

**Anna KISIEL¹, Rafał SAWICKI¹
Konrad SZUSTAKIEWICZ²**

Politechnika Wrocławska, Katedra Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii (1)
Politechnika Wrocławska, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów (2)

Szybkość zaniku elektrycznego ładunku w kompozytach PVDF z nanonapełniaczami

Streszczenie. W pracy zbadano szybkość zaniku ładunku elektrycznego w nowego typu nanokompozytach polimerowych, wytworzonych na bazie PVDF (polifluorek winylidenu) z dodatkiem nanocząstek napełniacza (montmorylonit lub syntetyczna fluoromika). Według danych literaturowych dodanie takich nanocząstek powoduje wytworzenie polarnej fazy β PVDF, która odpowiedzialna jest za wyjątkowe właściwości piro-, piezo- i ferroelektryczne polimeru. Mogą się one ujawnić po odpowiednio przeprowadzonym procesie polaryzacji. Ze względów poznawczych i aplikacyjnych istotne jest określenie szybkości zaniku ładunku elektrycznego wstrzykiwanego podczas tego procesu. W pracy określono ją poprzez pomiar czasu półzaniku. Otrzymane wyniki wskazały, że rodzaj nanonapełniacza ma największe znaczenie dla osiąganych wartości szybkości zaniku ładunku elektrycznego. W stosunku do próbki referencyjnej, którą był czysty PVDF, najdłuższe czasy półzaniku, ładunku wyznaczono dla kompozytu z nanocząstkami montmorylonitu. Zauważono również, że istnieje optymalny czas polaryzacji kompozytu. Inne parametry, jak biegunowość napięcia elektryzującego, nie miały większego wpływu na szybkość zaniku ładunku.

Słowa kluczowe: PVDF, nanocząstki, montmorylonit, czas półzaniku ładunku

Wstęp

Postęp w dziedzinie inżynierii materiałów jest jednym z głównych czynników wpływających na rozwój techniki, a szczególnie układów automatyki, monitoringu, czy diagnostyki. Kluczowymi elementami takich systemów są różnego typu czujniki, detektory, przetworniki, których parametry i zakres działania uwarunkowane są przede wszystkim właściwościami materiału zastosowanego do ich budowy [1].

Wśród wielu grup materiałów czujnikowych wyróżnić można m.in. ceramikę, polimery i kompozyty. Te ostatnie należą według wielu badaczy do materiałów przyszłości. Możliwość tworzenia różnorodnych związków na bazie ceramik, mieszanin polimerowo-ceramicznych, czy polimerów z dodatkiem popularnych w ostatnich latach nanocząstek odkrywa przed naukowcami wiele nowych ścieżek i prowadzi do wytwarzania materiałów o nieznanym, często do końca nieprzewidywanym właściwościach [2]. Jednym z takich zaskakujących materiałów były kompozyty polimerowe z dodatkiem nanorurek węglowych [3], lub kompozyty, w których zastosowano glinokrzemiany do modyfikacji procesu otrzymywania polimerów o właściwościach piezoelektrycznych [4, 5]. Właśnie ta ostatnia z wymienionych grup jest przedmiotem badań przedstawionych w pracy.

Wśród krzemianów warstwowych stosowanych jako nanonapełniacze najczęściej stosowane są: montmorylonit (MMT), hektorit i saponit. Jako matrycę polimerową najpowszechniej wykorzystuje PVDF (polifluorek winylidenu) lub jego kopolimery.

PVDF jest polimerem cechującym się wyjątkowymi właściwościami piezo-, piro- i ferroelektrycznymi, ale wykazuje je tylko jedna z jego faz – faza β . Otrzymywanie jej zazwyczaj zachodzi poprzez prasowanie pod wysokim ciśnieniem, lub rozciąganie.

Dodatek nanocząstek w postaci glinokrzemianów jest zupełnie nową metodą indukowania fazy β w polimerze. Tego typu nanokompozyty są przedmiotem licznych opracowań, w których analizowany jest głównie wpływ zawartości nanocząstek na właściwości dielektryczne i mechaniczne kompozytu polimerowego [5, 6], brak jest jednak doniesień dotyczących badań właściwości elektretowych tych materiałów, a one decydują głównie o możliwości zastosowania nanokompozytów jako elementów czujnikowych.

W pracy skoncentrowano się na badaniach szybkości zaniku ładunku elektrycznego i określeniu na jej podstawie czasu półzaniku ładunku, który nie był jak dotąd określany dla tego rodzaju kompozytów polimerowych.

Wytworzenie i przygotowanie nanokompozytów do badań

Do badań przygotowano dwa rodzaje próbek nanokompozytów oraz próbkę referencyjną (czysty PVDF). Nanokompozyty wytworzono na bazie poli(fluorku winylidenu) PVDF wytworzonego z homopolimeru PVDF firmy Solvay typu Solef® 1008 o następujących parametrach: gęstość $d = 1,78 \text{ g/cm}^3$, wskaźnik szybkości płynięcia MFR 8,0 g/10 min (2,16 kg/230°C), temperatura topnienia równa 174°C. Polimer ten modyfikowany był nanonapełniaczami: montmorylonitem i syntetyczną fluoromiką (Somasis ME-100) japońskiej firmy Co-OP Chemicals. Kompozyty w postaci taśm wytworzono w procesie wyłaczania dwuetapowego w Zakładzie Inżynierii i Technologii Polimerów Politechniki Wrocławskiej. W każdym z otrzymanych kompozytów dodatek nanocząstek wynosił 5% wag.

Wyniki pomiarów ich omówienie

Stabilność ładunku elektrycznego badanych kompozytów określono przez pomiar szybkości czasu zaniku ładunku i wyznaczenie tzw. czasu półzaniku. Jest to czas, po upływie którego napięcie zastępcze zmierzone bezpośrednio po zakończeniu procesu polaryzacji obniża się do połowy swej początkowej wartości [7].

Pomiary charakterystyk szybkości zaniku ładunku w czasie $U_z(t)$ wykonano dla kompozytów i czystego PVDF (próbka referencyjna) z elektrodami wykonanymi z mosiądzu. Elektrody naniesiono metodą rozpylania magnetronowego. Polaryzację próbek przeprowadzono metodą koronową, dla różnych czasów trwania procesu. Wartość napięcia polaryzacji była stała. Dla wybranych kompozytów sprawdzono również wpływ biegunowości napięcia polaryzacji na wartość czasu półzaniku ładunku elektrycznego.

Badania przeprowadzono w następujących warunkach otoczenia: $T=22,4^\circ\text{C}$, $h=47\%$. Wyniki pomiarów charakterystyk $U_z(t)$ przedstawiono na rys. 1–3, a zestawienia, wyznaczonych na ich podstawie, czasów półzaniku ładunku elektrycznego zawarto w tabelach 1-3.

Wpływ biegunowości napięcia polaryzującego na szybkość zaniku ładunku pokazano na rys. 4.

Obserwując wyznaczone zależności $U_z(t)$ dla kompozytów PVDF z dodatkiem nanocząstek montmorylonitu (rys. 1) można zauważyć, że szybkość zaniku ładunku elektrycznego zależy od zastosowanego czasu polaryzacji próbek. Najwyższą wartość zgromadzonego ładunku (największa wartość napięcia zastępczego) i najdłuższy czas półzaniku otrzymano dla próbki polaryzowanej przez 3 min. Czas półzaniku jest dla niej ponad dwukrotnie dłuższy niż ten osiągnięty dla kompozytu polaryzowanego przez 1 min., a także większy od czasu półzaniku dla próbki elektryzowanej przez 5 min. Można więc przypuszczać, że istnieją pewne optymalne warunki polaryzacji, dla których możliwe jest osiągnięcie maksymalnej wartości czasu półzaniku ładunku.

Przedstawione na rys. 2-3 charakterystyki szybkości zaniku ładunku zarejestrowano tylko dla czasów 1 i 3 min. Dotyczą one czystego PVDF (rys. 2) i kompozytu PVDF

IX Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2016

z dodatkiem syntetycznej fluoromiki typu Somasif (rys. 3). Jak widać, w przypadku obu materiałów otrzymano dłuższe czasy półzaniku, kiedy polaryzacja próbek trwała 3 min. W stosunku do próbek polaryzowanych przez 1 min. czas półzaniku ładunku elektrycznego w PVDF wydłużył się ponad dwukrotnie, a kompozycje PVDF z nanocząstkami fluoromiki – ponad pięciokrotnie (tab. 2 i 3).

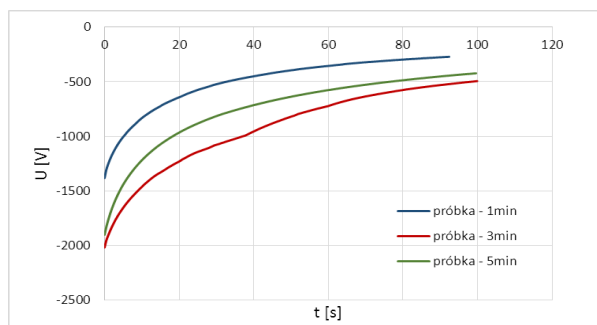


Tabela 1. Czas półzaniku ładunku elektrycznego próbek kompozytu PVDF - MMT dla różnych czasów polaryzacji.

Nr próbki	$t_{1/2}$ s	U V
1	16,9	-688,61
3	36,4	-1007,26
5	21	-947,44

Rys. 1. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycje PVDF z nanocząstkami montmorylonitu.

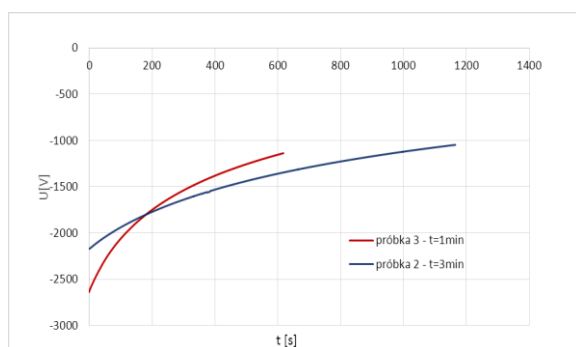


Tabela 2. Czas półzaniku ładunku elektrycznego próbek czystego PVDF dla różnych czasów polaryzacji.

Nr próbki	$t_{1/2}$ s	U V
2	1079,0	-1084,73
3	447,4	-1318,59

Rys. 2. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego dla czystego PVDF.

Porównując wyznaczone wartości czasów półzaniku (dla tych samych warunków polaryzacji) można zaobserwować, że szybkość zaniku ładunku elektrycznego w czystym PVDF (próbka referencyjna) jest znacznie dłuższy, niż w nanokompozytach na bazie tego polimeru. W przypadku próbek polaryzowanych przez 3 min. wynosił on 1079,0 s dla PVDF oraz 36,4 s i 67,0 s dla PVDF z montmorylonitem i fluoromiką syntetyczną, odpowiednio.

Tak znaczna różnica stabilności ładunku pomiędzy czystym PVDF a jego kompozytami jest pewnie związana z właściwościami dielektrycznymi kompozytów. Jak wykazały wyniki wcześniej prowadzonych prac, dodatek nanocząstek w postaci montmorylonitu,

czy fluoromiki syntetycznej znacznie obniża rezystywność kompozytu w stosunku do polimeru bazowego (PVDF).

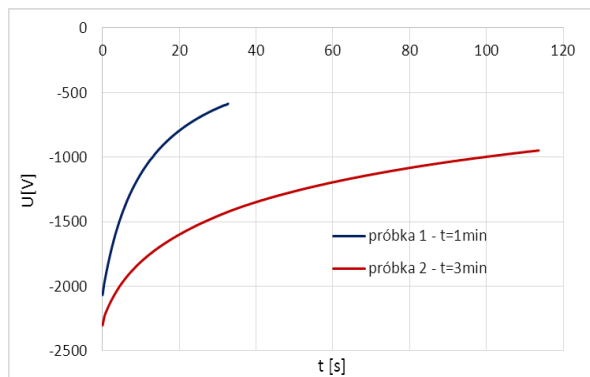
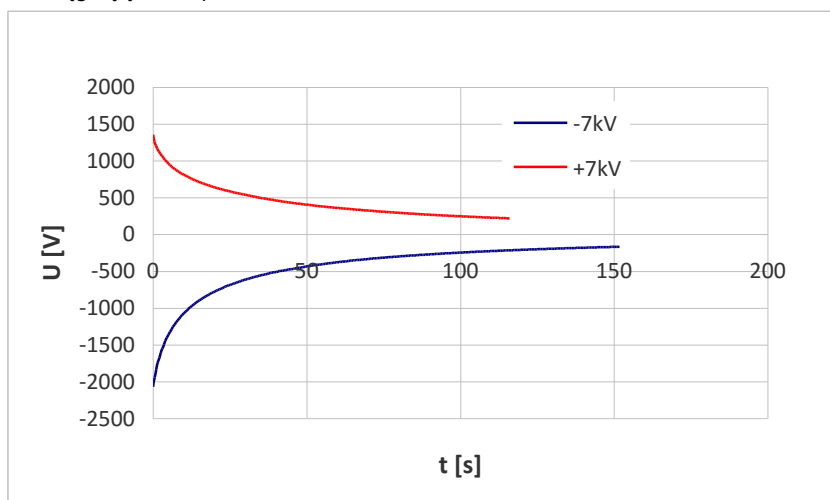


Tabela 3. Czas półzaniku ładunku elektrycznego próbek kompozytu PVDF - Somasif dla różnych czasów polaryzacji.

Nr próbki	$t_{1/2}$ s	U V
1	12,4	-1021,66
2	67,0	-1151,52

Rys. 3. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami fluoromiki syntetycznej (Somasif).

Pokazana na rys. 4 zależność szybkości zaniku ładunku w zależności od biegunowości napięcia polaryzującego, zmierzona dla kompozytu PVDF z nanocząstkami montmorylonitu, wskazuje, że wpływ tego parametru jest nieznaczny na osiągnięty czas półzaniku ładunku.



Rys. 4. Wpływ biegunowości napięcia polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami montmorylonitu.

Wartość ładunku elektrycznego jest początkowo większa dla polaryzacji ujemnej, ale później następuje szybki jego zanik i po czasie 1 minuty przebieg charakterystyk jest prawie identyczny. Czas półzaniku wyznaczony dla biegunowości ujemnej to około 11 s, a dla dodatniej 17 s.

IX Konferencja Naukowo-Techniczna – i-MITEL 2016

Przeprowadzone badania mają charakter wstępny i w przyszłych etapach prac zostaną rozszerzone o pomiary czasu życia ładunku zaimplementowanego wewnątrz kompozytów.

Wnioski

1. Porównując wyniki czasu półzaniku ładunku elektrycznego dla badanych próbek widać, że te osiągnięte dla czystego PVDF są o ponad rząd większe od wyznaczonych dla nanokompozytów. Średni czas półzaniku dla PVDF to kilkaset sekund a w przypadku nanokompozytów około kilkudziesięciu.
2. Największy wpływ na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w nanokompozytach polimerowych miał rodzaj zastosowanego nanonapełniacza. Dla kompozytów na bazie PVDF z dodatkiem nanocząstek fluoromiki syntetycznej otrzymano dłuższe czasy półzaniku ładunku elektrycznego w stosunku do tych, które zostały wytworzone z dodatkiem glinokrzemianów (montmorylonitu).
3. Otrzymane charakterystyki szybkości zmian ładunku w czasie $U(t)$ wskazują, że istnieje optymalny czas polaryzacji kompozytów, dla którego można osiągnąć największe wartości czasu półzaniku ładunku.
4. Wpływ biegunowości napięcia polaryzacji wpływał nieznacznie na czas półzaniku.

Literatura

1. Wilson S.A., Jourdain R.P.J., Zhanh Q. i inni, *New materials for micro-scale and actuators. An engineering review*, Materials and Engineering, R56(2007), 1-129.
2. Lewandowska M., Kurzydowski K.: *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
3. Huang W., Edenzon K., Fernandez L., Razmpour S., Woodburn J., cebe P., *Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes*, J. Appl. Polym. Sci. 115(2010), 3238-3248.
4. Priya L., Jog J., *Intercalated poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites: structure and properties*, J. Polym. Sci. 41(2003), 31-38.
5. Martins P., Lopes A.C., Lanceros-Mendez S., *Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications*, Progress in Polymer Science 39(2014), 683-706.
6. Patro TU, Mhalgi MV, Khakhar DV, Misra A, *Studies opoly(vinylidene fluoride)–clay nanocomposites: effect of different clay modifiers*, Polymer 49(2008):3486–3499
7. Kacprzyk R.: *Wybrane zagadnienia badań ładunku i jego zaniku w dielektrykach stałych*, Prace Naukowe Instytutu Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004

Badania sfinansowane zostały w ramach badań statutowych.

Autorzy: dr inż. Anna Kisiel, Katedra Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, anna.kisiel@pwr.edu.pl, inż. Rafał Sawicki, 191557@student.pwr.edu.p, dr inż. Konrad Szustakiewicz, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, konrad.szustakiewicz@pwr.edu.pl