

На правах рукописи



005006650

Жигаева Инна Александровна

**ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЭФФЕКТА
В КОМПОЗИЦИЯХ ФТОРОПЛАСТА И ПОЛИЭТИЛЕНА
С ТИТАНАТОМ БАРИЯ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

- 8 ДЕК 2011

Казань 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель: Галиханов Мансур Флоридович
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: Ляпин Николай Михайлович
доктор технических наук, профессор
ФГУП ФНПЦ «Государственный
научно-исследовательский институт
химических продуктов», заместитель
начальника технического центра

Сироткин Олег Семенович
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Казанский
государственный энергетический
университет», заведующий кафедрой
материаловедения и технологии
материалов

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный технический
университет им. Ю.А. Гагарина»,
г. Саратов

Защита диссертации состоится «28» декабря 2011 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета

Автореферат разослан «26» ноября 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета  Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Расширяющиеся области применения электретов (электроника, фильтрация, медицина, упаковка и т.д.) обуславливают необходимость разработки электретных материалов с высокими и стабильными (также при повышенных температурах) свойствами. Этим критериям отвечают электреты на основе неорганических материалов, в том числе пьезо- и сегнетоэлектрики. Недостатком таких материалов является трудность изготовления изделий на их основе, определенная сложность процесса электретирования, существенная дороговизна.

В последнее время наблюдается замена неорганических материалов на полимерные композиционные материалы и конструкции, преимуществами которых является возможность относительно легкого управления их свойствами. Варьируя вид полимера и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, можно получить широкий спектр электретных материалов с требуемым набором свойств. Недостаток полимерных электретов – низкая стабильность электретных свойств при повышенных температурах – может быть устранен путем их наполнения неорганическими пьезо- и сегнетоэлектриками.

Однако предлагаемые технологии создания электретов на основе композиций полимеров с пьезо- и сегнетокерамикой трудоёмки – они подразумевают перевод полимера в вязкотекучее состояние и отверждение в электрическом поле или коронном разряде. При этом применяется сложное аппаратное оформление и практически невозможно достичь высокой скорости процесса электретирования. Поэтому поиск компонентов для получения композиционных материалов, способных к электретированию с использованием простого и эффективного метода – коронного разряда, является перспективным.

Целью работы явилась разработка материалов с высокими и стабильными при повышенных температурах электретными характеристиками на основе полимерных композиций, заряжаемых в коронном разряде.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи:**

- изучить электретные свойства полимерных сегнетоэлектриков и их стабильность при повышенных температурах;
- изучить электретные свойства смесей полимеров, исследовать их коллоидную гетерогенную структуру и определить её влияние на величину и стабильность электретных свойств;
- изучить проявление электретного эффекта в полимерах с сегнетоэлектриком с температурой Кюри, сравнимой с температурой переработки полимера, на примере титаната бария;
- изучить изменение структуры и свойств полимеров при наполнении,

смешении и электретировании;

- оценить эффективность использования полученных композиций в традиционных областях применения.

Научная новизна работы. Установлено, что электреты на основе статистического сополимера винилиденфторида и трифторхлорэтилена и полиэтилена высокого давления с высокими и стабильными при повышенных температурах электретными свойствами можно получить в коронном разряде при введении в полимер 2-12 об.% порошкообразного титаната бария, домены которого способны ориентироваться при температурах ниже точки Кюри. Показано, что повышение температурной стабильности электретных свойств полимерных композиций на 40-60 °С связана с высокой энергией захвата инжектированных носителей заряда сегнетоэлектрическим наполнителем, что препятствует релаксации гомозаряда при разориентации доменов сегнетоэлектрика. Установлено, что в электретных композициях полиэтилена с титанатом бария содержание кислородсодержащих групп на поверхности значительно меньше, чем у полиэтиленовых электретов.

Практическая ценность работы. Разработанные полимерные электретные композиционные материалы могут быть использованы в качестве активатора очистки сточных вод производства калиевой соли 4, 6-динитробензфураксана, интенсифицирующих процессы деструкции различных соединений в присутствии окислителя. Возможность использования активатора очистки из короноэлектретов подтверждена актом испытаний.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Международной научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых» (Йошкар-Ола, 2009), Всероссийской научно-технической и методической конференции «Современные проблемы технической химии» (Казань, 2009), XVI, XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2009, 2010), V Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (С.-Петербург, 2009), XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009), XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» (Москва, 2010), Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов, аспирантов и студентов «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Москва, 2010), XII Международной конференции «Физика диэлектриков» (С.-Петербург, 2011).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликованы 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 5 статей в сборниках научных трудов и материалах Всероссийских и Международных конференций, 3 тезиса докладов на научных конференциях и сессиях.

Благодарность. Соискатель благодарит докт. техн. наук, профессора Дебердеева Р.Я. за активное участие в планировании и обсуждении работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав и выводов. Работа изложена на 119 страницах, содержит 36 рисунков, 7 таблиц и список литературы из 139 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, определена цель, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены основные виды электретов, методы их получения и применение в различных областях; рассмотрены электреты на основе полимеров и их композиций с сегнетоэлектрическими наполнителями.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны статистический сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена (фторопласт-32Л), полиэтилен высокого давления (ПЭВД). В качестве наполнителя использовался порошкообразный титанат бария.

Полимерные композиции получали смешением на лабораторных микровальцах с регулируемым электрообогревом. Образцы изготавливали в виде пластин толщиной 0,1 – 1,2 мм прессованием на гидравлическом прессе в соответствии с ГОСТ 12019-66. Отпрессованные пленки подвергались предварительному прогреву в термошкафу. Охлаждение образцов проводилось в поле отрицательного коронного разряда.

Электретную разность потенциалов поверхности ($U_{ЭРП}$) измеряли компенсационным методом с помощью вибрирующего электрода по ГОСТ 25209-82. Эффективную поверхностную плотность зарядов ($\sigma_{эф}$) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{эф} = U_{ЭРП} \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 / \delta,$$

где $U_{ЭРП}$ – электретная разность потенциалов, В; ϵ – диэлектрическая проницаемость композиции; ϵ_0 – электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; δ – толщина образца, м.

Измерение и расчет удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) проводили в соответствии с ГОСТ 64332-71.

Измерение токов термостимулированной деполяризации (ТСД) осуществлялось при линейном нагреве пикоамперметром с помощью специальной измерительной ячейки с блокирующими алюминиевыми электродами и тефлоновой прокладкой. Регистрацию и визуализацию спектра ТСД осуществляли на персональном компьютере.

Термостимулируемая релаксация потенциала поверхности (ТСРП) определялась после зарядки образца в поле коронного разряда. Образец помещался под измеритель потенциала поверхности и нагревался с

постоянной скоростью с помощью электрической печи. Регистрацию и визуализацию спектра ТСРП осуществляли на персональном компьютере. Сравнение кривых спада потенциала поверхности представлены в относительных единицах.

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

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

Для определения фазовой структуры смеси полимеров использовали метод селективного растворения.

Снятие ИК-спектров пленок полимеров проводили на ИК-Фурье спектрометре Spectrum ВХ II (расчет проводили с базовой линией).

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на калориметре DSC 823е.

Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), модуль упругости (E) определяли по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине Inspekt mini TR – 3кН.

В третьей главе приводятся и обсуждаются результаты, полученные на основе изучения полимерных и композиционных короноэлектретов.

Для создания электретов широко применяются фторсодержащие сегнетоэлектрические полимеры, одним из которых является сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида, который хорошо заряжается в коронном разряде. Он проявляет хорошие электретные свойства: начальное значение $U_{\text{ЭРП}}$ составило 2,9 кВ, $\sigma_{\text{эф}} = 167$ мкКл/м²; в фазе стабилизации, которая начинается с 20-х суток хранения – 1,7 кВ и 98 мкКл/м², соответственно.

Изучение спектров ТСД сополимера (рис. 1) выявило наличие в нем двух уровней захвата. Первый уровень разрушается при температуре 30–40°C, что совпадает с определенной методом ДСК температурой стеклования сополимера. При этой температуре в основном преодолеваются затруднения во вращении дипольных групп, что ведет к исчезновению дипольно-групповой либо дипольно-сегментальной поляризации. Второй уровень захвата разрушается при температуре 70 – 80°C.

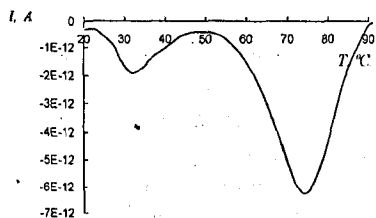


Рис. 1. Спектр ТСД фторопласта-32Л

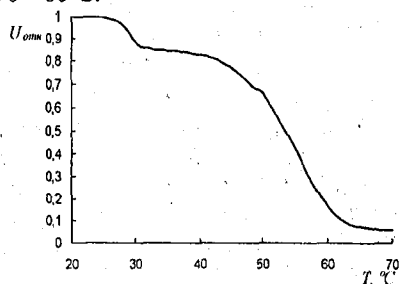


Рис. 2. Спектр ТСРП фторопласта-32Л

Величины энергии активации процессов релаксации заряда, соответствующих этим двум пикам, составляет $\sim 0,46$ эВ и $\sim 1,6$ эВ соответственно. Можно сделать вывод о том, что носители заряда локализируются в глубоких ловушках, что и обуславливает стабильный и высокий по величине потенциал поверхности.

Изучение фторопласта-32Л методом ТСРП показало, что при нагревании образца со скоростью $0,08$ град/с электретьные свойства быстро снижаются (рис. 2). На спектре спада потенциала поверхности при 30°C наблюдается скачкообразный спад потенциала поверхности, который соответствует температуре стеклования фторопласта-32Л. При 50°C наблюдается начало ещё одного спада и при 60°C значения электретьных свойств фторопласта уже недостаточны для его практического применения.

Однако фторопласт-32Л обладает некоторыми недостатками. Во-первых, это достаточно дорогой полимер. Во-вторых, при повышенных температурах (выше 50°C) стабильность его электретьных свойств резко снижается.

Снизить стоимость электрета на основе фторопласта-32Л можно добавлением в него дешевого полимера, через создание смесевой композиции. К тому же есть литературные данные, что смеси полимеров нередко обладают более высокими электретьными свойствами по сравнению с их полимерными компонентами в отдельности.

В качестве дешевого полимера был выбран крупнотоннажный и распространенный ПЭВД.

Оказалось, что электретьные свойства смеси полимеров в основном ниже, чем у фторопласта (рис. 3). В основном это связано с неудовлетворительными электретьными свойствами полиэтилена (примерно в 5 раз ниже, чем у фторопласта).

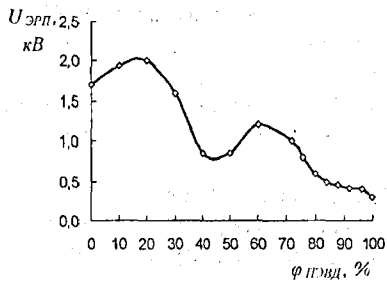


Рис. 3. Зависимость электретьной разности потенциалов смесей фторопласта-32Л — ПЭВД от содержания полиэтилена

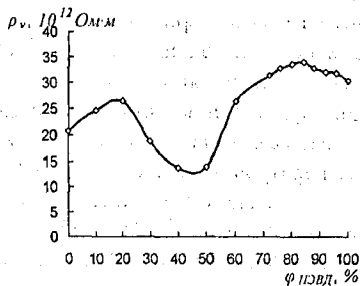


Рис. 4. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления смесей фторопласта-32Л — ПЭВД от содержания полиэтилена

Небольшое повышение электретных свойств фторопласта при введении 20% полиэтилена связано с особенностями гетерогенной структуры. Метод селективного растворения показал, что гетерогенная смесь с 20% ПЭВД представляет собой обычную дисперсию, где фторопласт-32Л является дисперсионной средой, а полиэтилен - дисперсной фазой. При этом появляется граница раздела фаз, которая служит основным поставщиком ловушек инжектированных носителей зарядов в гетерогенных композиционных материалах.

Снижение электретных характеристик фторопласта при введении 40-50% полиэтилена может быть вызвано тем, что матричная структура, характерная для данного соотношения полимеров смеси обладает непрерывной границей раздела фаз. Явление может быть объяснено тем, что граница раздела фаз представляет собой межфазную область со своей структурой и свойствами, которая определяющим образом влияет на электретные свойства смеси в целом. Межфазная область в смесях полимеров разрыхлена, характеризуется наличием избыточного свободного объема, что способствует ускорению протекания в смесях релаксационных процессов, в том числе и электрических. Другими словами у композиции увеличивается электропроводность, которая определяющим образом влияет на скорость спада заряда с поверхности электретов (рис. 4).

Таким образом, электретные свойства фторопласта-32Л при введении большого количества ПЭВД значительно не повышаются. Изучение стабильности электретных свойств при повышенных температурах показало, что для гетерогенных смесей полимеров наблюдается низкая термостабильность их электретных характеристик.

Другим путем улучшения электретных характеристик полимеров является наполнение сегнетоэлектриками - активными наполнителями, которые характеризуются наличием однородно поляризованных областей - доменов, дипольные моменты которых в отсутствие электрического поля имеют неупорядоченный характер. При наложении поля происходит преимущественная ориентация доменов в одном направлении. Поляризация сегнетоэлектриков убывает при изменении (чаще - при возрастании) температуры и исчезает в точке Кюри.

В качестве сегнетоэлектрика был выбран порошкообразный титанат бария, который обладает высоким значением поляризации $P=30$ мкКл/см², низкой точкой Кюри - 120°C, которая близка к температуре переработки и не превышает температуру деструкции полимера.

При электретировании композиций фторопласта с титанатом бария было замечено (рис. 5), что значения электретных характеристик чистого фторопласта в основном выше значений композиций с сегнетоэлектриком.

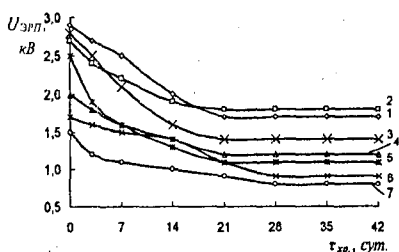


Рис. 5. Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектретов на основе фторопласта-32Л (1) и его композиций с 2 об.% (2), 4 об.% (3), 6 об.% (4), 10 об.% (5), 14 об.% (6) и 20 об.% (7) титаната бария от времени хранения

Лишь при 2 об.% содержании наполнителя наблюдается небольшое повышение электретных свойств фторопласта. Введение наполнителя, безусловно, должно привести к росту электретных характеристик фторопласта за счет появления новых уровней ловушек инжектированных носителей заряда с высокой энергией захвата. С этой точки зрения повышения $U_{ЭРП}$ композиций при 2 об.% наполнении логично. Но снижение значений электретных характеристик композиций фторопласта при добавлении титаната бария свыше 4 об.% неочевидно. Это можно объяснить следующим образом. Согласно феноменологической теории электретов эффективная поверхностная плотность зарядов $\sigma_{ЭФ}$ складывается из гомозаряда $\sigma_{ГОМ}$ и гетерозаряда $\sigma_{ГЕТ}$:

$$\sigma_{ЭФ} = \sigma_{ГОМ} - \sigma_{ГЕТ}$$

Гомозаряд в основном определяет уровень значений электретных характеристик полимера. Отрицательный вклад поляризации у фторопласта обусловлен разным дипольным моментом связей С-Ф и С-Н. У композиций фторопласта с титанатом бария дополнительный отрицательный вклад вносят домены сегнетоэлектрика. Это ведет к возрастанию доли гетерозаряда и к уменьшению заряда композиции.

Изучение спектров ТСД сополимера (рис. 6) выявило наличие в нем двух уровней захвата. При увеличении содержания наполнителя пики ТСД смещаются в область повышенных температур. Энергия активации процессов релаксации заряда изменяется в зависимости от содержания титаната бария от 1,8 до 2,1 эВ, то есть носители заряда локализируются в более глубоких ловушках, чем в случае ненаполненного фторопласта-32Л.

Изучение композиций методом ТСРП (рис. 7) показало, что стабильность электретных свойств с увеличением в композиции титана бария возрастает.

Таким образом, при введении титаната бария электретные свойства фторопласта в основном снижаются, хотя уровень электретных свойств композиций достаточен для их практического применения. В тоже время термостабильность электретных свойств фторопласта при наполнении повышается на 30-40°С. Однако, т.к. титанат бария достаточно дорогой наполнитель, желаемого удешевления фторопластового электрета не достигается.

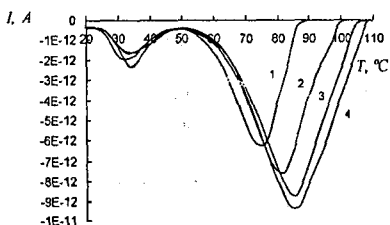


Рис. 6. Токи термостимулированной деполяризации короноэлектретов на основе фторопласта-32Л (1) и его композиций с 2 об.% (2), 6 об.% (3) и 10 об.% (4) титаната бария

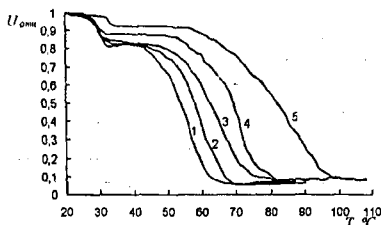


Рис. 7. Зависимость потенциала поверхности от температуры для короноэлектретов на основе фторопласта-32Л (1) и его композиций с 2 об.% (2); 4 об.% (3); 8 об.% (4) и 12 об.% (5)

При введении сегнетоэлектрического наполнителя можно ожидать повышения термостабильности электретных свойств не только у фторопласта-32Л, но и у полиэтилена. Поэтому далее было рассмотрено, как влияет титанат бария на термостабильность электретных свойств композиций ПЭВД.

При изучении особенностей поляризации композиционных пленок на основе ПЭВД и титаната бария различного состава в поле коронного разряда выяснилось, что электретные характеристики композиций ПЭВД с сегнетоэлектриком существенно выше, чем ненаполненного полиэтилена (рис. 8). Исследования показали, что сегнетоэлектрический наполнитель повышает электретные свойства полиэтилена в 2-5 раз, в отличие от обычных дисперсных наполнителей, которые способны повышать электретные свойства полимеров в 1,5-3 раза.

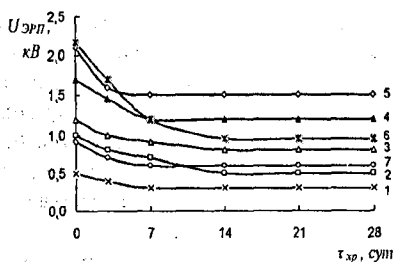


Рис. 8. Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектретов от времени хранения на основе композиций полиэтилена (1) и его композиций с 2 об.% (2), 6 об.% (3), 8 об.% (4), 10 об.% (5), 12 об.% (6) и 20 об.% (7) титаната бария

Изучение электретов методом термостимулированной деполяризации выявило интересную закономерность (рис. 9). При 4 %-ом и более наполнении ПЭВД титанатом бария при 80°C появляется отрицательный пик, не характерный для полиэтилена, интенсивность которого растет с повышением содержания BaTiO₃.

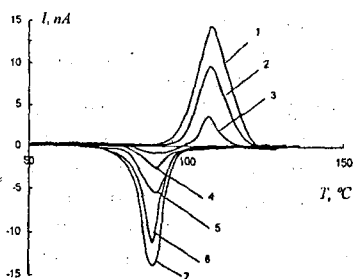


Рис. 9. Токи термостимулированной деполяризации короноэлектретов на основе ПЭВД (1) и его композиций с 2 об.% (2), 4 об.% (3), 6 об.% (4), 10 об.% (5), 14 об.% (6) и 20 об.% (7) титаната бария

Исходя из сведений о строении, свойствах сегнетоэлектриков и из данных, полученных методом ТСД, можно предположить, что отрицательный пик обусловлен деполяризацией, т.е. разупорядочиванием доменов сегнетоэлектрика, ориентированных в ходе электретирувания композиций в коронном разряде. Естественно, что чем больше содержания титаната бария в композиции, тем интенсивнее пик ТСД. Температура пика ($\sim 80^\circ\text{C}$) соответствует температуре размягчения ПЭВД. Тем не менее, уменьшение и исчезновение пика, характерного для ПЭВД ($\sim 110^\circ\text{C}$) при увеличении содержания BaTiO_3 в композиции не совсем логично.

Высокое значение поляризации BaTiO_3 способствует тому, что разориентируясь, домены сегнетоэлектрика увлекают за собой носители заряда. В этом случае происходит только исчезновение гетерозаряда. Тогда гомозаряд должен присутствовать в полимерном композиционном материале даже после проведения термостимулированной деполяризации. Для подтверждения данного механизма был проведен дополнительный эксперимент: образец поместили в термошкаф, создав те же условия, что и при методе ТСД (линейный нагрев до 200°C в течение 60 минут). Было установлено, что электретные характеристики композиций практически не изменились.

Данные метода ТСД доказывают, что домены порошкообразного титаната бария способны ориентироваться ниже температуры Кюри. Это дает возможность, во-первых, электретировать готовые композиции с получением изделий с высокими и стабильными электретными характеристиками в потоке и, во-вторых, открывается возможность перерабатывать листовые и пленочные короноэлектреты в изделия обычными методами переработки пластмасс (вакуумформование, штампование) без значительной потери ими электретных свойств.

Исследования методом термостимулированной релаксации потенциала поверхности композиций на основе ПЭВД с титанатом бария показали, что с добавлением в полимер наполнителя стабильность электретного состояния увеличивается (рис. 10). Спад потенциала поверхности у ПЭВД начинается при $\sim 90^\circ\text{C}$, соответствующей температуре размягчения.

Релаксация потенциала поверхности электрета при этой температуре обусловлена тем, что возрастает подвижность макромолекул полимера. Уже при введении в ПЭВД 2 об.% $BaTiO_3$ электрет снижает свои характеристики при 100 °С, 4 об.% при 130 °С, 8 об.% при 140 °С, 12 об.% при 150 °С.

Стабильность электретных свойств композиций ПЭВД с 12об.% $BaTiO_3$ на 60°С выше, чем ненаполненного полиэтилена. Так, при нагреве полиэтиленового электрета до температуры плавления полимера произойдет

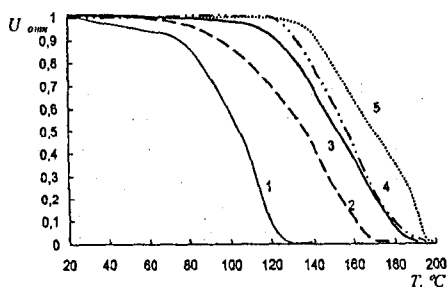


Рис. 10. Токи термостимулированной деполяризации коронозлектретов на основе ПЭВД (1) и его композиций с 2 об.% (2), 4 об.% (3), 8 об.% (4) и 12 об.% (5) титаната бария

его полная деполяризация, в случае же композиционного электрета – лишь к частичной его деполяризации. Это 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.

Таким образом, при введении порошкообразного титаната бария в полиэтилен электретные свойства композиций повышаются в 2-5 раз, в отличие от обычных дисперсных наполнителей, домены сегнетоэлектрика ориентируются при температурах ниже температуры Кюри. Наполнение полиэтилена титанатом бария ведет к повышению термостабильности электретных свойств на 60°С.

Области применения электретов расширяются, поэтому предъявляются определенные требования к физико-механическим показателям разрабатываемых электретов. Наполнители, при введении их в полимер, влияют на целый комплекс свойств полимеров, поэтому далее было рассмотрено, как влияет титанат бария на деформационно-прочностные свойства композиций ПЭВД.

Изучение деформационно-прочностных характеристик показало повышение модуля упругости полиэтилена и снижение его относительного удлинения при разрыве при введении титаната бария. Это вполне логично, поскольку, введение твердых частиц в полимеры снижает способность полимеров к изменению конформации макромолекул, дисперсные частицы образуют коагуляционную сетку, а также модуль упругости твердых частиц наполнителя гораздо выше модуля упругости полимеров.

Об изменении структуры поверхности полимеров при обработке коронным разрядом судили по данным ИК-спектроскопии. Выяснилось, что

увеличение содержания наполнителя приводит к снижению содержания кислородсодержащих групп на поверхности пленок. Интенсивность пиков в области 3400 см^{-1} , присущих колебаниям О-Н групп, снижается: 38% для чистого полиэтилена, 26% для ПЭ+4% ВаTiO₃ и 10% для ПЭ+12% ВаTiO₃ и в области $1060-1090 \text{ см}^{-1}$, присущим колебаниям С-О групп: 17 % для чистого полиэтилена, 9% для ПЭ+4% ВаTiO₃ и 4% для ПЭ+12% ВаTiO₃.

Это можно объяснить с двух позиций. Во-первых, уменьшение кислородсодержащих групп может быть вызвано снижением интенсивности окислительных процессов на поверхности плёнок во время обработки в коронном разряде. Наличие в композите поляризованных диполей сегнетоэлектрика приводит к тому, что носители заряда в основном захватываются ими, а не вступают во взаимодействие с макромолекулами полимера.

Во-вторых, в поверхностном слое композиций с увеличением содержания наполнителя снижается содержание воды. Свойства электретов адсорбировать влагу воздуха является характерным для всех видов материалов. Проникновение молекул воды в приповерхностный слой вызывает быструю релаксацию электретных свойств. Судя по данным ИК-спектроскопии, данный процесс для композиций полиэтилена с титанатом бария существенно замедляется. Это позволяет предположить, что композиционные электреты на основе полиэтилена и титаната бария будут обладать повышенными временами жизни в водных средах. Действительно, электретные свойства композиций полиэтилена с титанатом бария в водных средах более стабильны, чем у ненаполненного полиэтилена (рис. 11).

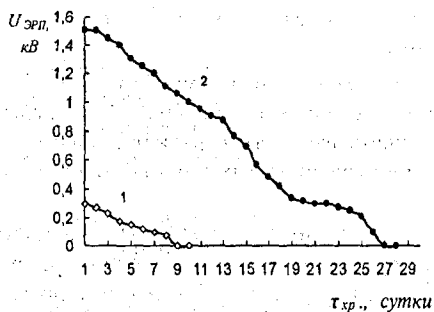


Рис. 11. Зависимость электретной разности потенциалов от времени хранения в дистиллированной воде полиэтиленового короноэлектрета (1), композиции ПЭВД 90% + ВаTiO₃ 10% (2)

Таким образом, электреты на основе полиэтилена и титаната бария обладают высокими и стабильными электретными свойствами, повышенной термостабильностью и более стойкие в водных средах. Учитывая вышеназванные преимущества, можно предположить использовать данную композицию для создания элементов водных фильтров.

В настоящей работе была исследована возможность очистки промышленных стоков производства опытно-промышленной наработки калиевой соли 4, 6-динитробензфураксана с помощью активатора очистки из

коронозлектрета. Очистка осуществлялась пропусканием исследуемой сточной жидкости между коронозлектретом и подложкой, где возникает электрическое поле.

Установлено, что электрическое поле способствует ионизации компонентов сточной воды и их дальнейшему разложению. Однократное пропускание сточной воды через активатор очистки приводит к двукратному снижению химического потребления кислорода (от 43576 до 20780 мгО₂/л). Т.е., результатами исследований подтверждена принципиальная возможность использования активатора очистки из коронозлектретов для деструкции химических соединений в присутствии электрического поля и окислителя.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что фторопласт-32Л обладает хорошими электретными характеристиками, но не обладает стабильностью при повышенных температурах. Композиции фторопласта-32Л с титанатом бария обладают электретными свойствами ниже, чем у ненаполненного фторопласта-32Л, что связано с отрицательным вкладом заряда доменов сегнетоэлектрика в общий заряд электрета.

2. Выявлено, что домены порошкообразного титаната бария способны ориентироваться при температурах ниже точки Кюри, что позволяет электретировать полимерные изделия в коронном разряде. Введение сегнетоэлектрического наполнителя в полиэтилен или фторопласт-32Л ведет к повышению термостабильности их электретных свойств на 40-60°C, что связано с поведением гомозаряда, который не релаксирует при разориентации доменов сегнетоэлектрика.

3. Установлено, что при введении титаната бария электретные свойства полиэтилена повышаются в 2-5 раза, в отличие от обычных дисперсных наполнителей, которые способны повышать электретные свойства полимеров в 1,5-3 раза. Это указывает на зависимость электретных свойств полимерных композиций от природы наполнителя.

4. Показано, что введение в полиэтилен сегнетоэлектрического наполнителя снижает содержание кислородсодержащих групп на его поверхности за счёт захвата носителей зарядов поляризованными диполями сегнетоэлектрика и снижения содержания влаги в поверхностном слое полимера.

5. Показана возможность использования активатора очистки из коронозлектретов для повышения эффективности очистки сточных вод производства калиевой соли 4, 6-динитробензфураксана, подтвержденная актом испытаний.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций:

1. Галиханов, М.Ф. Влияние соотношения полимеров в смесях на их электретные свойства / М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев, И.А. Жигаева, Т.А. Лучихина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. - 2010.-Т.53.- №1.- С. 67-69.

2. Жигаева, И.А. Изучение причин повышения электретных свойств полиэтилена при наполнении титанатом бария / И.А. Жигаева, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. -2010. -№9.- С.394-399.

3. Галиханов М.Ф. Влияние электретного заряда композиций полиэтилена с крахмалом на их биоразлагаемость / М.Ф. Галиханов, А.К. Загрутдинова, И.А. Жигаева, Р.Я. Дебердеев // Пластические массы. -2009. -№ 8. - С. 41 - 45.

4. Галиханов, М.Ф. Изучение особенностей биоразложения электретных полимерных материалов / М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев, И.А. Жигаева, А.К. Миннахметова // Журнал прикладной химии.-2008.- №7.-С. 1178-1181. (M.F. Galikhanov, Zhigaeva I.A., Minnakhmetova A.K., Deberdeev R.Ya. Biodegradability of Electret Polymer Materials // Russian Journal of Applied Chemistry.-2008. - V. 81. - № 7. - P. 1258 – 1261).

5. Жигаева, И.А. Исследование полимерных электретов методом термостимулированной релаксации потенциала поверхности / И.А. Жигаева, М.Ф. Галиханов, Ю.А. Гороховатский, В.В. Бурда // Пластические массы. - 2011. -№10. - С.17-19.

Научные статьи и материалы конференции:

6. Галиханов, М.Ф. Электретные свойства композиций сополимеров этилена с винилацетатом с крахмалом / М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев, И.А. Жигаева, А.К. Миннахметова, А.А. Муслимова // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.-2009. -№11(79).- С. 115-119.

7. Жигаева, И.А. Стабильность электретных характеристик полимерных смесевых композиций / И.А. Жигаева, Л.К. Салахиева, Д.М. Ханитова, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Сборник материалов Международной научной студенческой конференции по естественнонаучным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых». Йошкар-Ола: 2009.-Ч.1.- С.43.

8. Жигаева, И.А. Особенности проявления электретного эффекта в смесях полимеров / И.А. Жигаева, Д.М. Ханитова, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Материалы докладов Всероссийской научно-технической и методической конференции «Современные проблемы технической химии». Казань: КГТУ, 2009. - С.224-227.

9. Жигаева, И.А. Стабильность электретных характеристик полимерных смесевых композиций на основе полистирола и фторопласта-

32Л / И.А. Жигаева, Л.К. Салахиева, Д.М. Ханипова, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Структура и динамика молекулярных систем: сб. статей XVI Всероссийской конференции. Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет. - 2009. - Ч.1 – С. 214-217.

10. Жигаева, И.А. Электретные свойства полимерных смесевых композиций / И.А. Жигаева, Д.М. Ханипова, М.Ф. Галиханов., Р.Я. Дебердеев // Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». Казань: КГТУ. - 2009. - С. 250.

11. Жигаева, И.А. Особенности электретов на основе композиций полиэтилена с сегнетоэлектриками / И.А. Жигаева, Д.М. Ханипова, М.Ф. Галиханов // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов, аспирантов и студентов «Инновации в химии: достижения и перспективы». Москва. - 2010. - С.59.

12. Жигаева, И.А. Изучение свойств композиций ПЭВД с BaTiO₃ методом термостимулированной поляризации / И.А. Жигаева, Д.М. Ханипова, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XVII, Ч.1 – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2010. – С.64-67.

13. Мусралиева, Ю.Ж. Исследование термостимулированной релаксации потенциала в пленках Ф-32Л / Ю.Ж. Мусралиева, В.А. Иванов, И.А. Жигаева // Материалы XII Международной конференции «Физика диэлектриков». Т. 1. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – С.193-195.

14. M.F. Galikhanov, I.A. Zhigaeva Changes of polyethylene electret properties when filled with barium titanate // 14th International Symposium on Electrets. 2011. p. 161-162.

Соискатель

Жигаева И.А.

Заказ № 339

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ

420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68