

Ryszard KACPRZYK, Anna KISIEL,
Jacek PIĞŁOWSKI¹, Małgorzata ŻABSKA¹

Politechnika Wroclawska, Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii

¹Politechnika Wroclawska, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów

Właściwości elektryczne kompozytów PVDF z dodatkiem napełniaczy mineralnych

Abstract. *Electrical properties of montmorillonite clay based poly(vinylidene fluoride) nanocomposites have been investigated. The electrical conductivity of composites with different organoclay have been measured in the temperature range of 298-423 K. It has been observed that d.c. conductivity rapidly increases with temperature and for nanocomposites was significantly higher than for PVDF without nanofillers. The activation energy of conductivity, determined on the level of 1.2 – 1.4 eV, was found to be of the same order for all samples (nanocomposites and pure PVDF).*

Keywords: PVDF composites, electrical conductivity, piezoelectric properties

Wprowadzenie

Od momentu odkrycia piezoelektrycznych właściwości polifluorku winylidenu (PVDF) minęło wiele lat, ale wciąż trwają liczne badania ukierunkowane na zwiększenie efektu piezoelektrycznego tego polimeru, który znalazł liczne zastosowania w wielu dziedzinach. Koncentrują się one na dwóch głównych problemach: wytworzeniu odpowiedniej struktury polimeru i zastosowaniu skutecznej metody jej polaryzacji, prowadzącej do uzyskania wysokich wartości współczynników piezoelektrycznych d_{33} .

Modyfikacja struktury polimeru jest możliwa na wiele różnych sposobów, ale szczególnie obiecujące wydają się być badania dotyczące nanokompozytów polimerowych modyfikowanych warstwowymi glinokrzemianami, najczęściej montmorylonitem [1].

Zainteresowanie tego typu materiałami wynikało początkowo z istotnej poprawy właściwości mechanicznych, termicznych czy barierowych kompozytów, która występowała nawet przy niewielkim udziale wagowym napełniaczy mineralnych (1 ÷ 10% wag.). Istotna okazała się również ich niska cena i łatwość zastosowania w porównaniu z innymi napełniaczami zdolnymi do integracji na poziomie nanometrów, jak np. nanowłókna, czy nanorurki węglowe. Ponadto zaobserwowano, że ze względu na duży współczynnik kształtu płytek napełniacza, jego obecność w osnowie polimerowej, może wpływać na kierunek wzrostu łańcuchów polimerowych. W toku dalszych badań okazało się również, że kompozyty poli(fluorku winylidenu) z dodatkiem organicznie zmodyfikowanego glinokrzemianu mogą łatwiej krystalizować w odmianie polimorficznej β -PVDF [1-2]. Faza ta jest szczególnie istotna ze względu na wykazywane przez nią właściwości piezo- i piroelektryczne.

Pomimo zintensyfikowanych badań w literaturze nadal brakuje informacji dotyczących pełnej charakterystyki kompozytów PVDF/montmorylonit. Szczególnie dotyczy to określenia właściwości dielektrycznych i piezoelektrycznych. Dobór metody polaryzacji oraz jej optymalizacja z punktu widzenia dużego i trwałego efektu piezoelektrycznego w znacznym stopniu zależy od konduktywności kompozytu. materiału na wielkość efektu piezoelektrycznego polimerów PVDF z nanowypełniaczami

Stąd też w pracy skoncentrowano się głównie na zbadaniu konduktywności w zakresie temperatur stosowanych w procesach polaryzacji polimeru.

Przewodnictwo elektryczne w czystym PVDF, jak również w kopolimerach, oraz w kompozytach opartych na jego bazie ma charakter skomplikowany. W dielektrykach polimerowych, a szczególnie polikrystalicznych, wpływ na przewodność elektryczną mają wszelkiego rodzaju zaburzenia struktury krystalicznej umiejscowione zazwyczaj na powierzchniach granicznych, w płaszczyznach międzyfazowych. Duży wpływ na przewodność polimeru mogą mieć również defekty punktowe oraz zanieczyszczenia i domieszki stanowiące źródło nośników ładunku tak w postaci jonów jak i elektronów [3,4].

Przewodnictwo elektryczne polimerów, jest ściśle związane z masą cząsteczkową, jej rozkładem, gęstością materiału, morfologią i stopniem krystaliczności. Ogólnie w polimerach przewodność może mieć charakter elektronowy lub jonowy. Zaobserwowano, że przewodność elektryczna zmniejsza się ze wzrostem masy cząsteczkowej, która jest z kolei uwarunkowana ograniczeniem wolnej przestrzeni, wzrostem lepkości i sił międzycząsteczkowych. Stwierdzono również, że wzrostowi uporządkowania struktury i stopnia krystaliczności polimeru towarzyszy zmniejszenie przewodności jonowej [5].

W przypadku polimerów polarnych i wielofazowych jak również w przypadku kompozytów obserwowane jest często przewodnictwo jonowe [6-7]. Wydaje się, że taki typ przewodnictwa można przypisać PVDF i nanokompozytom opartym na jego bazie.

Wytworzenie nanokompozytów na bazie PVDF

Kompozyty w postaci taśm uzyskano w procesie wytłaczania dwuetapowego. W pierwszym etapie otrzymano kompozyty polimer/napełniacz na drodze mieszania składników w stopie. W drugim etapie formowano wstęgi poprzez ponowne wytłaczanie dwuślimakowe, z zastosowaniem dyszy szczelinowej. W próbkach referencyjnych zastosowano dwa homopolimery poli(fluorku winylidenu) różniące się masowym współczynnikiem szybkości płynięcia. Do wytworzenia kompozytów użyto dwóch napełniaczy pochodzenia mineralnego: montmorylonitu Nanomer® I.44P – produkt firmy Nanocor® oraz syntetycznej fluoromiki Somasif ME100, która poddana została procesowi organofilizacji. Wszystkie kompozyty zawierały 5% wag. napełniaczy. Dodatkowo, jeden kompozyt przygotowano z dodatkiem polimetakrylanu metylu. Sporządzono następujące układy:

- P163 – PVDF (Solef® 1008)/ Nanomer® I.44P/PMMA,
- P164 - PVDF (Solef® 1008)/ (Somasif ME100),
- P165 - PVDF (Solef® 1010) – próbka referencyjna,
- P166 - PVDF (Solef® 1008) – próbka referencyjna,
- P167 - PVDF (Solef® 1008)/ Nanomer® I.44P.

Wyniki pomiarów

Badania konduktywności PVDF oraz jego kompozytów miały na celu ocenę wpływu nanonapełniaczy na jej przebieg temperaturowy w zakresie temperatur stosowanych w procesie polaryzacji PVDF. Konduktywność czystego polimeru PVDF oraz jego kompozytów wyznaczono na podstawie pomiarów rezystancji próbek. Konduktywność obliczano z zależności:

$$(1) \quad \sigma = \frac{d}{R_v S}$$

gdzie: d - grubość próbki w [m], S - powierzchnia elektrody w [m²], R_v – zmierzona wartość rezystancji skrośnej [Ω].

VIII Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2014

Pomiary rezystancji przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym. Zastosowano elektrody kołowe o średnicy zadanej wymiarami próbek. Wykonano je ze srebra naporowanego próżniowo. Rezystancję kompozytów mierzono w powietrzu, w komorze klimatyzacyjnej, w warunkach: temperatura T stabilizowana, zmieniana w zakresie $T = 25 - 150 \pm 1$ °C, wilgotność względna powietrza $h = 50 \pm 2\%$, napięcie pomiarowe $U = 50$ V (natężenie pola elektrycznego $1.5 - 2.0 \times 10^5$ [V/m]). Wartości rezystancji odczytywano po czasie $t_0 = 60$ s.

Wymiary geometryczne próbek zebrano w Tabeli 1, zaś wyniki pomiarów konduktywności dla materiałów bazowych PVDF (próbki P165, P166) oraz nanokompozytów (próbki P163, P164, P167) pokazano na rysunku 1.

Tabela.1. Wymiary geometryczne próbek

Nazwa próbki	Grubość próbki d , m	Średnica elektrody D , m	Powierzchnia elektrody S m ²
P163	3.1×10^{-4}	1.1×10^{-2}	9.5×10^{-5}
P164	3.1×10^{-4}	0.9×10^{-2}	6.0×10^{-5}
P165	3.3×10^{-4}	1.1×10^{-2}	9.5×10^{-5}
P166	3.0×10^{-4}	1.1×10^{-2}	9.5×10^{-5}
P167	3.3×10^{-4}	1.1×10^{-2}	9.5×10^{-5}

Otrzymane przebiegi konduktywności w funkcji temperatury dla materiału bazowego (P165, P166) oraz kompozytów (P163, P167) można aproksymować zależnością wykładniczą typu:

$$(2) \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

gdzie: σ_0 – przewodność elektryczna polimeru dla $T \rightarrow \infty$, E_A - energia aktywacji, T - temperatura bezwzględna [K], k – stała Boltzmana (8.617×10^{-5} eVK⁻¹). Wartości energii aktywacji E_{A2} , wyznaczone na podstawie zależności (2) zebrano w Tabeli 2. W tabeli tej zawarto również wartości względnej przenikalności elektrycznej próbek ε zmierzone przy częstotliwości $f = 20$ Hz oraz makswellowskiej stałej czasu τ_M dla temperatury pokojowej, wyznaczonej z zależności:

$$(3) \quad \tau_M = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0}{\sigma}$$

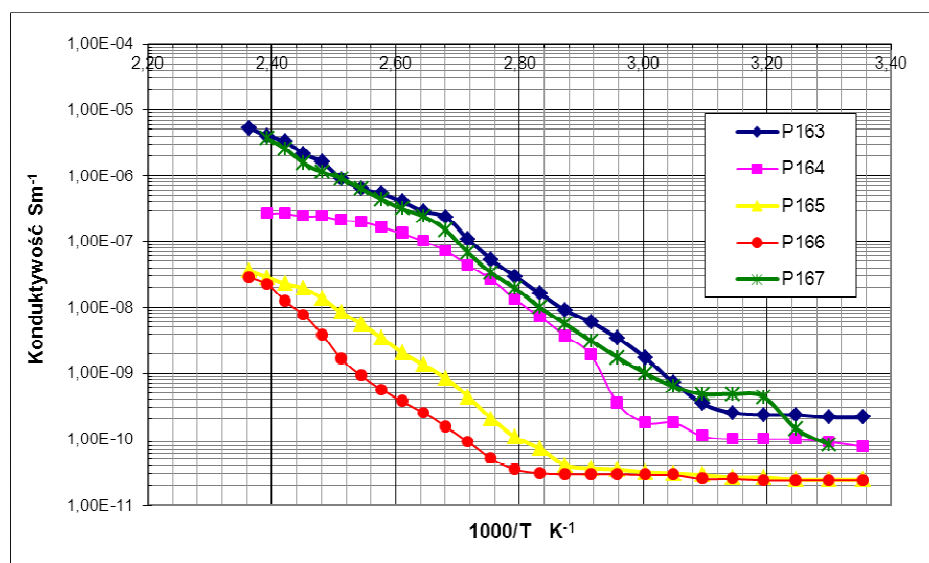
gdzie $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ [F/m] - przenikalność elektryczna próżni.

Przebiegi konduktywności w funkcji temperatury (rys. 1) wskazują, że można na nich wyróżnić zakres „niskich temperatur”, charakteryzujący się małą energią aktywacji E_{A1} - na poziomie 0.1 – 0.2 eV, oraz zakres „wysokich temperatur” z energią aktywacji E_{A2} - na poziomie 1.2 – 1.4 eV (Tab. 2).

Przebiegi $\sigma(T)$ wskazują również, że dodatek montmorylonitu (próbki P163, P167) prowadzi do podwyższenia konduktywności w zakresie niskich i wysokich temperatur, bez istotnej zmiany energii aktywacji procesu przewodnictwa w każdym z zakresów temperatur, w porównaniu do energii aktywacji materiałów bazowych.

Tabela 2. Właściwości elektryczne próbek PVDF oraz kompozytów

Próbka	Energia aktywacji, E_{A2} eV	Przenikalność elektryczna względna, ϵ' ($f=20$ Hz, $T=25$ °C)	Makswellowska stała czasu, τ_M , s ($T=25$ °C)
P163	1.14±0.10	24	1.1
P164*	1.23±0.10	19	1.7
P165	1.27±0.10	13	4.6
P166	1.38±0.10	16	5.7
P167	1.24±0.10	19	0.34



Rys. 1. Zależność konduktywności od temperatury $\sigma(T)$ dla PVDF (P165, P166) oraz kompozytów na bazie PVDF (P163, P164 i P67)

Jednocześnie obserwuje się przesunięcie punktu zmiany nachylenia charakterystyki $\sigma(T)$ w stronę wyższych temperatur.

Dodatek fluoromiki (próbka P164) prowadzi do podobnych zmian w przebiegu charakterystyki $\sigma(T)$ jak dla kompozytów z dodatkiem montmorylonitu, przy czym w zakresie wysokich temperatur (dla $T > 370$ K) zależność $\sigma(T)$ wskazuje na zmianę energii aktywacji polimeru.

Wnioski

1. Wprowadzenie do PVDF napełniaczy mineralnych (domieszki montmorylonitu lub fluoromiki) prowadzi do znacznego podwyższenia konduktywności materiału zarówno w zakresie niskich (o małej energii aktywacji) jak i wysokich (o dużej energii aktywacji) temperatur, bez większego wpływu na wartość energii aktywacji procesów w obu obszarach temperatur.
2. Energia aktywacji konduktywności dla wszystkich otrzymanych kompozytów mieści się w zakresie 1.2 – 1.4 eV co wskazuje na podobny mechanizm przewodnictwa w badanych materiałach. Jej wartość wskazuje na możliwość występowania przewodnictwa jonowego [8].

VIII Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2014

3. Otrzymane wartości maxwellowskiej stałej czasu τ_m , wskazują, że ze względu na jej wartość, efekt piezoelektryczny może być obserwowalny jedynie przy wymuszeniach zmiennych w czasie i o częstotliwości wyższej od ok. 3 Hz.

Literatura

1. Priya L., Jog J., Intercalated poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites: structure and properties, J. polym. Sci. 41(2003), 31-38.
2. Patro U. T., Mhalgi M.V., Khakir D.V., Misra A., Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers, Polymer 49(2008) 3486-4399.
3. Seanor D., Electrical properties of polymers, Academic press, New York, 1982.
4. Blythe A.R., Electrical properties of polymers, Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1979.
5. Filip K., Das Gupta, Conduction mechanisms and high field effects In synthetic insulating polymers, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 4(1997), 149-156.
6. Teruo Miyamoto, Kyoichi Shibayama, Free volume model for ionic conductivity i polymers, J. Appl. Phys., 44(1973), 5372-5376.
7. Shukla N., Thakur AK., Ion transport model in exfoliated and intercalated polymer-clay nanocomposites, Solid State Ionics, 181(2010), 921-932
8. Poja Saxena, Gaur M.S., Electrical conduction mechanism of polyvinylidene fluoride (PVDF) – polysulfone (PSF) blend film, Journal of Electrostatics 67 (2009) 844-849

Badania sfinansowane zostały ze środków Wrocławskiego Centrum Badań EIT+ w ramach realizacji projektu „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach” – NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08) finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka, Poddziałanie 1.1.2).

Autorzy: prof. dr hab. inż. Ryszard Kacprzyk; dr inż. Anna Kisiel, Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: ryszard.kacprzyk@pwr.edu.pl, anna.kisiel@pwr.edu.pl, prof. dr hab. inż. Jacek Pięglowski, mgr inż. Małgorzata Żabczyńska, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: jacek.piglowski@pwr.edu.pl, malgorzata.zabska@pwr.edu.pl