

УДК 539.22

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Е.Е. Фомичева, Д.Э. Темнов, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров

Проведено исследование влияния дисперсного наполнителя на основе алюминия на электретные свойства полипропилена. Исследования проводились методами термостимулированной и изотермической релаксации потенциала и методом рентгеноструктурного анализа. Выявлено улучшение электретной стабильности исходного полимера при добавлении в него наполнителя, рассчитаны параметры электрически активных дефектов для материалов с различным содержанием алюминиевой пудры. Методом рентгеновского малоуглового рассеяния показано, что поверхность алюминия, входящего в композитный комплекс с полипропиленом, обладает ярко выраженными фрактальными свойствами, причем величины фрактальных размерностей свидетельствуют о значительной «шероховатости» поверхности алюминия.

Ключевые слова: электрет, полипропилен, композитные материалы, релаксация потенциала, оксид алюминия, малоугловое рентгеновское рассеяние, фракталы, фрактальные свойства поверхностей.

Введение

Широкое применение полимерных материалов в различных областях человеческой деятельности обуславливает интерес к получению полимеров с определенным сочетанием свойств, присущих тому или иному материалу. Достаточно большой интерес вызывает возможность регулирования электретных свойств полимеров путем добавления в исходную полимерную матрицу дисперсных наполнителей. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств [1].

Композитные полимерные материалы изучаются уже давно, и в литературе имеется достаточно много сведений об их механических, оптических и других свойствах. Однако изучению электретных свойств полимерных пленок с твердыми дисперсными наполнителями уделяется мало внимания. При этом электреты на основе наполненных полимерных пленок достаточно широко производятся и используются в совершенно разных отраслях промышленности.

Исследуемые материалы

В работе исследовались свойства композитных материалов, изготовленных на основе полипропилена (ПП) путем введения в полимерную матрицу дисперсного наполнителя на основе алюминия. ПП – синтетический неполярный полимер, принадлежащий к классу полиолефинов. Химическая формула: $[-CH_2 - CH-]_n$.

ПП может быть получен в изо-, синдио- и атактической конфигурации. В зависимости от молекулярного веса и содержания изотактической части свойства ПП могут изменяться в широких пределах [2]. Наибольшее промышленное значение имеет изотактический ПП.

Механические свойства ПП зависят от степени его кристалличности. ПП, подобно большинству синтетических полимеров, является хорошим диэлектриком [2]. Максимальная температура эксплуатации ПП 120–140°C.

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.

Оксид алюминия (Al_2O_3) является хорошим электретом и широко применяется в качестве высокотемпературного электроизоляционного материала.

Методика эксперимента

Исследование электретного состояния полипропилена проводилось методами термостимулированной и изотермической релаксации потенциала. Метод термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП) обладает некоторыми преимуществами перед другими методами термоактивационной спектроскопии, так как исследование ТСРП проводится бесконтактным способом, исключая влияние верхнего электрода, что особенно важно при исследовании электретных пленок, так как соответствует режиму эксплуатации пленок.

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.

В ходе эксперимента образец заряжался в поле коронного разряда до поверхностного потенциала порядка нескольких сотен вольт, затем помещался под бесконтактный измеритель потенциала и при необходимости нагревался. Величина поверхностного потенциала измерялась динамическим электрометром, описанным в [3].

При исследовании ТСРП поляризация производилась при комнатной температуре. Затем снималась температурная зависимость поверхностного потенциала при линейном режиме нагревания. При исследовании электретного состояния методом ИТРП снимались временные зависимости поверхностного потенциала при температуре поляризации образца.

Для структурных исследований ПП с наполнителем в работе использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР), который широко применяется в мировой практике для изучения природных и синтетических материалов [4, 5]. Являясь продолжением рентгеноструктурного анализа на область неупорядоченных объектов и, следовательно, используя хорошо развитый аппарат теории дифракции, этот метод дает прямую структурную информацию о природе исследуемых образцов. Нами была применена одна из методик МУР – возможность оценки фрактальных свойств поверхностей рассеивающих объектов. Для математического описания этих свойств поверхность исследуемых частиц мысленно покрывают одним слоем плотно упакованных шаров радиуса r . Если число таких шаров $N(r)$, то в случае

$$N(r) \sim r^{-D_s} \quad (1)$$

в достаточно широком интервале изменения r поверхность таких частиц называют фрактальной, а величину D_s – фрактальной размерностью этой поверхности. Для гладких поверхностей (например, для трехмерных геометрических тел) $D_s = 2$. В случае неклассической геометрии фрактальная размерность D_s принимает значения в пределах $2 < D_s < 3$, причем с ростом D_s поверхность становится все более шероховатой.

Согласно теории МУР, развитой в работе Бейла и Шмидта [6], интенсивность рентгеновского рассеяния на однородных частицах, обладающих фрактальной поверхностью, подчиняется закономерности

$$I(q) \sim q^{-(6-D_s)}, \quad (2)$$

причем применимость формулы (2) ограничена случаем, когда $qL \gg 1$, где L – максимальный размер частиц. Таким образом, из формулы (2) следует, что если интенсивность рассеяния достаточно крупными частицами имеет вид прямой и если падение интенсивности составляет не менее 1,5–2 порядков, то поверхность рассеивающего объ-

екта можно считать фрактальной. Наклон $k = \frac{\Delta(\lg I)}{\Delta(\lg q)}$ линейного участка указанной зависимости непосредственно определяет фрактальную размерность:

$$D_s = 6 - k. \quad (3)$$

Если принять, что наблюдаемая фрактальность относится к свойствам поверхности раздела фаз в исследуемом образце, то можно оценить степень ее «шероховатости» (масштаб рельефа поверхности), которая определяется величиной фрактальной размерности D_s .

Малоугловые измерения проводились с помощью блочной камеры «Kratky». Использовалась рентгеновская трубка с медным катодом (линия излучения $\text{CuK}\alpha$, длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Детектором служил фотоэлектронный умножитель. Процесс получения кривых рассеяния был автоматизирован с помощью устройства сопряжения и программного обеспечения [7]. Юстировку рентгеновской камеры и первичную обработку результатов эксперимента проводили по методике, развитой в работе [8]. Коэффициент поглощения образца определяли с помощью приставки с движущейся щелью (Moving Slit Device) [9]. Во все представленные ниже экспериментальные индикатрисы рассеяния внесены коллимационные поправки на длину первичной щели и щели детектора. При этом была использована программа, основанная на применении сплайн-интерполяции при решении обратной коллимационной задачи [10–12].

Результаты эксперимента

В ходе работы были проведены исследования электретного состояния пленок полипропилена без наполнителя и с содержанием 2 и 4 об. % алюминиевой пудры. Толщина пленок – порядка 200 мкм. Частицы наполнителя имеют пластинчатую форму с линейным размером около 30 мкм.

Образцы заряжались в поле коронного разряда в течение 1 мин. При исследовании методом ТСРП проводилась поляризация при комнатной температуре, затем снималась зависимость поверхностного потенциала от температуры в режиме линейного нагревания со скоростями 0,08 К/с и 0,03 К/с. При проведении измерений методом ИТРП поляризация проводилась при температурах 100°C и 120°C, затем снималась температурная зависимость поверхностного потенциала при температуре поляризации образца.

На рис. 1 приведены экспериментальные результаты, полученные при помощи метода ТСРП при скорости нагревания образца 0,08 К/с. Из графиков видно, что введение наполнителя улучшает электретную стабильность исходного полимера. При этом большей стабильностью обладает материал, содержащий 2 об. % алюминиевой пудры, что подтверждается и при проведении исследований методом ИТРП. Результаты измерений, полученные при температуре 120°C, приведены на рис. 2.

Обработка результатов проводилась численными методами при помощи регулирующих алгоритмов Тихонова [13]. При определении параметров электрически активных дефектов (ЭАД) этим способом восстанавливаются функции распределения ЭАД по энергиям для различных значений частотного фактора. Критерием правильности выбора значения частотного фактора является совпадение максимумов функций распределения, восстановленных для зависимостей поверхностного потенциала от температуры, полученных для разных скоростей нагревания. Рассчитанные таким образом значения параметров ЭАД приведены в таблице.

Из полученных данных видно, что при добавлении в исходную полимерную матрицу 2 об.% алюминиевой пудры в полученном композитном материале появляются

более глубокие ловушки: $E_{\text{акт}} = 1,03 \pm 0,05$ эВ против $0,81 \pm 0,05$ эВ в ненаполненном ПП и $0,83 \pm 0,05$ эВ в ПП, содержащем 4 об. % наполнителя.

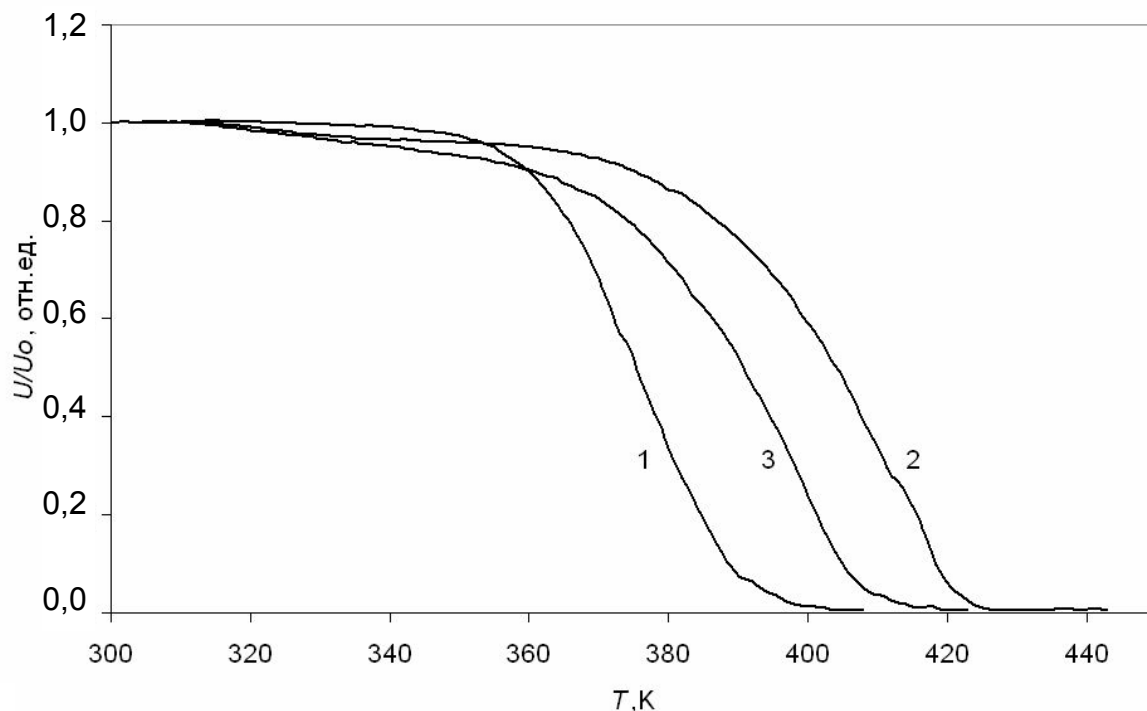


Рис. 1. Зависимость поверхностного потенциала от температуры для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда. Скорость нагревания $\beta = 0,08$ К/с. 1 – ПП; 2 – ПП + Al 2%; 3 – ПП + Al 4%

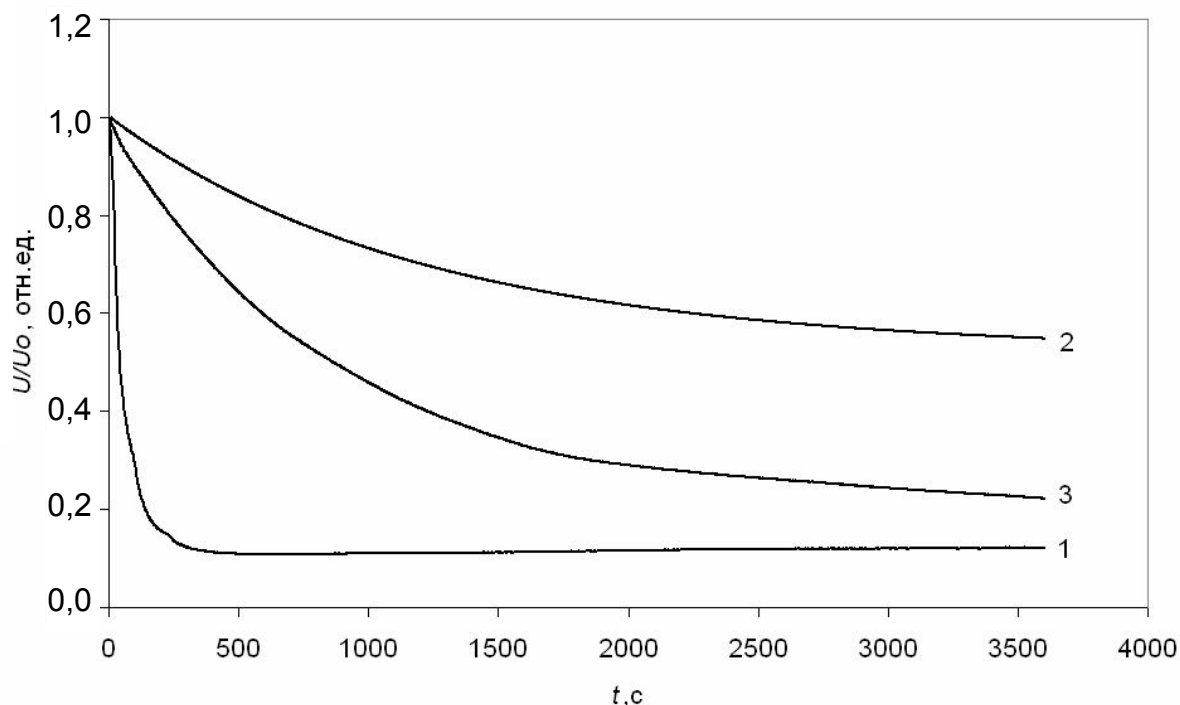


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала от времени для образцов, заряженных в поле отрицательного коронного разряда. $T = 120^\circ\text{C}$. 1 – ПП; 2 – ПП + 2% Al; 3 – ПП + 4% Al

	ω , Гц	$E_{акт}$, эВ
ПП	$5 \cdot 10^8$	$0,81 \pm 0,05$
ПП + 2% Al	10^{11}	$1,03 \pm 0,05$
ПП + 4% Al	10^8	$0,83 \pm 0,05$

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

Предположения по объяснению этих результатов можно сделать на основе данных МУР. Были получены кривые рентгеновского малоуглового рассеяния как самим ПП, так и ПП с наполнителем на основе алюминия при концентрации последнего 2 % и 4 %. На рис. 3 представлены коллимационно пересчитанные индикатрисы рассеяния указанных образцов.

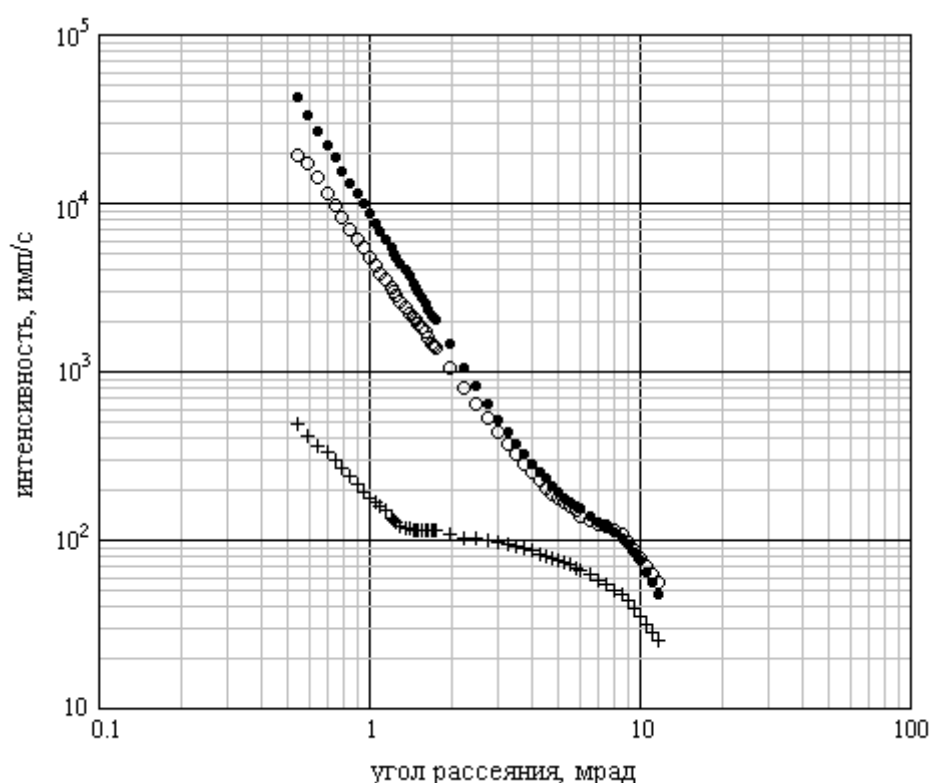


Рис. 3. Экспериментальные индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния: +++ «чистый» ПП; ○○○ ПП + 2 об. % Al ; ●●● ПП + 4 об. % Al

Как видно, наличие алюминиевого наполнителя существенно меняет профиль кривой рассеяния ПП. Более того, именно рассеяние от алюминия становится определяющим, особенно в области малых углов, в которой (в двойном логарифмическом масштабе) наблюдается ярко выраженная прямолинейная зависимость интенсивности от угла рассеяния. Допуская, что интерференционный вклад ПП–алюминий в общую индикатрису рассеяния незначителен, мы вычли из кривых рассеяния ПП+алюминий кривую рассеяния ПП, получив таким образом индикатрисы рассеяния «чистым» алюминием в составе композита (рис. 4).

Из сравнения рис. 4 с рис. 3 видно, что область прямолинейного спада интенсивности обеих кривых рассеяния заметно расширилась и составила 4 порядка. Согласно изложенной выше теории, указанный ход кривых, несомненно, свидетельствует о фрактальном характере поверхности алюминия. По формуле (3) была оценена их фракталь-

ная размерность. Эта поверхность оказалась весьма изрезанной («шероховатой»), сильно отличающейся от классически гладких (геометрических) поверхностей.

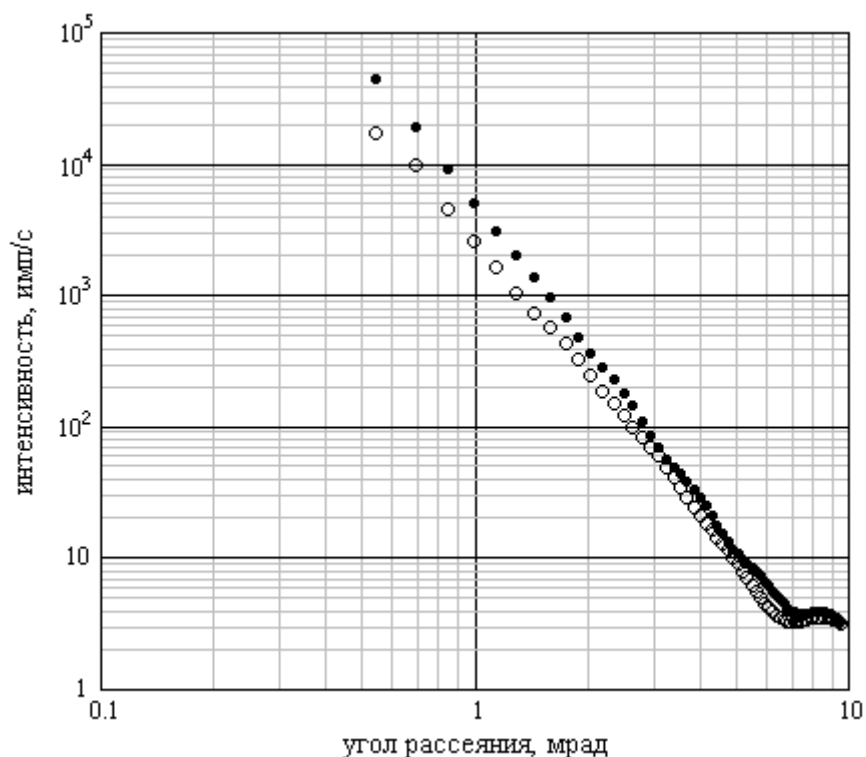


Рис. 4. Индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния от композитных образцов после устранения коллимационных искажений и вычитания индикатрисы «чистого» полипропилена: ○○○ ПП + 2 об. % Al ; ●●● ПП + 4 об. % Al

Как следует из рис. 4, 2% алюминий в составе композита обладает более высокой фрактальной размерностью $D_s = 2,490 \pm 0,025$ (большей «шероховатостью» поверхности) по сравнению с 4% алюминием в составе того же композита ($D_s = 2,250 \pm 0,016$). Можно выдвинуть предположение, что частицы алюминия имеют участки разной «шероховатости», и при переходе от 2 % к 4 % происходит слипание этих частиц по более «шероховатым» участкам их поверхности, в результате чего фрактальная размерность слипшихся частиц уменьшается.

Увеличение стабильности электретоного состояния композитных пленок с 2 % содержанием алюминиевой пудры может быть объяснено, таким образом, наибольшей удельной поверхностью наполнителя, на границе раздела с которым происходит накопление объемного заряда.

Выводы

В ходе исследований было показано, что добавление в полипропилен дисперсного наполнителя в виде алюминиевой пудры приводит к улучшению электретоных свойств исходного полимера. При этом максимальная стабильность электретоного состояния наблюдается при содержании 2 об. % наполнителя в полимерной матрице. Можно предположить, что этот результат объясняется наибольшим значением удельной поверхности наполнителя при добавлении 2 об. % алюминиевой пудры. Дальнейшее увеличение процентного содержания наполнителя приводит к слипанию его частиц, что, в свою очередь, уменьшает удельную поверхность наполнителя, на границе раздела с которым происходит накопление заряда.

Литература

1. Основы создания полимерных композиционных материалов: Учеб. пособие / А.Е. Заикин, М.Ф. Галиханов. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2001. – 140 с.
2. Полипропилен / Пер. со словацкого под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. – 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. Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation // in: Small-angle X-ray scattering. – London: Academic Press, 1983. – P. 53–84.
5. Porod G. General Theory // in: Small-angle X-ray scattering. – London: Academic Press, 1983. – P. 17–52.
6. Bale H.D., Schmidt P.W. The theory of small-angle X-ray scattering by the fractal surfaces // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 53. – P. 596–603.
7. Мельничук А.П., Прищепенко О.Б., Смирнов А.В., Федоров Б.А. Прецизионная юстировка камеры Краткого и программа первичной обработки данных рентгеновского малоуглового рассеяния // Изв. вузов. Приборостроение. – 2002. – Т. 45. – С. 48–54.
8. Мельничук А.П., Волков С.А., Смирнов А.В., Поживилко К.С., Зинчик А.А., Стафеев С.К., Федоров Б.А. Современные возможности компьютеризации малоуглового рентгеновского дифрактометра // Изв. вузов. Приборостроение. – 1998. – Т. 41. – С. 50–53.
9. Stabinger H., Kratky O. A new technique for the measurement of the absolute intensity of X-ray small angle scattering. The moving slit method // Makromol. Chem. – 1978. – V. 179. – № 6. – S. 1655–1659.
10. Смирнов А.В., Сизиков В.С., Федоров Б.А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций // Изв. вузов. Приборостроение. – 2006. – Т. 49. – С. 41–47.
11. Greville T.N.E. Theory and Applications of Spline Functions. – London: Acad. Press, 1969.
12. Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // J. Appl. Cryst. – 1971. – V. 4. – № 3. – P. 210–223.
13. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1986.

Фомичева Елена Егоровна	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, fee83@yandex.ru
Темнов Дмитрий Эдуардович	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, detem@yandex.ru
Смирнов Александр Витальевич	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, smirnav@phd.ifmo.ru
Федоров Борис Александрович	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, borisfedorov@phd.ifmo.ru