

Распределение заряда в коронозелктрете на основе бутадиенового каучука

М. Ф. Галиханов, Е. А. Желтухина, Е. А. Фирсова

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан,
e-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Проведена оценка распределения инжектированного и поляризационного зарядов по объему натрий-бутадиенового каучука после его электретирования в поле коронного разряда. Изготовлена двухслойная пленка из натрий-бутадиенового каучука и полиэтилентерефталата и измерены электретные свойства исследуемого материала до и после удаления верхнего слоя каучука различной толщины с помощью растворителя.

Ключевые слова: гетерозаряд, гомозаряд, каучук, коронозелктрет.

УДК 678.5:621.315.61

ВВЕДЕНИЕ

Согласно феноменологической теории заряд электрета определяется разницей гомозаряда и гетерозаряда. При зарядке в коронном разряде накопление гомозаряда осуществляется в поверхностном слое диэлектрика вследствие осаждения и инъекции носителей заряда [1, 2]. Ими при отрицательной короне являются в основном ионы O_2^- и CO_3^- [3, 4]. Кроме этого, на поверхности диэлектриков осаждаются возбужденные нейтральные молекулы, которые в результате эффекта «коронного ветра» увлекаются потоком ионов из газоразрядного промежутка. Ионизированные молекулы воздуха сорбируются на поверхности полимера, передают свой заряд диэлектрику и десорбируются с поверхности, то есть возвращаются обратно в воздух [1]. Отмечается [5], что, помимо этого механизма, возможно проникновение ионизированных молекул воздуха в приповерхностную область материала, где они удерживаются ионными ловушками, то есть достаточно глубокими потенциальными ямами. К сожалению, вопрос о природе ловушек в полимерах исследован явно недостаточно. Имеющиеся в литературе сведения сводятся к перечислению и классификации возможных типов дефектов полимера, которые потенциально могли бы быть центрами захвата заряда [3].

В величину гетерозаряда полимерных электретов вносят свой вклад дипольные группы, входящие в состав полимера (в объем и в поверхностный слой), которые ориентируются в поле коронного разряда, и дипольные группы (в основном кислородосодержащие), образующиеся в поверхностном слое во время действия коронного разряда.

На сегодняшний день, несмотря на многочисленность работ в области электретных материа-

лов [6–9], нет единственного мнения о глубине распределения гомо- и гетерозарядов в коронозелктретах.

Цель настоящей работы – оценка распределения инжектированного и поляризационного зарядов по объему коронозелктрета на основе натрий-бутадиенового каучука.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили натрий-бутадиеновый каучук (СКБ) марки СКБ-50Р (ТУ 38.303-04-08-93) и пленка полиэтилентерефталата (ПЭТФ, ТУ 6-06-415-73) толщиной 70 мкм. В качестве растворителя использовали толуол (ГОСТ 5789-78).

Нанесение СКБ на полиэтилентерефталатные пленки производили из 10% раствора в толуоле с помощью ракеля с последующим выпариванием растворителя. Толщина покрытия регулировалась направляющими различной высоты.

Поляризацию двухслойных пленок проводили в поле коронного разряда с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние от коронирующего электрода до испытуемого образца, помещенного на заземленную стальную пластину, составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 с. Перед поляризацией образцы выдерживали в термошкафу в течение 10 мин при 90°С.

Электретную разность потенциалов $U_{ЭРП}$ измеряли ежедневно методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Время от поляризации пластинки до первого измерения составляло 1 час. Электреты хранили в незакороченном состоянии в бумажных пакетах. Эффективную поверхностную плотность зарядов $\sigma_{эф}$ рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{эф}} = U_{\text{к}} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 / \delta,$$

где $U_{\text{к}}$ – компенсирующее напряжение ($U_{\text{ЭРП}}$); ε – диэлектрическая проницаемость композиции; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; δ – толщина электрета [1].

Для учета неравномерности осаждения на поверхности электрета избыточного заряда каждый эксперимент повторялся не менее пяти раз. Погрешность измерения электретных характеристик не превышала 3%.

Каучук с поверхности полиэтилентерефталатных пленок удалялся с помощью толуола, после чего пленки просушивались и снова определялось значение эффективной поверхностной плотности зарядов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения распределения как поляризационных, так и реальных зарядов применяются классические методы – секционирования и состругивания и др. [1, 10, 11]. Однако при этом используют срезы, соскабливания, то есть «грубо» нарушаются поверхности образца. И на картину распределения заряда влияет сразу несколько факторов, которыми пренебрегают и, как следствие, вносят существенные оговорки в предлагаемые методики. Следовательно, результаты необходимо интерпретировать с известной осторожностью.

Для оценки пространственного расположения инжектированного гомозаряда в полимерных коронозлектретах нами была предложена следующая методика. Приготавливают двухслойные полимерные пленки на основе различных полимеров с варьирующейся толщиной верхнего слоя. Затем эти образцы подвергаются электретированию в коронном разряде. После измерения параметров электрического поля полученных коронозлектретов верхний слой смывается с помощью растворителя, образцы просушиваются и электретные свойства нижнего слоя измеряются. Предполагается, что при удалении верхнего полимерного слоя такой толщины, на которую проникают инжектированные носители заряда, нижний слой не имеет заряда. Очевидно, что на глубину проникновения влияет и время воздействия коронного заряда. Поэтому для всех образцов продолжительность электретирования была одинаковой – 30 с, что является оптимальным для используемой установки [8]. Естественно, что при применении данной методики подбор полимерных пар должен осуществляться таким образом, чтобы материал нижнего полимерного слоя не только не растворялся в применяемом растворителе, но даже имел минимальную величину набухания.

Согласно проведенным исследованиям на системе «натрий-бутадиеновый каучук – полиэтилентерефталат» (рис. 1), удаление каучукового слоя существенно сказывается на свойствах электретов. Имеют место как увеличение, так и уменьшение электретных характеристик пленок после смывания верхнего слоя.

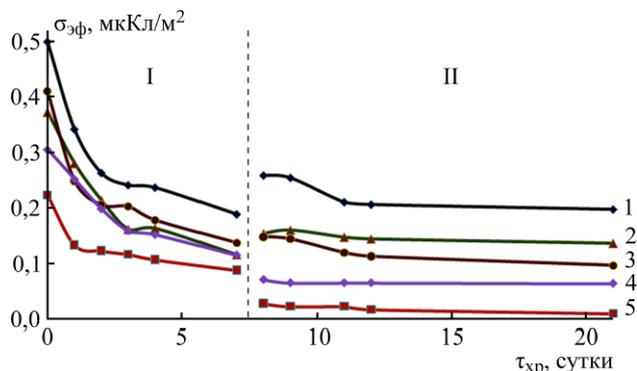


Рис. 1. Изменение эффективной поверхностной плотности зарядов двухслойных коронозлектретов бутадиеновый каучук – полиэтилентерефталат при хранении до (область I) и после (область II) удаления верхнего каучукового слоя с помощью растворителя. Толщина каучукового слоя, мкм: 25 (1), 60 (2), 80 (3), 105 (4) и 120 (5).

При снятии слоя каучука до 80 мкм наблюдаются возрастание эффективной поверхностной плотности зарядов и ее дальнейший медленный спад (рис. 1, кривые 1, 2). При снятии слоя от 100 мкм и больше (рис. 1, кривые 4, 5) происходит спад значений $\sigma_{\text{эф}}$.

Объяснение наблюдаемых закономерностей видится следующим. При удалении верхнего слоя коронозлектрета, где преобладает дипольная поляризация (вследствие окисления полимера под действием коронного разряда), вносящая отрицательный вклад в величину внешнего поля электрета, электретные характеристики материала увеличиваются (рис. 1, кривые 1, 2). Для СКБ толщина этого слоя – около 80 мкм.

При удалении каучукового слоя большой толщины удаляются инжектированные носители заряда, образующие гомозаряд. Это должно привести к полному спаду значений электретных характеристик пленок. Согласно полученным данным, для СКБ глубина залегания инжектированного гомозаряда – около 140 мкм. При данной толщине каучукового слоя электретные свойства полимерных образцов спадают до нулевых значений.

Если удаление слоя каучука не обеспечивает удаление всего гомозаряда, то значение эффективной поверхностной плотности зарядов понижается до величины, определяемой разницей в значениях гомо- и гетерозарядов (рис. 1, кривые 3–5).

Можно заметить, что электретные свойства двухслойных пленок на основе СКБ и ПЭТФ в

начальный период не одинаковы, а зависят от толщины верхнего каучукового слоя, что согласуется с литературными данными [12, 13]. Вышеприведенные данные (см. рис. 1) можно представить в виде не абсолютных, а относительных единиц, то есть в виде временной зависимости отношения значения эффективной поверхностной плотности зарядов к ее начальному показателю (рис. 2).

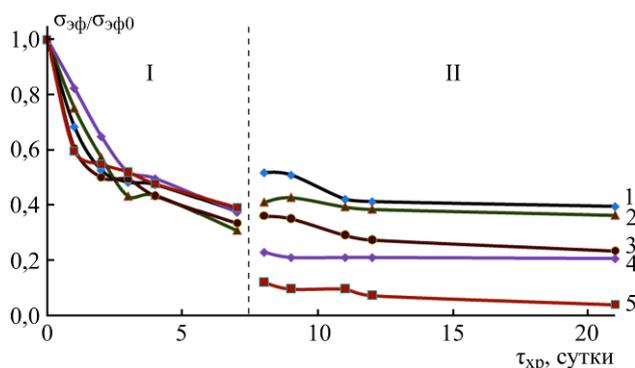


Рис. 2. Изменение относительной эффективной поверхностной плотности зарядов двухслойных коронозэлектретов бутадиеновый каучук – полиэтилентерефталат при хранении до (область I) и после (область II) удаления верхнего каучукового слоя с помощью растворителя. Толщина каучукового слоя, мкм: 25 (1), 60 (2), 80 (3), 105 (4) и 120 (5).

Видно, что приведенные данные не противоречат друг другу.

В [10] при оценке распределения заряда в двусторонне металлизированной пленке политетрафторэтилена, заряжаемой электронным пучком, обнаружена похожая картина – максимальный заряд был не у поверхности электрета, а на некоторой глубине от нее. Следовательно, общая картина распределения заряда, полученная с помощью предлагаемой методики, согласуется с результатами других исследователей.

Таким образом, в работе проведена оценка распределения инжектированного заряда по объему коронозэлектрета на основе натрий-бутадиенового каучука. Новый подход к оценке картины распределения гомо- и гетерозарядов в коронозэлектретах, заключающийся в измерении электретных свойств двухслойных материалов до и после удаления верхнего слоя различной толщины с помощью растворителя, позволил выделить два слоя каучука. В верхнем, толщиной до 80 мкм, преобладает гетерозаряд, во втором, находящемся на глубине от 80 до 140 мкм, гомозаряд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лушейкин Г.А. *Полимерные электреты*. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. *Электретные материалы в машиностроении*. Гомель: Инфотрибо, 1998. 288 с.
3. Рычков А.А., Бойцов В.Г. *Электретный эффект в структурах полимер–металл*. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2000. 250 с.
4. Yovcheva T. *Corona Charging of Synthetic Polymer Films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
5. Гороховатский Ю.А. Электретный эффект и его применение. *Соросовский образовательный журнал*. 1997, (8), 92–98.
6. Алиев А.А. Термостимулированная деполяризация коронозэлектретов γ -облученных полиолефинов и их смесей. *ЭОМ*. 2009, **45**(3), 92–95.
7. Magerramov A.M., Nuriev M.A., Veliev I.A. and Safarova S.I. Coronoelectrets Based on Polypropylene Composites Dispersed by a $TlIn_xCe_1 - xSe_2$ Semiconductor Filler. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(2), 169–172.
8. Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Полимерные коронозэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения. *Вестник Казанского технологического университета*. 2010, (4), 45–57.
9. Zhigaeva I.A., Galikhanov M.F. Improving the Thermal Stability of the Electret Properties of Corona Electrets Based on Fluoroplastic-32L. *Russian J Applied Chemistry*. 2013, **86**(4), 615–618.
10. Сесслер Г.М. *Электреты*. М: Мир, 1983. 487 с.
11. Лушейкин Г.А. *Методы исследования электрических свойств полимеров*. М.: Химия, 1988. 160 с.
12. Губкин А.Н. *Электреты*. М.: Наука, 1978. 192 с.
13. Борисова М.Э., Койков С.Н., Новиков Г.К., Цобкало Е.Г. Влияние толщины электретных пленок на спектры токов ТСД коронозэлектретов. *Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках*. Межвузовский сборник. М.: Изд. МИЭМ, 1984. С. 70–75.

Поступила 21.06.13

После доработки 29.01.14

Summary

Injected and polarizing charges distribution was evaluated in the bulk of sodium butadiene rubber after polarization in the negative corona discharge. For this purpose a two-layered film was made consisting of sodium butadiene rubber and polyethyleneterephthalate. Electret properties of the material were measured before and after solvent removal of the rubber top-layer of various thickness.

Keywords: heterocharge, homocharge, rubber, corona electret.