

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

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

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

PACS 61.05.cf, 77.22.Ej

В работе проведено исследование структурных и электрических свойств композитных полимерных пленок, полученных путем добавления в объем полипропилена дисперсного наполнителя в виде аморфного диоксида кремния (аэросил). Исследование образцов методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что поверхность частиц наполнителя является гладкой и увеличение его концентрации не приводит к образованию агломератов. Данные термоактивационной спектроскопии показывают, что релаксация электретного состояния в исследуемых образцах происходит за счет их объемной проводимости. Объяснить рост проводимости с увеличением процентного содержания аэросила можно возникновением дополнительной проводимости по поверхности частиц наполнителя.

Ключевые слова: полипропилен, аэросил, малоугловое рентгеновское рассеяние, удельная поверхность, распределение по размерам, термостимулированная проводимость, релаксация потенциала.

1. Введение

Изучение электретных свойств композитных полимерных материалов является актуальной задачей физики полимеров. Развитие техники ставит перед производителями полимеров задачу получения на их основе материалов с определенным сочетанием свойств. Одним из способов получения таких материалов является добавление в объем полимера дисперсных наполнителей. Несмотря на широкое применение получаемых таким способом композитных материалов практически отсутствуют модели, которые объясняют процессы, отвечающие за изменение электрических свойств полимеров при введении в них наполнителей. В связи с этим является актуальным исследование влияния дисперсных наполнителей на электрофизические свойства полимеров, а также выяснение механизмов, отвечающих за релаксацию их электретного состояния. Указанные свойства тесно связаны со структурой композитного материала. Совместному исследованию структурных и электретных свойств композитного материала на основе пленочного полипропилена и посвящена данная работа.

1.1. Объект исследования

Объектом исследования являлись композитные пленки на основе полипропилена с дисперсным наполнителем в виде частиц аэросила. Для получения образцов пленки использовался полипропилен (ПП) марки 01030 «бален» (ГОСТ 26996–86) плотностью 0,96 г/см³, аэросил А–175 ($\rho = 2,2$ г/см³). Толщина пленок 300 мкм. Удельное сопротивление полипропилена $\rho = 10^{14}$ Ом·см.

Аэросил (пирогенетический диоксид кремния) — аморфная фаза диоксида кремния SiO_2 , имеющая вид сферических частиц коллоидных размеров (3–10 нм) [1, 2]. Диоксид кремния является диэлектриком с удельным сопротивлением $\rho = 10^{14}$ Ом·см (20°C). На поверхности частиц диоксида кремния обычно находятся силанольные группы, в то время как связи $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ локализованы внутри частиц. Силанольные группы образуются из-за того, что валентные связи поверхностных атомов кремния насыщены лишь с внутренней стороны поверхности. Имеется «избыток валентности» на внешней стороне, который насыщается в присутствии молекул воды путем присоединения гидроксильных групп различной конфигурации. Возникающие активные центры поверхности адсорбируют воду, вследствие чего вокруг твердого силоксанового ядра возникает характерная оболочка, состоящая из гидроксильных групп и адсорбированной воды [2–5]. Образование силанольных групп в процессе получения диоксида кремния препятствует слипанию частиц при их росте [1].

1.2. Исследование структуры композитных образцов

Для характеристики структуры образцов в данной работе использовался метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Съемка проводилась на блочной камере Kratky с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения с длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Все представленные ниже экспериментальные индикатрисы рассеяния приведены к одной плотности излучения в первичном пучке (10^7 1/(с·см)), к одной толщине рассеивающей пленки (1 мм) и в эти индикатрисы рассеяния внесены коллимационные поправки [6]. Использовалась программа, основанная на применении сплайн-аппроксимации при решении обратной коллимационной задачи [7, 8].

Были получены экспериментальные интенсивности рассеяния для серии композитных пленочных образцов при различных объемных концентрациях аэросила: 2%, 3%, 4%, 6%, а также экспериментальная интенсивность рассеяния для чистого полипропилена. На рис. 1а представлены кривые в двойном логарифмическом масштабе для концентраций 2%, 3%, 6% и чистого полипропилена. Все индикатрисы рассеяния измерены в области углов от 0,6 мрад до 30 мрад, что соответствует брэгговским размерам от 250 нм до 5 нм. Как видно из рис. 1а, интенсивности рассеяния композитными образцами существенно больше интенсивности рассеяния чистого полипропилена. Таким образом, вклад последнего в общую интенсивность незначителен.

Из рис. 1а также следует, что индикатрисы рассеяния для композитных образцов отличаются всего лишь сдвигом по оси ординат. Более того, эти кривые при их нормировке на концентрацию практически совпадают в рамках экспериментального разброса (на рис. 1б представлены нормированные кривые для концентраций 2% и 6%). Это значит, что при повышении концентрации аэросила не возникает заметных интерференционных эффектов и, следовательно, частицы аэросила не образуют агрегатов.

Все индикатрисы рассеяния в области относительно больших углов имеют прямолинейную зависимость, наклон которой $\alpha = 4$. Согласно теории рентгеновского малоуглового рассеяния, протяженная прямолинейная зависимость логарифма интенсивности от логарифма угла рассеяния свидетельствует о фрактальной структуре поверхности рассеивающего объекта. Причем фрактальная размерность D_S поверхности может быть рассчитана по формуле $D_S = 6 - \alpha$ [9], и получаемая таким образом из экспериментальных кривых фрактальная размерность $D_S = 2$. Согласно теории, величина D_S для фрактальной поверхности может изменяться от $D_S = 2$ (абсолютно гладкая поверхность) до $D_S = 3$ (абсолютно шероховатая поверхность). Таким образом, опираясь

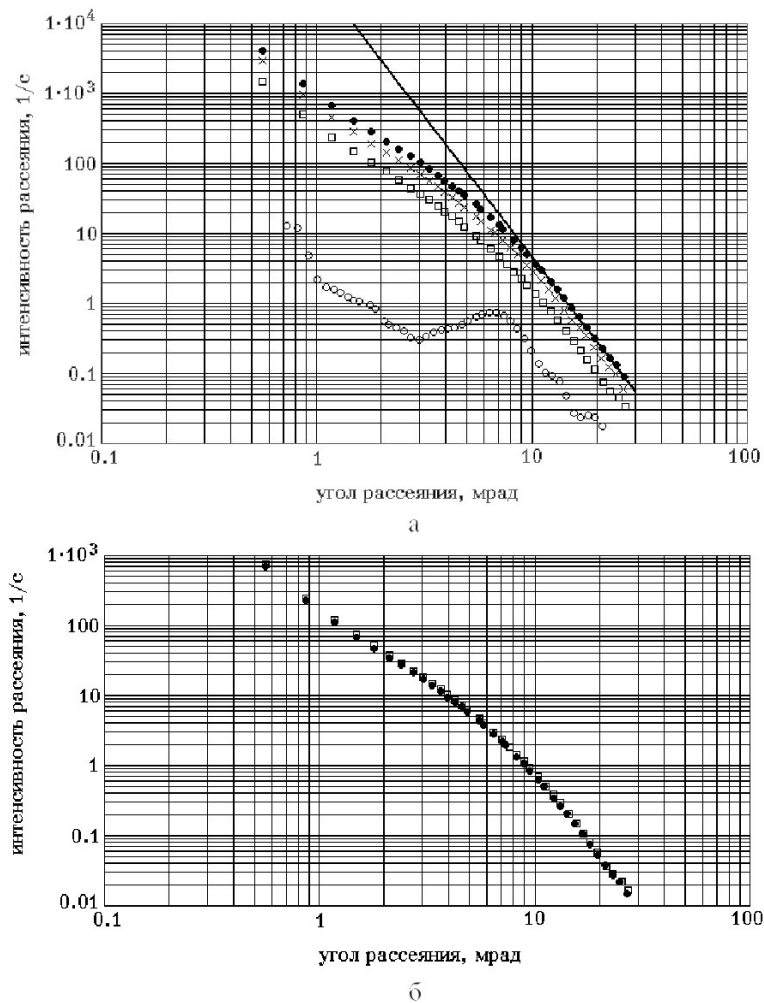


Рис. 1. Индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния от пленочных образцов: а) чистого полипропилена ($\circ \circ \circ$), полипропилена с аэросилом для концентраций 2% ($\square \square \square$), 3% ($\times \times \times$), 6% ($\bullet \bullet \bullet$); б) полипропилена с аэросилом для концентраций 2% ($\square \square \square$), 6% ($\bullet \bullet \bullet$), нормированные на концентрацию. Сплошная линия соответствует наклону $\alpha = 4$ в двойном логарифмическом масштабе

на представленные экспериментальные данные, можно утверждать, что поверхность частиц аэросила достаточно гладкая.

Для полученных кривых рассеяния методом статистической регуляризации [10] были рассчитаны функции $F(D)$ распределения объемов частиц аэросила (в предположении их сферической формы) по диаметрам D в интервале от $D_{\min} = 1$ нм до $D_{\max} = 160$ нм (рис. 2). Так как нормированные на концентрацию интенсивности рассеяния совпадают, то практически совпадают и полученные для всех композитных пленок функции распределения, одна из которых представлена на рис. 2. Произведение значения этой функции на дифференциал объема dD пропорционально суммарному объему частиц, диаметры которых заключены в интервале от D до $D + dD$. Из рисунка видно, что функция $F(D)$ имеет максимум при $D = 13$ нм и полуширину 19 нм (от 5 нм до 24 нм). Кроме того, из протяженного «хвоста» функции распределения следует, что образец содержит небольшое количество крупных частиц.

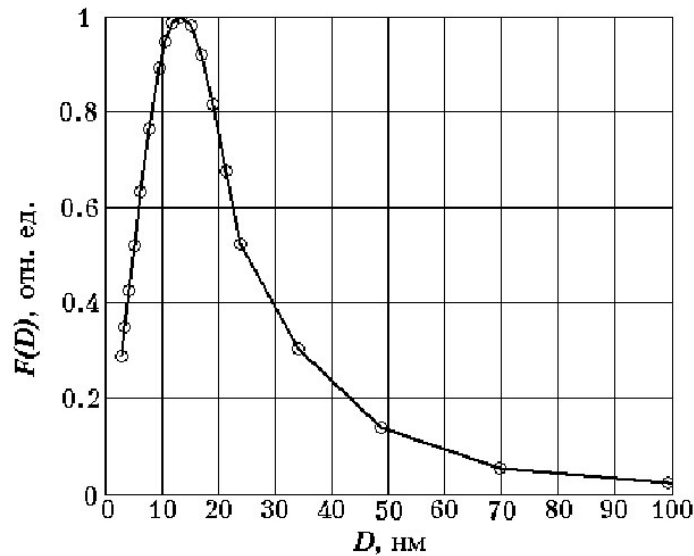


Рис. 2. Функция $F(D)$ распределения объемов частиц аэросила (в предположении их сферической формы) по диаметрам D

Если функция $F(D)$ известна, то можно рассчитать удельную поверхность наполнителя, то есть величину $S_{уд} = S_{общ}/M_{общ}$, где $S_{общ}$ — суммарная поверхность всех частиц, входящих в состав рассеивающего образца, а $M_{общ}$ — их суммарная масса. Из теории следует [11], что для системы сферических частиц

$$S_{уд} = 6 \int_{D_{min}}^{D_{max}} \frac{F(D)}{D} dD \Big/ \rho \int_{D_{min}}^{D_{max}} F(D) dD,$$

где ρ — плотность материала частиц. Расчет, проведенный в соответствии с указанной формулой при $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$ (плотность аморфного диоксида кремния), дает величину $S_{уд} = (167 \pm 4) \text{ м}^2/\text{г}$.

Рассчитанные структурные параметры порошка аэросила в пленке достаточно хорошо согласуются с техническими данными для порошка аэросила А–175 (ГОСТ 14922–77). Так средние размеры частиц порошка А–175 составляют 10 – 40 нм, по нашим данным основная масса частиц имеет размеры от 5 нм до 24 нм. Согласно ГОСТу образец содержит малое количество крупных частиц. Полученная нами функция распределения также обнаруживает наличие небольшого количества крупных частиц. Согласно ГОСТу удельная поверхность порошка составляет $S_{уд} = (175 \pm 25) \text{ м}^2/\text{г}$, по нашим данным $S_{уд} = (167 \pm 4) \text{ м}^2/\text{г}$. Следовательно, порошок аэросила в виде наполнителя в пленке имеет те же структурные параметры, что и свободный порошок.

2. Электретные свойства и проводимость исследуемых материалов

Исследование временной стабильности электретного состояния пленок проводилось методом изотермической релаксации потенциала (ИТРП). Образцы заряжались при температуре 100°C в поле коронного разряда до значения поверхностного потенциала 1,5 кВ и производилось измерение временной зависимости поверхностного потенциала при указанной температуре поляризации. Из полученных экспериментальных данных было рассчитано время релаксации электретного состояния, т.е. время, за которое поверхностный потенциал уменьшается в ϵ раз (рис. 3).

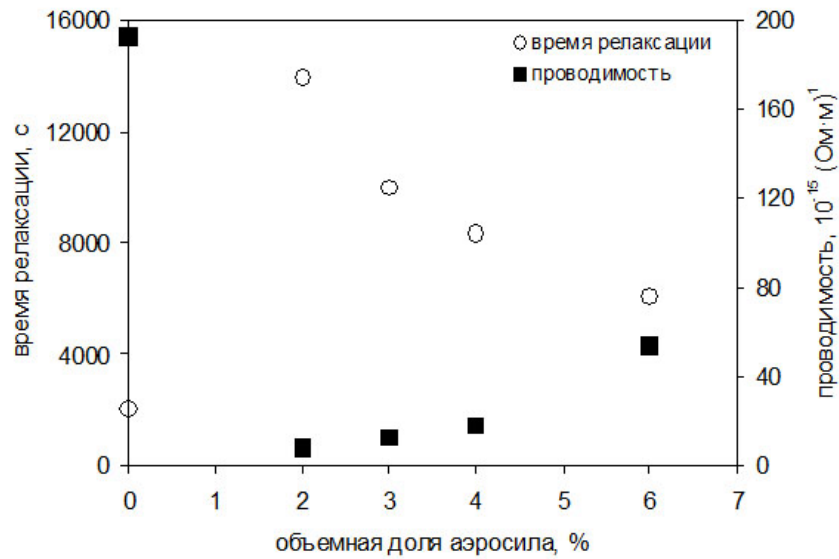


Рис. 3. Зависимость времени релаксации и удельной проводимости образцов от содержания наполнителя

Электропроводность исследуемых материалов изучалась при помощи метода термостимулированной поляризации (ТСП). Производилось измерение тока, текущего сквозь образец, в процессе нагревания от 20°C до 150°C в приложенном электрическом поле величиной 500 В/мм . Затем (без выключения электрического поля) производилось охлаждение в том же температурном диапазоне с той же скоростью. Такие циклы «нагрев—охлаждение» проводились до тех пор, пока кривая нагревания данного цикла не совпадала с кривой нагревания предыдущего цикла.

Полученные методом ТСП результаты позволили рассчитать удельную проводимость γ исследуемых образцов при температуре T :

$$\gamma = \frac{I(T)}{S \cdot E},$$

где $I(T)$ — ток при температуре T , S — площадь поперечного сечения образца, E — напряженность приложенного поля.

Результаты расчетов удельной проводимости для всех образцов при температуре $T = 140^\circ\text{C}$ приведены на рис. 3.

Из сопоставления полученных значений времени релаксации и удельной проводимости можно сделать вывод, что релаксация электретного состояния в исследуемых материалах происходит за счет проводимости.

Результаты ИК-спектроскопии, полученные для исследуемых композитных материалов, позволяют придерживаться альтернативной полиэлектролитной модели проводимости [12]. Согласно этой модели носителями заряда в полимере являются отрицательно и положительно заряженные вакансии водорода в цепях полимера. Такие вакансии возникают, например, при взаимодействии молекул воды H_2O и ее ионов H_3O^+ и OH^- с атомами водорода, входящими в структурные группы цепей $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_3-$. В той же работе [12] установлено, что короткоживущие ионы гидроксония H_3O^+ не участвуют в переносе заряда, и молекула воды выполняет роль «катализатора» в процессе генерации носителей заряда. Сравнение ИК-спектров пропускания

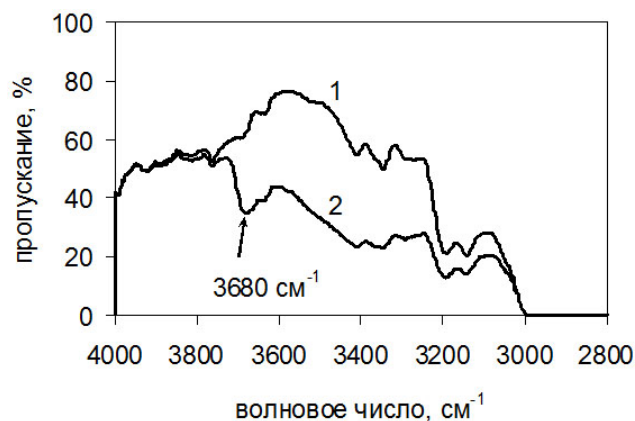


Рис. 4. ИК-спектры ненаполненного полипропилена (1), и полипропилена, содержащего 6 об.% аэросила (2)

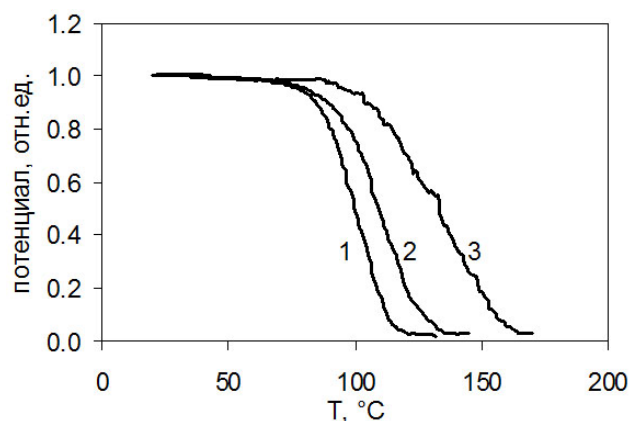


Рис. 5. Температурная зависимость потенциала для образцов, заряженных в поле коронного разряда. 1 – ПП; 2 – ПП, прогретый при температуре 100°C; 3 – ПП + 2 об.% аэросила

ненаполненного полипропилена и композитных образцов показывает появление полосы поглощения около 3680 см^{-1} при добавлении частиц аэросила (рис. 4). Полосы в данной области спектра относятся к ОН-колебаниям в SiOH-группах [3, 13, 14], образующихся на поверхности частиц аэросила в присутствии молекул воды. Возникающие гидроксильные группы активно адсорбируют воду, вследствие чего вокруг частицы аэросила возникает оболочка, состоящая из гидроксильных групп и адсорбированной воды [5].

В пользу альтернативной полиэлектролитной модели проводимости свидетельствуют и результаты исследования спада поверхностного потенциала методом термостимулированной релаксации потенциала, представленные на рис. 5. Из этого рисунка видно, что предварительный прогрев полипропилена (кривая 2 рис. 5), также как и внесение частиц наполнителя (кривая 3 рис. 5), приводит к повышению его температурной стабильности.

Таким образом, добавление аэросила в полипропилен связывает воду, являющуюся «катализатором» процесса генерации носителей заряда, и должно приводить к значительному уменьшению его электропроводности.

С другой стороны, увеличение объемной доли наполнителя приводит к общему увеличению его свободной поверхности в образце (по данным малоуглового рентгеновского рассеяния) и, как следствие, к увеличению количества ОН-групп и адсорбированных на них еще в процессе изготовления композитного материала молекул воды. В этой ситуации при достаточном увеличении процентного содержания аэросила возможно возникновение дополнительной проводимости по поверхности частиц, что, по видимому, и наблюдается на зависимости проводимости от объемной доли наполнителя (рис. 3).

Следует учесть, что частицы наполнителя, по всей вероятности [15, 16], находятся в аморфной фазе полимера, и концентрация частиц в аморфной фазе примерно в два раза превышает концентрацию частиц в расчете на весь объем полимера (табл. 1). Расчеты проводились по результатам измерений показателя преломления композитных

пленок при помощи рефрактометра Аббе. В этом случае можно говорить о том, что частицы аэросила оказывают заметное влияние на проводимость аморфной фазы.

ТАБЛИЦА 1. Степень аморфности η_{aV} полипропилена (по объему), объемная доля аэросила ε_V в расчете на весь объем полимера и объемная доля аэросила ε_{aV} в расчете на объем аморфной фазы для композитных образцов полипропилена с аэросилом

Образец	ε_V , %	ε_{aV} , %	η_{aV} , %
ПП	0	0	47,4
ПП+2%	2	4,8	41,0
ПП+3%	3	7,3	39,4
ПП+4%	4	9,9	38,0
ПП+6%	6	15,5	34,9

3. Заключение

Исследование структурных и электрических свойств композитных материалов на основе полипропилена показывает, что добавление аэросила в полипропилен не меняет структурные параметры частиц наполнителя. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния поверхность частиц аэросила является гладкой и, как следствие, увеличение объемной доли аэросила не приводит к образованию агломератов.

Результаты термоактивационной спектроскопии свидетельствуют о том, что релаксация электретного состояния в исследуемых материалах происходит за счет объемной проводимости, носителями заряда при этом являются вакансии водорода в цепях полимера.

Совместное применение методик малоуглового рентгеновского рассеяния и термоактивационной спектроскопии позволяет заключить, что рост удельной электропроводности образцов с увеличением объемной доли наполнителя связан, по-видимому, с возникновением дополнительной проводимости по поверхности частиц аэросила.

Литература

- [1] Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие // под ред. А.А. Берлина. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.
- [2] Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие // под ред. Каца Г.С. и Милевски Д.В. М.: Химия, 1981. — 736 с.
- [3] Шека Е.Ф., Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование // Физика элементарных частиц и атомного ядра. — 1996. — Т. 27, № 2. — С. 423–560.
- [4] Parida S.K., Dash S., Patel S. and Mishra B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface // Advances in Colloid and Interface Science. — 2006. — V. 121, No. 1–3. — P. 77–110.
- [5] Roy M., Nelson J.K., MacCrone R.K., Schadler L.S., Reed C.W., Keefe R. and Zenger W. Polymer Nanocomposite Dielectrics – The Role of the Interface // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. — 2005. — V. 12, No. 4. — P. 629–643.
- [6] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983. — P. 53–84.

- [7] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // *J. Appl. Cryst.* — 1971. — V. 4, No. 3. — P. 210–223.
- [8] 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, № 1. — С. 41–47.
- [9] Schmidt P.W. Use of scattering to determine the fractal dimension, In: Avnir D, editor. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, Wiley and Sons, New York, 1989. — P. 67–79.
- [10] Плавник Г.М., Кожевников А.И., Шишкин А.В. Применение метода статистической регуляризации для обработки данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Нахождение распределения неоднородностей по размерам // *ДАН СССР.* — 1976. — Т. 226, № 3. — С. 630–633.
- [11] Shull C.G., Roess L.C. X-Ray Scattering at Small Angles by Finely-Divided Solids. I. General Approximate Theory and Applications // *Journal of Applied Physics.* — 1947. — V. 18, No. 3. — P. 295–307.
- [12] Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Викторovich А.С., Гороховатский И.Ю., Карулина Е.А., Та-зенков Б.А., Темнов Д.Э., Чистякова О.В. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектролитов – волокнистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена. // *Известия РГПУ А.И. Герцена: Научный журнал. Естественные и точные науки.* — 2009. — Т. 11, № 79. — С. 47–61.
- [13] Васильев В.В., Войцеховский А.В. и др. Плазмохимическое осаждение пленок диоксида и нитрида кремния для пассивации поверхности КРТ. // *Прикладная физика.* — 2007. — Т. 5. — С. 62–66.
- [14] Каток К.В., Янишпольский В.В., Тертых В.А., Оранская Е.И. Наночастицы золота в поверхностном слое кремнеземных матриц. // *Наноструктурное материаловедение.* — 2008. — Т. 1. — С. 20–26.
- [15] Электрические свойства полимеров. Под ред. Б.И. Сажина. Изд. 3-е, перераб. Л.: Химия, 1986. — С. 191–219.
- [16] Денисов Е.Т. «Окисление и деструкция карбоцепных полимеров», М.: Химия, 1990. — 288 с.