarus,
ul. Kirova 32a, Gomel, 246652, Belarus

Abstract—Corona electrets based on a vinyl chloride–vinyl acetate copolymer and its compositions with talc were studied. A high value and stability of charge in polymeric corona electrets are due to simultaneous external and dipolar polarization. An increase in the filler concentration first increases and then decreases the parameters of the electret state of the material. The introduction of talc changes the type and depth of energy traps of injected charge carriers in the copolymer, as well as the mobility of dipolar groups of its macromolecules.