

УДК 541.64:678

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Загидуллина И.А., Галиханов М.Ф., Ахтямова С.С.

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский университет»,
420015, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68*

e-mail: zagidullina_inna@mail.ru

Исследовано влияние титаната бария на термостабильность электретных характеристик полиэтиленовых композиций. Введение титаната бария в полиэтилен ведет к повышению термостабильности его электретных свойств на 60 °С.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария на термостабильность электретных свойств полимера.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был выбран полиэтилен высокого давления, в качестве наполнителя использовался титанат бария [1-8].

Полимерные композиции получали смешением полимеров друг с другом или полимеров с наполнителем на лабораторных микровальцах ВК-4 с регулируемым электрообогревом. Образцы изготавливали в виде пленок и пластин толщиной 0,1–1,0 мм прессованием на гидравлическом прессе в соответствии с ГОСТ 12019-66. Электретирование полимерных пленок осуществляли в коронном разряде с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пленкой и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед элек-

третированием пленки выдерживались 10 минут в термошкафу при температуре 100 °С.

Хранение электретных образцов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре и влажности.

Термостимулируемая релаксация потенциала поверхности (ТСРП) проводилась следующим образом: образец помещался под измеритель потенциала поверхности и нагревался с постоянной скоростью с помощью электрической печки. Регистрацию и визуализацию спектров ТСРП осуществляли на персональном компьютере. Сравнение кривых спада электретной разности потенциалов композиционных пленок представлены в относительных единицах.

$$U_{\text{отн}} = U_{\text{ЭРП}} / U_{\text{ЭРП0}},$$

где $U_{\text{ЭРП0}}$ – первоначальное значение электретной разности потенциалов образцов.

Время релаксации τ_p определялось как время, за которое заряд электрета уменьшается в e раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод ТСРП для изучения характеристик электрета обладает некоторыми преимуществами перед другими методами термоактивационной спектроскопии, т.к. исследование проводится бесконтактным способом и, таким образом, исключается влияние верхнего электрода. Это особенно важно при исследовании электретированных образцов, т.к. имеется соответствие режиму, при котором эти материалы эксплуатируются.

Исследования методом ТСРП композиций на основе ПЭВД с титанатом бария показали, что с добавлением в полимер наполнителя стабильность электретного состояния увеличивается (рис. 1). Уже при введении в ПЭВД 2 об.% BaTiO_3 электрет разряжается при более высоких температурах.

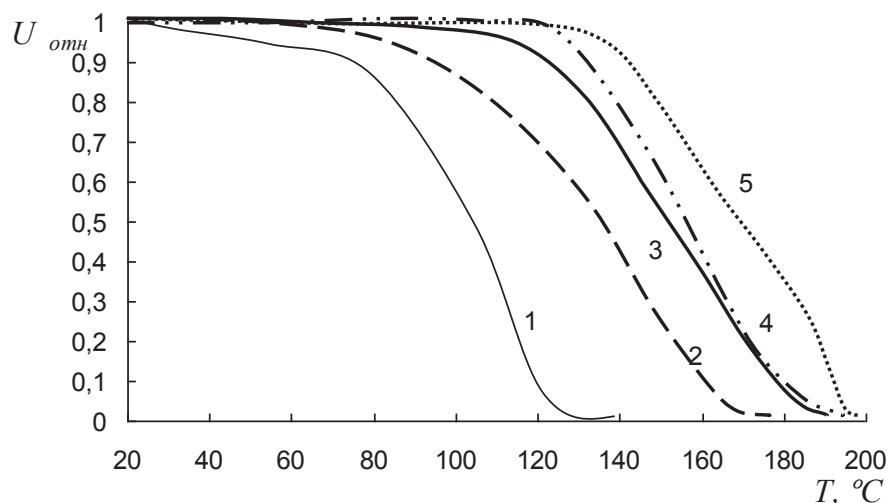


Рис. 1. Зависимость поверхностного потенциала от температуры для коронозэлектретов на основе ПЭВД (1) и его композиций с 2 об.% (2); 4 об.% (3); 8 об.% (4) и 12 об.% (5). Скорость нагревания $\beta=0,08$ °C/c

Спад потенциала поверхности у ПЭВД начинается при ~ 90 °C, соответствующей температуре размягчения полимера. Релаксация потенциала поверхности электрета при этой температуре обусловлена тем, что возрастает подвижность макромолекул полимера. При введении в ПЭВД BaTiO_3 температура начала снижения поверхностного потенциала повышается при 4 об.% до 130 °C, 8 об.% до 140 °C, 12 об.% до 150 °C. Таким образом, стабильность электретных свойств композиций ПЭВД с 12 об.% BaTiO_3 на 60 °C выше, чем ненаполненного полиэтилена. То есть, при нагреве полиэтиленового электрета до температуры плавления полимера произойдет его полная деполяризация, в случае же композиционного электрета – лишь к частичной его деполяризации.

Наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом: домены титаната бария – сегнетоэлектрика, обладающего спонтанной поляризацией, довольно сильно притягивают носители заряда, инжектируемые в полимер при коронной поляризации, и удерживают их при больших температурах, чем в случае ненаполненного полиэтилена.

Данные ТСРП композиций на основе ПЭ с титанатом бария также обрабатывались с помощью метода Тихонова, для чего кривые спада заряда регистрировались при различных скоростях нагрева (рис. 2, 3).

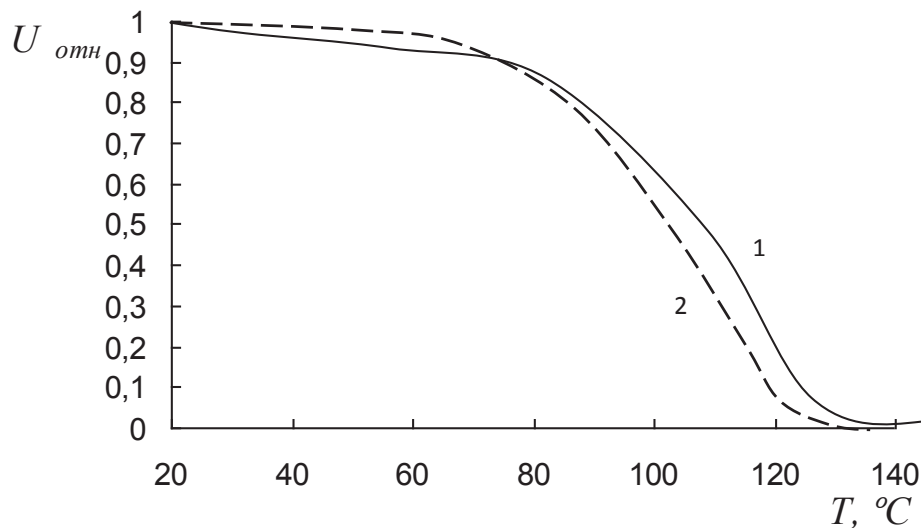


Рис. 2. Зависимость спада поверхностного потенциала от температуры коронозелктретов на основе композиций ПЭВД с 2 об.% титаната бария. Скорости нагревания образцов: 0,08 град/с (1), 0,028 град/с (2).

Версии функции распределения ЭАД по энергиям в композициях ПЭВД с BaTiO_3 (рис. 3) были построены для разных значений частотного фактора ($\omega_0 = 10^{12} \div 10^{-2} \text{ с}^{-1}$), но максимумы по энергиям не совпали ни при одном из значений ω_0 . Для композиций ПЭВД с 12 об.% BaTiO_3 , как и для других композиций ПЭВД с различным содержанием титаната бария, этого добиться невозможно, хотя для элктретов на основе ненаполненных полимеров и керамических материалов при определении частотного фактора наблюдаются совпадения максимумов по энергиям активации. Это связано с тем, что у полимерных композиционных элктретов, в отличие от гомогенных материалов, нет только одной категории ловушек инжектированных носителей зарядов – наблюдается целый спектр энергетических ловушек, а следовательно, и спектр времени релаксации заряда. Можно сделать вывод, что расчет энергии активации и частотного фактора с помощью регуляризирующих алгоритмов Тихонова не применим для композиционных материалов.

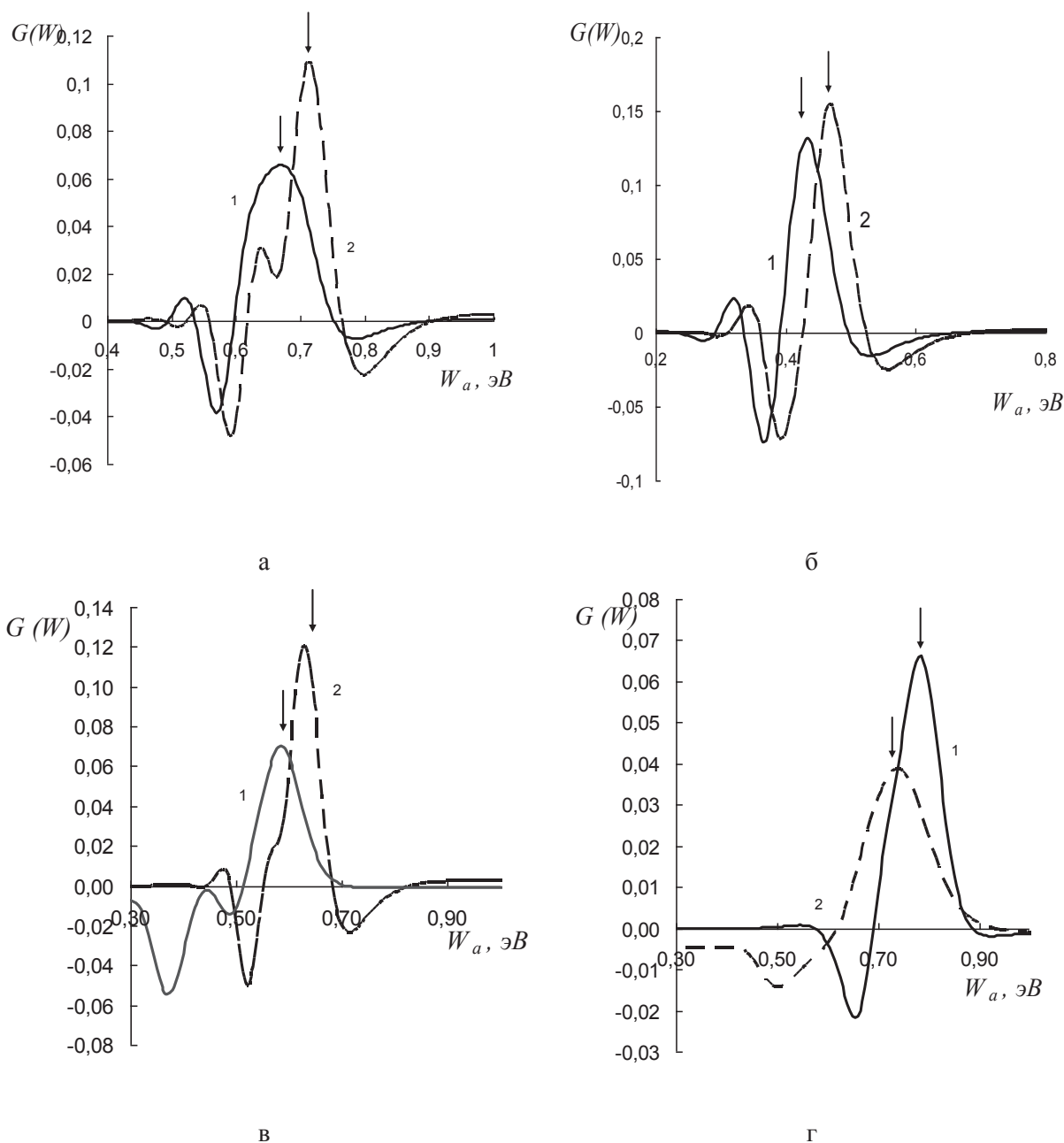


Рис. 3. Версии функции распределения ЭАД по энергиям в композиционных пленках на основе ПЭВД с титанатом бария, восстановленные по данным ТСРПП для двух скоростей нагрева 1 – 0,08 град/с, 2 – 0,028 град/с). (а) $\omega = 105 \text{ c}^{-1}$, (б) $\omega = 102 \text{ c}^{-1}$, (в) $\omega = 104 \text{ c}^{-1}$, (г) $\omega = 106 \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, при введении порошкообразного титаната бария в полиэтилен наблюдается высокая термостабильность электречных свойств. Введение титаната в полиэтилен ведет к повышению термостабильности его электречных свойств на 60 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kalogeras I.M., Vassilikou-Dova A., Neagu E.R.* /Dielectric characterization of poly(methyl methacrylate) geometrically confined into mesoporous SiO₂ glasses./ *Mat. Res. Innovat.* 2001. №4. P.322-333.
2. *Marin-Franch P., Tunnicliffe D.L., Das-Gupta D.K.* /Dielectric properties and spatial distribution of polarization of ceramic + polymer composite sensors./ *Mat. Res. Innovat.* 2001. №4. P.334-339.
3. *Аббасов Т.Ф., Оруджев А.О., Халафов Ф.Р., Кулиев М.М., Рашидов С.Ф.* /Влияние магнитного поля на изменение электрофизических свойств полиэтилена высокого давления и композиций на его основе./ *Высокомолек. соед. - Сер. Б.* 2000. Т.42. № 6. С.1060-1064.
4. *Пинчук Л.С., Зотов С.В., Гольдаде В.А., Виноградов А.В., Охлопкова А.А., Слепцова С.А.* /Поляризационная модель упрочнения термопластов, содержащих ультрадисперсные неорганические наполнители./ *Журнал технической физики.* 2000. Т.70. Вып. 2. С.38-42.
5. *Kurbanov M.A., Shakhtakhtinskii M.S., Musaeva S.N., Mamedov A.I.* /Anomal piezoelectric effect in polymer-piezoelectric composite system./ *Fizika.* 1996. V.2. №2. P.40-42.
6. *Свириденко А.И., Ковалевская Т.И., Кравцов А.Г., Бернацкая Ж.И.* /Поляризация и деполяризация пленок полиамида, наполненного стекловолокном./ *Докл. АН Беларуси.* 2000. Т.44. №5. С.119–122.
7. *Kalogeras I.M., Neagu E.R., Vassilikou-Dova A., Neagu R.M.* /Physical and chemical effects on the dynamics of the β -relaxation of PMMA in Phodamine 6G+PMMA+SiO₂ matrices./ *Mat. Res. Innovat.* 2002. №6. P.198-205.
8. *Motyl E., Lisowski M.* /Electro-physical properties of PTFE/bronze composites./ *Proc. of 11th Int. Symp. on Electrets.- Melbourne. Australia.* 2002. P.310–313.