

## ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.319.2

**М.Ю. Васильков, Е.А. Бусыгина, Л.В. Никитина, И.Д. Кособудский**

### **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ЭЛЕКТРЕТНЫМИ СВОЙСТВАМИ, И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

*В последнее десятилетие наблюдается значительное расширение области применения полимерных электретов, однако чистые полимеры как основной материал для создания электретов во многих случаях не обладают необходимыми механическими, теплофизическими и другими свойствами, необходимыми для их практического применения. В то же время современные технологии, в том числе и медицина, требуют материалов с принципиально новыми свойствами. Вследствие этого данная работа была посвящена получению композиционных электретных материалов с заданными свойствами, состоящих из полимерного связующего и дисперсного наполнителя, и изучению их электрических свойств.*

Композиционный материал, полимер, модификация, электрет

**M.Yu. Vasilkov, E.A. Busygina, L.V. Nikitina, I.D. Kosobudsky**

### **SYNTHESIS OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH ELECTRET PROPERTIES, AND RESEARCH INTO THEIR ELECTRICAL PROPERTIES**

*Rapid growth of polymer electrets utilization is observed in recent decades. However, pure polymers as the main materials for creating electrets in many cases do not possess the mechanical, thermal or other properties needed to be applied for practical purposes. At the same time, modern technologies and medicine require materials having advanced properties. The given paper is devoted to obtaining composite electret materials with demanded properties, and consisting of polymeric binding and particulate fillers, and analysis of their electrical properties.*

Composite material, polymer, modification, electret

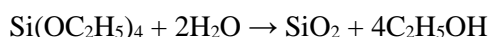
Интерес в изучении полимерных электретных материалов сосредоточен не на чистых полимерах, а на композитах на основе полимеров с различным содержанием нанодисперсного наполнителя. Использование наполнителя в коллоидном виде позволяет не только значительно увеличить напряженность поля, создаваемого элементами из таких материалов, но и существенно увеличить время жизни электретов: в последние годы удалось получить электретные материалы с временами релаксации в несколько десятков лет [1].

Широкое применение полимерные электреты нашли как в современном быту человека (электретные микрофоны, датчики, преобразователи и др.) [2], так и в различных областях медицины. В ряде публикаций уделяется значительное внимание изучению электретного эффекта в объектах биологического происхождения. Отмечается положительное влияние локальных электростатических полей, создаваемых изделиями из электретных материалов, на процессы жизнедеятельности человеческого организма [3]. Композитные пленки, нанесенные поверх различных имплантатов, обладают антибактериальным, тканезаживляющим, тромбогенным действием. Поле электрета, действуя на клеточном уровне, служит катализатором появления здоровых новообразований в живых тканях организма [4, 5]. Несмотря на значительный успех в изучении влияния электретного эффекта на биологические процессы, многие механизмы его действия и их физические закономерности до конца не выявлены, требуют дополнительных исследований.

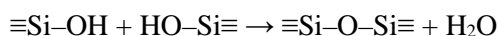
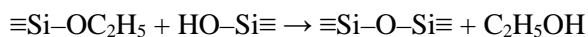
Напомним, что электреты, созданные на основе чистых полимерных материалов, обладают далеко не лучшими электрическими свойствами. Существенно улучшить электретные свойства помогает введение в исходный полимер дисперсного полярного наполнителя: при этом происходит возникновение новых структурных элементов, способных служить ловушками носителей зарядов [6, 7].

В качестве такого модифицирующего наполнителя мы использовали диоксид кремния в виде спиртового золя.  $\text{SiO}_2$  обладает рядом практически полезных свойств: абсолютно безвреден, при термическом разложении композита не претерпевает никаких изменений, связанных с образованием летучих ядовитых соединений, обладает загущающим эффектом; за счет наличия на поверхности его микроразмерных частиц силанольных связей происходит прочное их связывание системой водородных связей. Помимо этого, частицы наполнителя способны адсорбировать на своей поверхности присутствующие в полимере молекулы воды, что приводит к существенному снижению его электропроводности и увеличению стабильности сохраняемого заряда. В качестве полимерной матрицы был выбран изотактический полипропилен американской фирмы ALDRICH.

Золи диоксида кремния были получены путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (производства ЗАО Экос-1, осч.) в присутствии в качестве катализатора уксусной кислоты в среде этилового спирта:



Сразу же после гидролиза происходит реакция химической конденсации. Гидроксильная группа промежуточного соединения  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$  реагирует либо с гидроксильной группой другой молекулы тетраэтоксисилана, либо с гидроксильной группой другого продукта гидролиза, формируя мостики  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Обе реакции конденсации могут быть представлены в следующем виде:



Молярное соотношение компонентов для приготовления выбранного нами 10 масс.% золя  $\text{SiO}_2$  соответственно было равно: 8,5% ТЭОС : 17,0%  $\text{H}_2\text{O}$  : 66%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : 8,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Получение композита происходило по методике, аналогичной [10].

После добавления всего необходимого объема раствора наполнителя реакционная смесь продолжала перемешиваться и нагреваться еще в течение 10 минут. После охлаждения образованная вязкая масса композита экстрагировалась от масла *n*-гексаном в приборе Сокслета в течение 3-4 часов, а затем сушилась на воздухе. Была получена серия образцов композиционных материалов с концентрацией 10%-го  $\text{SiO}_2$  1, 2, 3, 4, 5 и 6 масс.%.

По полученным ранее результатам исследования механических свойств нанокompозитов (прочность при сжатии, твердость материала, суточное водопоглощение, удельное объемное электрическое сопротивление, разрушающее напряжение), образцом с лучшими показателями является образец с концентрацией наполнителя 3 масс.%. Его подвергли дальнейшему исследованию методами ИК-спектроскопии и ДТА.

На ИК-спектре чистого полипропилена (рис. 2) наблюдаем полосы поглощения при 968 и 998  $\text{см}^{-1}$ , которые отвечают конформациям «спираль» 1·3/1 и «плоский зигзаг» соответственно, причем полосы имеют одинаковую интенсивность, что свидетельствует об сравнимых количествах обеих конформаций.

На рис. 2 для модифицированного полипропилена видны полосы поглощения, которые характерны для аморфного гидроксильрованного кремнезема. В ближней ИК-области спектра наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  при 1105 и 810  $\text{см}^{-1}$ ; при 940  $\text{см}^{-1}$  происходят деформационные колебания силанольных связей  $\text{Si}-\text{OH}$ , которые присутствуют на поверхности частиц наполнителя. В дальней области спектра при 1640 и 3450  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются деформационные колебания адсорбционных и координационных связей молекул воды.

При сравнении результатов ИК-спектроскопии чистого и наполненного ПП в дальней области спектра наблюдается дублет около 3690  $\text{см}^{-1}$ , который соответствует колебаниям гидроксильной группы силанольной связи и свидетельствует об активной адсорбции молекул воды частицами диоксида кремния. В результате активной адсорбции молекул воды на поверхности частиц наполнителя образуется гидратная оболочка. Таким образом, из данных, полученных методом ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что частицы наполнителя, введенные в полимер, способствуют активной адсорбции молекул воды, присутствующих в растворе золя диоксида кремния, тем самым уменьшая удельную электропроводность полученного нанокompозита и увеличивая время сохранности электрического заряда, появляющегося после проведения электризации.

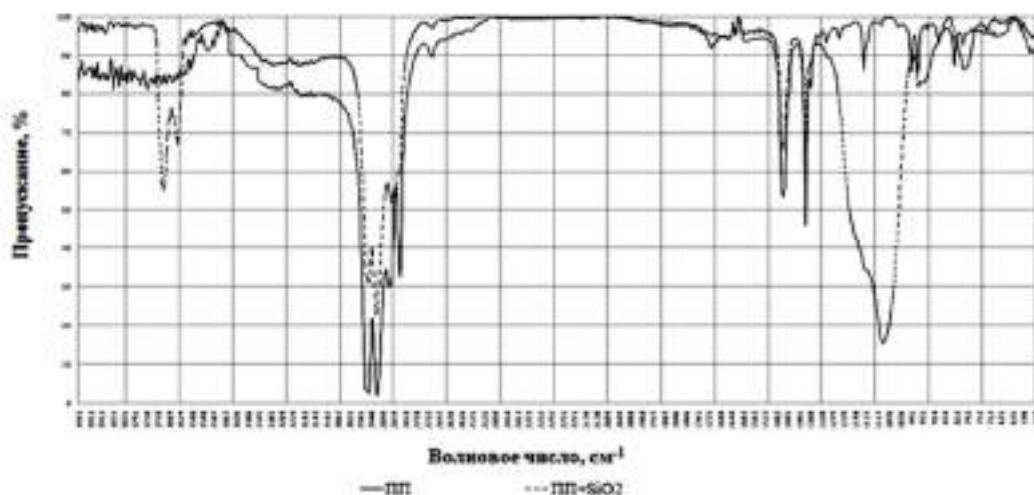


Рис. 2. ИК-спектроскопия чистого и модифицированного полипропилена (3 масс.% SiO<sub>2</sub>)

Для изучения термостабильности композитов были проведены измерения на приборе «Дериватограф ОД-103». Дериватограммы снимались при следующих условиях: ДТА – 1/10, ДТГ – 1/10, нагревание происходило от комнатной температуры до 1000<sup>0</sup>С со скоростью 10 град/мин. Масса навески составляла 200 мг. Измерение температуры осуществляли платино-платинородиевой термопарой.

Результаты исследования образца с 3 масс.% наполнителя представлены на рис. 3.

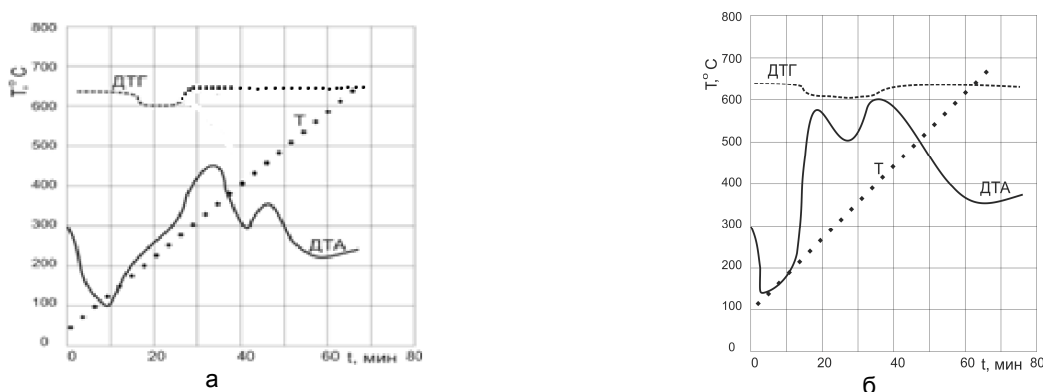


Рис. 3. Дериватограммы чистого ПП (а) и ПП с концентрацией наполнителя 3 масс.% (б)

Температура плавления модифицированного ПП понизилась относительно температуры плавления чистого полимера на 20<sup>0</sup>С и составила 120<sup>0</sup>С. Экзотермические пики, свидетельствующие о протекании процессов деструкции, окисления и изменения структуры (конформационные изменения) композита, тоже смещены в область более низких температур: 350<sup>0</sup>С→260<sup>0</sup>С, 460<sup>0</sup>С→400<sup>0</sup>С. Несмотря на снижение температур плавления и окисления композита по сравнению с чистым полимером, наблюдается увеличение его термостабильности на 40<sup>0</sup>С с 580 до 620<sup>0</sup>С.

Из анализа кривых ДТГ следует, что скорость деструкции чистого ПП выше, чем композита. Начало убыли массы, связанное с потерей адсорбированной частицами наполнителя воды, для модифицированного ПП наблюдается при 200<sup>0</sup>С, в то время как для исходного полимера это происходит при 180<sup>0</sup>С.

Затем из композитов методом прессования согласно ГОСТ 12019-66 изготавливались диски толщиной 0,5 мм, которые подвергались электризации. Электризация происходила путем термоэлектретирования постоянным электрическим полем напряжением 2кВ в течение 60 мин при 100<sup>0</sup>С. Схематическое изображение процесса зарядки дисков представлено на рис. 4.

В результате нагрева образца происходит образование пар носителей заряда (электрон – дырка, положительный ион – отрицательный ион), которые разводятся в разные стороны прикладываемым электрическим полем и накапливаются у границ диэлектрика, на границе раздела фаз, неоднородностях и т.п.

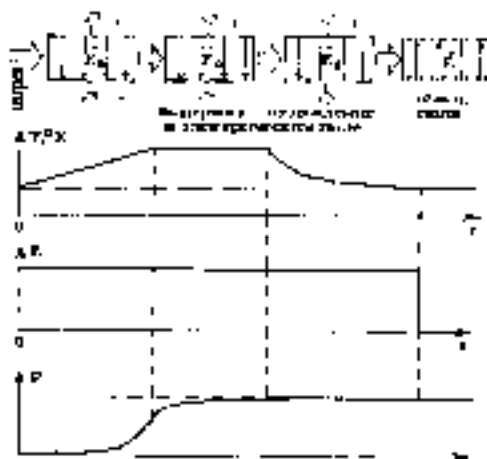


Рис. 4. Схема проведения процесса термоэлектретирования полученных композитных дисков

Часть из них захватывается ловушками – электрически активными дефектами материала (неоднородностями структуры полимера и наполнителя), способными захватывать и удерживать носитель заряда, что способствует образованию объемно-зарядовой поляризации. Помимо этого, частицы полярного наполнителя ориентируются в матрице по внешнему полю и после снятия напряжения «вмерзают» в полимер, что приводит к появлению дипольной поляризации.

Измерение электрических параметров проводили компенсационным методом с использованием динамического конденсатора по ГОСТ 25209-82 на трех участках поверхности дисков [8]. Полученные экспериментальные данные усреднялись. На рис. 5 в виде диаграммы представлены результаты эксперимента по определению поверхностного потенциала электретных дисков.

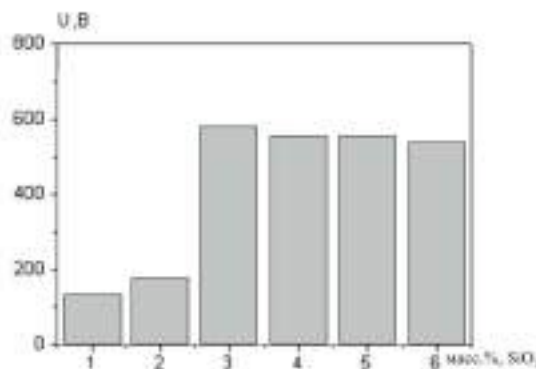


Рис. 5. Зависимость величины поверхностного потенциала композитных дисков в зависимости от концентрации дисперсного наполнителя (SiO<sub>2</sub>)

Необходимо заметить, что чистый полипропилен проявляет слабые электретные свойства с небольшим временем релаксации (несколько часов) и величиной поверхностного потенциала около 0,15 кВ [9].

Из анализа диаграммы видно, что даже незначительное введение наполнителя способствует существенному увеличению электретных свойств исходного материала. Наибольшее влияние наполнителя наблюдается при его концентрации 3 масс. %.

Таким образом, проведенное исследование показало, что введение в изотактический полипропилен нанодисперсного диоксида кремния в небольших количествах существенно увеличивает термостабильность и электретные свойства получаемых композитов, причем наилучший результат наблюдается при 3 масс.% содержании дисперсного наполнителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yang D. PVDF/SiO<sub>2</sub> hybrid composite electret films and effects / D. Yang, W. Bai, Z. Wu et al. // 9th International Symposium on Electrets (ISE 9) Proceedings. 1996. P. 33-41.
2. Ni H. Desalination by electret technology / H. Ni, R. Amme, Y. Jin // Desalination. 2005. V.174. P. 237-245.

3. Щербаченко Л.А. Электретный эффект и процессы электропереноса в дисперсных системах органического и неорганического происхождения / Л.А. Щербаченко, В.С. Борисов, Е.С. Барышников и др. // Журнал Технической физики. 2009. Т. 79. вып. 9. С. 129-136.

4. Макаревич А.В. Электрические поля и электроактивные материалы в биологии и медицине / А.В. Макаревич, Л.С. Пинчук, В.А. Гольдаде. Гомель: ИММС НАНБ, 1998. 106 с.

5. Кулин Е.Т. Биоэлектретный эффект / Е.Т. Кулин. Минск: Наука и техника, 1980. 216 с.

6. Гороховатский Ю.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. М.: Наука, 1991. 248 с.

7. Гороховский А.В. Получение синтетического серпентинита. Оптические и трибологические характеристики олеофильных дисперсий / А.В. Гороховский, О.А. Смирнова, А.С. Азаров, В.В. Сафонов, Е.В. Третьяченко, В.Г. Гоффман, А.А. Шиндров, Т.Н. Колбасина // Вестник СГТУ. 2012. № 4. С. 85-90.

8. Сканава Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г.И. Сканава. М.: Гостехиздат, 1949. 500 с.

9. Темнов Д.Э. Стабильность электретного состояния пленок полипропилена в зависимости от содержания дисперсного наполнителя (аэросил) / Д.Э. Темнов, Е.Е. Фомичева // Научные и научно-педагогические кадры инновационной России. 2010. С. 93-98.

10. Кособудский И.Д. Исследование фазового состава и некоторых свойств наноразмерных частиц железа в матрице п-парафина (докозана) / И.Д. Кособудский, В.В. Севостьянов, Г.Ю. Юрков // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2000. № 1. С. 135-139.

**Васильков Михаил Юрьевич** – аспирант кафедры «Химия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

**Mikhail Yu. Vasilkov** – Postgraduate Department of Chemistry, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

**Бусыгина Елена Андреевна** – магистр кафедры «Химия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

**Elena A. Busygina** – Master Programme Student Department of Chemistry, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

**Никитина Людмила Владимировна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

**Ludmila V. Nikitina** – Ph. D., Associate Professor Department of Chemistry, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

**Кособудский Игорь Донатович** – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

**Igor D. Kosobudsky** – Dr. Sc., Professor Department of Chemistry, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

*Статья поступила в редакцию 17.03.14, принята к опубликованию 20.06.14*