

УДК 621.319.2: 541(67+ 68)

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

А.М. Минзагирова¹, М.Ф. Галиханов², Ю.С. Воронина³

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет; 420015, Россия, Казань; ул. к. Маркса, 68; e-mail: alsu.minzagirova@mail.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический университет; 420015, Россия, Казань; ул. к. Маркса, 68; mgalikhanov@yandex.ru.

³Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова; 308012, Россия, Белгород, ул. Костюкова, 46; e-mail: yuliavoronina@mail.ru

Аннотация. Для изучения влияния нанонаполнителя на электретные свойства полимера получены полимерные композиционные материалы на основе полипропилена. В качестве нанонаполнителя использовался перспективный наполнитель для полимеров – монтмориллонит. Исследование направлено на выявление влияния монтмориллонита, на изменение электретных свойств полипропилена и влияние процесса электретирования на физико-механические свойства полипропилена. Электретирование образцов производилось в поле коронного разряда. Экспериментальным путем было выявлено наиболее оптимальное количество наполнителя для улучшения электретных свойств полипропилена. Электретные свойства характеризуются показателями потенциала поверхности (V), напряженности электростатического поля (E) и поверхностной плотностью электрических зарядов ($\sigma_{\text{эф}}$). Наибольшее повышение наблюдается при введении 4 мас.% монтмориллонита, что объясняется появлением новых энергетических ловушек. Обработка композиций, на основе полипропилена с добавлением монтмориллонита в количестве 4 мас.% в поле коронного разряда и исследование физико-механических свойств показало, что происходит некоторое повышение прочности полученного материала.

Ключевые слова: полимерный электрет, полипропилен, монтмориллонит, электретные характеристики, композиционный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерная промышленность является одной из наиболее быстрорастущих отраслей экономики России. Связано это с недорогим и локализованным сырьем, а также с быстрым ростом агрокомплекса, пищевой, фармацевтической промышленности и комплекса ЖКХ, являющихся основными потребителями полимерной продукции (упаковка, одноразовая посуда, трубы, фитинги и другие изделия).

Одним из направлений использования полимеров является изготовление на их основе электретов. Электрет – это диэлектрик который на протяжении длительного времени сохраняет поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое приводит к поляризации (или заряджению) этого диэлектрика [1, 2].

Наибольшее распространение электреты получили в производстве преобразующих устройств, являющихся элементами систем автоматического управления и обработки данных. Электреты могут применяться и в качестве своеобразных аккумуляторов электрической энергии. Нагревание электрета, например, в аварийной ситуации, может дать ток, достаточный для питания радиопередатчика. Использование электретных материалов в узлах трения позволяет регулировать процессы, сопровождающие трение и имеющие электрическую природу: накопление зарядов, электродные реакции, прохождение тока и т.д. В медицине используются электретные имплантаты, стимулирующие рост и восстановление костной ткани. Электретирование внутренней поверхности искусственных сосудов исключает образование агрегатов частиц крови и, как результат, снижает вероятность возникновения тромбоза. Также, электрические поля могут подавлять рост и развитие микроорганизмов, что позволило применить электреты для создания упаковки, которая способствует увеличению срока хранения различных пищевых продуктов (активная упаковка). Кроме того, активные электретные материалы могут влиять на равновесие коллоидных систем, какими являются многие пищевые продукты, например, молочные [1-4].

Однако электреты на основе многих полимеров имеют низкие и нестабильные электретные характеристики. Повысить которые, можно следующими способами: изменением параметров получения полимерных электретов; ионизацией поверхности (физической или химической); введением в полимер наполнителей или других полимеров [5-9]. Учитывая, что введение наполнителя имеет влияние не только на электретные свойства, но и на физико-механические характеристики полимеров, наиболее оптимальным является использование именно этого способа.

Ранее проведенные исследования [8-12] показали, что введение такого наполнителя как монтмориллонит, оказывает значительное влияние на улучшение комплекса свойств полимеров. Поэтому целью данной работы стало изучение влияния монтмориллонита на электретные свойства полипропилена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования выбрали полипропилен марки PP4215M, который обладает высокой стойкостью к термоокислительному старению, повышенной устойчивостью к моющим средствам, высокой ударной прочностью, улучшенными антистатическими и технологическими свойствами; монтмориллонит марки 15А, глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов.

Приготовление композиции ПП с 2 или 4 мас.% монтмориллонита осуществляли в расплаве на лабораторной станции «Plastograph EC» фирмы «Brabender» с регулируемым электрообогревом при температуре 180 °С и скорости вращения роторов 50 - 150 об/мин в течение 300 сек.

Образцы в виде пленок (0,2 мм) или пластин (2мм) изготавливались методом прессования на гидравлическом прессе GotechGT-7014-H10С при 190±5 °С с временем нагрева – 5 мин, выдержкой под давлением – 3 мин, и охлаждением – 3 мин.

Электретирование полимерных пленок и пластинок осуществляли в поле коронного разряда с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, расположенного на 20 мм над образцом. Напряжение поляризации составляло – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием образцы выдерживались 10 мин в термощкафу при 100 °С (рисунок 1).

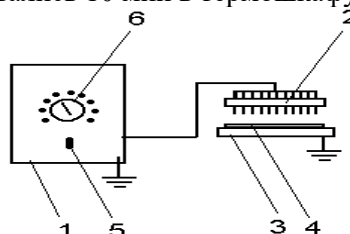


Рис. 1. Схема коронирующей установки: 1 – генератор высокого напряжения; 2 – система коронирующих электродов; 3 – нижний электрод; 4 – образец; 5 – тумблер включения-выключения генератора; 6 – регулятор подаваемого генератором напряжения.

Измерение электретных характеристик (потенциал поверхности (V), напряженность электростатического поля (E); поверхностная плотность электрических зарядов ($\sigma_{эф}$)) проводилось на приборе ИПЭП-1.

Определение прочности при растяжении σ_p и относительного удлинения при разрыве были проведены на разрывной машине М350-5СТ.

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

Исследование электретных свойств образцов в виде пленок и пластин, обработанных в поле коронного разряда, показало следующее. При исследовании электретных свойств пленок, введение 4мас.%ММ приводит к повышению потенциала поверхности на 42 % (на 30-ые сутки хранения). В случае исследования электретных свойств пластин, введение 2 и 4 мас.% ММ способствует повышению потенциала поверхности на 34% и 60 % (на 30-ые сутки хранения) соответственно (табл. 1).

Таблица 1.

Электретные свойства исследуемых образцов

Композиционный материал	Начальное значение			Значение на 30-ые сутки		
	V _s , кВ	E, кВ/м	$\sigma_{эф}$, $\mu\text{C}/\text{m}^2$	V _s , кВ	E, кВ/м	$\sigma_{эф}$, $\mu\text{C}/\text{m}^2$
Пленки						
ПП	0,57	35,6	0,316	0,19	12,4	0,108
ПП+2мас.%ММ	0,47	29,3	0,262	0,13	8,3	0,074
ПП+4мас.%ММ	0,93	57,9	0,518	0,27	16,8	0,154
Пластины						
ПП	0,74	49,4	0,436	0,26	17,3	0,152
ПП+2мас.%ММ	0,82	53,8	0,566	0,35	23,0	0,242
ПП+4мас.%ММ	0,99	70,6	0,624	0,42	29,0	0,263

Резкий спад потенциала поверхности в первые сутки хранения для полимерных пластин и пленок (рисунок 1, 2) обусловлен высвобождением носителей заряда из мелких поверхностных энергетических ловушек. После этого величина потенциала поверхности стабилизируется на значении, величина которого определяется количеством инжектированных носителей заряда, попавших в глубокие энергетические ловушки. Повышенные значения потенциала поверхности для композиционных материалов по сравнению с ненаполненным полипропиленом обуславливаются появлением новых уровней захвата (т.е. новые категории энергетических ловушек) инжектированных носителей заряда на границе раздела фаз «полимер-наполнитель». Изменение показателей напряженности электрического поля и поверхностной плотности зарядов для исследуемых образцов от времени хранения и от количества наполнителя аналогичен изменению потенциала поверхности.

Более высокие значения электретных характеристик для пластин по сравнению с пленками на 30-е сутки объясняются меньшей вероятностью компенсации инжектированных носителей зарядов в процессе электретирования и хранения за счет большей толщины диэлектрического слоя композиции.

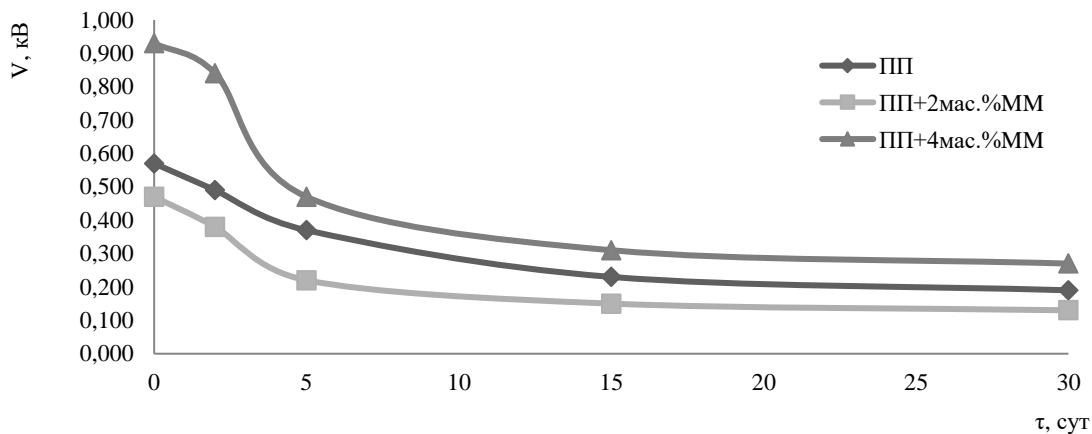


Рис. 1. Зависимость потенциала поверхности пленок (0,2 мм) полипропилена и его композиций с монтмориллонитом от времени хранения

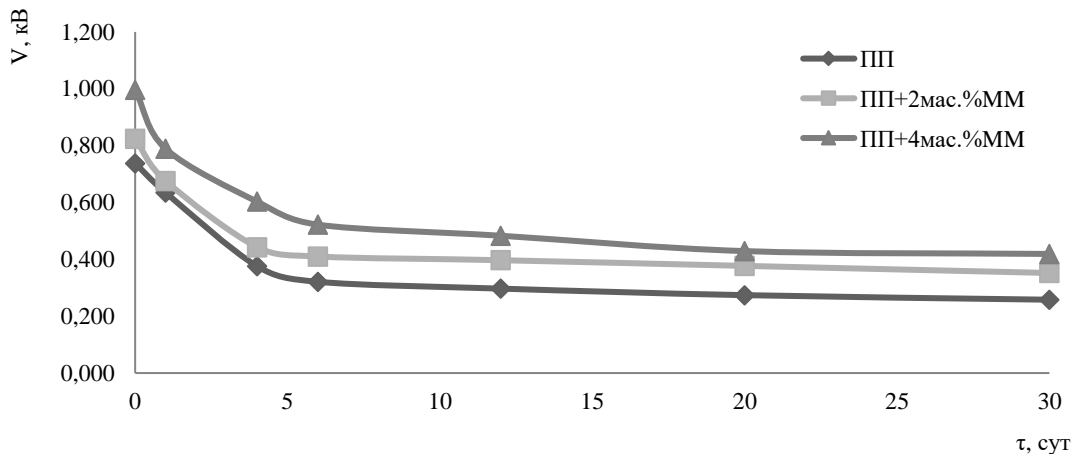


Рис. 2. Зависимость потенциала поверхности пластинок (2 мм) полипропилена и его композиций с монтмориллонитом от времени хранения

Таким образом, лучшими электретными свойствами обладает пластинки на основе композиции полипропилена с 4 мас. % монтмориллонита.

Следующим этапом настоящей работы было исследование физико-механических свойств исследуемых композиций. Такие характеристики, как разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве не зависят от толщины образца.

Некоторое понижение прочности при растяжении (табл. 2) при введении наполнителя связано, вероятно, с невысокой адгезией полипропилена к наполнителю. Это ведет к образованию большого количества отслаиваний и трещин уже при небольшой нагрузке на материал. Снижение

относительного удлинения при разрыве полипропилена при наполнении логично и ожидаемо. Такое влияние обусловлено рядом причин. Первая причина – это наличие на поверхности частиц наполнителя адсорбированных макромолекул полимера. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Чем ближе сегмент адсорбированной макромолекулы к твердой поверхности, тем меньшим количеством степеней свобод он обладает. В результате этого у твердой поверхности наполнителя образуется слой полимера с пониженной подвижностью. Поскольку удельная поверхность монтмориллонита высока, то доля полимера с пониженной подвижностью может быть довольно значительной. Наличие части «заторможенных» макромолекул затрудняет деформацию композиции. Второй причиной повышения снижения величины предельной деформации полипропилена связана с тем, что модуль упругости монтмориллонита гораздо выше модуля упругости полимера и частицы наполнителя не способны к столь большим деформациям. Естественно, что замещение части объема полимера твердыми частицами снижает способность композиции к деформации.

Таблица 2.

Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве полипропилена и его композиций с монтмориллонитом

	ПП	ПП + 2 мас.% ММ	ПП + 4 мас.% ММ
Исходный образец	$\sigma_p = 29,5$ МПа $\varepsilon = 596$ %	$\sigma_p = 28,0$ МПа $\varepsilon = 245$ %	$\sigma_p = 27,7$ МПа $\varepsilon = 142$ %
Образец, обработанный в поле коронного разряда	$\sigma_p = 29,5$ МПа $\varepsilon = 644$ %	$\sigma_p = 28,2$ МПа $\varepsilon = 358$ %	$\sigma_p = 29,9$ МПа $\varepsilon = 197$ %

Исследование обработанных в поле коронного разряда композиций показало, что с повышением электретных характеристик наполненного полипропилена, также повышаются прочность при растяжении (незначительно, на уровне ошибки) и относительное удлинение при разрыве. Причины данного изменения свойств полипропиленовых композиций при наполнении предстоит выяснить.

ВЫВОДЫ

Введение монтмориллонита в полипропиленовую матрицу приводит к увеличению ее электретных характеристик.

Повышение электретных свойств полипропилена при введении наполнителя связано с появлением новых типов энергетических ловушек инжектируемых носителей заряда. Наиболее оптимальным, с точки зрения повышения электретных характеристик, является введение 4 мас.% монтмориллонита в полипропилен. Обработка композиций, на основе полипропилена с добавлением монтмориллонита в количестве 4 мас.%, в поле коронного разряда, способствует повышению их физико-механических свойств.

Материал подготовлен при поддержке центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sessler, G.M. Electrets / G.M. Sessler, M.G. Broadhurst. – Berlin - Heidelberg - New York: Springer Verlag, 1980. – Pp. 25-68.
2. Kestelman, V.N. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications / V.N. Kestelman, L.S. Pinchuk, V.A. Goldade. – Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 1-45.
3. Goel, M. Electret sensors, filters and MEMS devices: New challenges in materials research / M. Goel // Current science. – 2005. – Vol. 85. – №. 4. – P. 443-453.
4. Galikhanov, M. Effect of active packaging material on milk quality / M. Galikhanov, A. Guzhova, A. Borisova // Bulgarian Chemical Communications. – 2014. – Vol. 46. – P. 142-145.
5. Kilic, A. Improving electret properties of PP filaments with barium titanate / A. Kilic, E. Shim, B. YeolYeom, B. Pourdeyhimi // Journal of Electrostatics. – 2013. – Vol. 71. – Pp. 41-47.

6. Рычков, Д.А. Стабилизация заряда полимерных электретов: монография / Д.А. Рычков, А.Е. Кузнецов, А.А. Рычков; М-во образования и науки РФ, Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высш. проф. образования "Российский гос. пед. ун-т им. А.И. Герцена". – Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. – 159 с.

7. Ramazanov, M.A. Effect of a corona discharge on the morphology and photoluminescence intensity of nanocomposites based on polypropylene (PP) and zirconia (ZrO₂) nanoparticles / M.A. Ramazanov, F.V. Hajiyeva, A.M. Magerramov, U.A. Gasanova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2017. – Vol. 53. – №. 3. – Pp. 213-217.

8. Galikhanov, M.F. Modifying the Properties of Polyethylene Electrets through the Incorporation of Montmorillonite / M.F. Galikhanov, A.M. Minzagirova, R.R. Spiridonova // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2019. – Vol. 55. – №. 6. – Pp. 679-683.

9. Minzagirova, A.M. Effect of montmorillonite on the properties of polyethylene electret / A.M. Minzagirova, M.F. Galikhanov, R.R. Spiridonova, R.Z. Khairyllin, A.O. Spiridonova // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – Pp. 020041.

10. Someya, Y. Nanocomposites based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and montmorillonite / Y. Someya, M. Shibata, Y. Sugahara // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 95. – №. 2. – Pp. 386-392

11. Magerramov, A.M. The Dielectric properties of polypropylene/Na⁺ montmorillonite nanoclays upon heating and cooling Technical Physics / A.M. Magerramov, K.V. Bagirbekov, R.L. Mamedova // The Russian Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 62. – №. 9. – Pp. 1377-1380.

12. Kamalova, R.I. Electret properties of polylactic acid–Montmorillonite composites / R.I. Kamalova, A.M. Minzagirova, M.F. Galikhanov, R.R. Spiridonova, A.A. Guzhova, R.Z. Khairullin // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – Pp. 020026.

ELECTRET MATERIAL BASED ON POLYPROPYLENE AND MONTMORILLONITE

A.M. Minzagirova¹, M.F. Galikhanov², Y.S. Voronina³

^{1,2}Kazan National Research Technological University;

³Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Annotation. To study the effect of a nanofiller on the electret properties of a polymer, polymer composite materials based on polypropylene were obtained. A promising filler for polymers, montmorillonite, was used as a nanofiller. The study is aimed at revealing the effect of montmorillonite, on the change in the electret properties of polypropylene and the effect of the electretization process on the physical and mechanical properties of polypropylene. Samples were electretized in the field of a corona discharge. Experimentally, the most optimal amount of filler was found to improve the electret properties of polypropylene. Electret properties are characterized by surface potential (V), electrostatic field strength (E) and surface density of electric charges (σ_{eff}). The greatest increase is observed with the introduction of 4 wt.% montmorillonite, which is explained by the appearance of new energy traps. Processing of compositions based on polypropylene with the addition of montmorillonite in an amount of 4 wt.% in the field of a corona discharge and the study of physical and mechanical properties showed that there is some increase in the strength of the material obtained.

Key words: polymer electret, polypropylene, montmorillonite, electret characteristics, composite material.