

doi:10.15199/48.2017.08.47

Szybkość zaniku ładunku elektrycznego 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). Otrzymane wyniki wskazały, że rodzaj nanonapełniacza ma największe znaczenie dla tego parametru. W stosunku do próbki referencyjnej (czysty PVDF) najdłuższe czasy półzaniku, ładunku wyznaczono dla kompozytu z nanocząstkami montmorylonitu.

Abstract. This work presents study on decay of electrical charge in a new type of polymer nanocomposites produced on the basis of PVDF with nanoparticle fillers (montmorillonite or synthetic fluoromica). The results showed that the type of nanofiller has the greatest impact on that parameter. (The rate of electrical charge decay in PVDF composites with nanofillers addition)

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

Keywords: PVDF, nanofillers, montmorillonite,

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 się 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. Zainteresowanie tego typu materiałami wynikało początkowo z istotnej poprawy właściwości mechanicznych i termicznych kompozytów już przy niewielkim udziale wagowym tych napełniaczy (1 ÷ 10% wag.). Istotne jest również ich niska cena i łatwość dostępu w porównaniu z innymi napełniaczami zdolnymi do integracji na poziomie nanometrów jak np. nanowłókna czy nanorurki węglowe. Potem 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, że kompozyty poli(fluorku

winylidenu) z dodatkiem organicznie zmodyfikowanego glinokrzemianu mogą krystalizować w odmianie polimorficznej β -PVDF. 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 (PVDF bez domieszek). 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 (Somafif ME-100) japońskiej firmy Co-OP Chemicals. Kompozyty w postaci taśm wytworzono w procesie wytłaczania dwuetapowego w Zakładzie Inżynierii i Technologii Polimerów Politechniki Wrocławskiej. W każdym z otrzymanych kompozytów dodatek nanocząstek wynosił 5% wag. W pierwszym etapie otrzymano kompozyty polimer/napełniacz na drodze mieszania składników w stopie, przy użyciu współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej. W drugim etapie formowano wstęgi poprzez ponowne wytłaczanie.

Wyniki pomiarów ich omówienie

W celu określenia czasu życia ładunku elektrycznego, konieczne jest przeprowadzenie procesu polaryzacji (elektryzacji) kompozytów polimerowych. W trakcie polaryzacji następuje wprowadzenie ładunku elektrycznego do badanego materiału. Wśród wielu znanych metod powszechnie stosowana jest metoda elektryzacji, wykorzystująca wyładowania koronowe, czyli tzw. ulot przy wysokim napięciu. Metoda elektryzacji koronowej została również zastosowana w układzie pomiarowym.

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].

Na rys. 1 pokazano układ zastosowany do elektryzacji kompozytów i określenia czasu półzaniku ładunku elektrycznego. Próbki umieszczane były na ruchomym stoliku, w miejscu pod elektrodą koronową. Na generatorze wysokich napięć ustawiano wartość i biegunowość napięcia elektryzacji. Po upływie oznaczonego czasu polaryzacji i wyłączeniu wysokiego napięcia próbkę przemieszczano z miejsca polaryzacji w miejsce zamontowania sondy do pomiaru potencjału powierzchniowego.

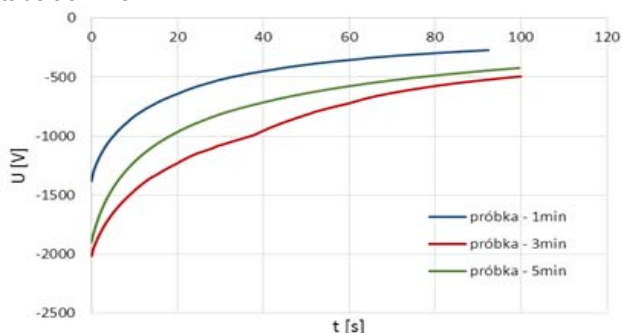


Rys. 1. Zdjęcie układu wykorzystywanego do elektryzacji próbek kompozytowych oraz wyznaczenia czasu półzaniku ładunku elektrycznego

Pomiary charakterystyk szybkości zaniku ładunku w czasie $U_z(t)$ wykonano dla kompozytów i czystego PVDF (próbka referencyjna) z elektrodami wykonanymi dla większości próbek 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: $T=22,4^{\circ}\text{C}$, $h=47\%$.

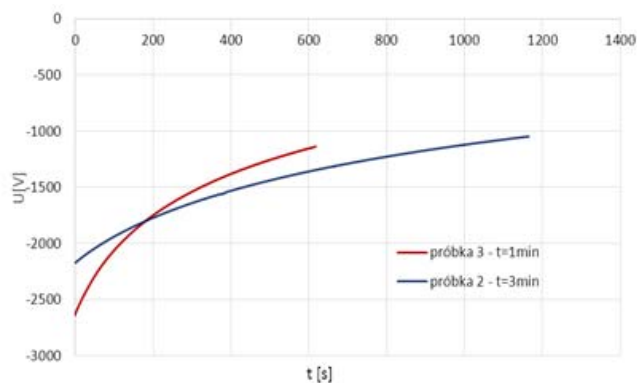
Wyniki pomiarów charakterystyk $U_z(t)$ przedstawiono na rys. 2–8, a zestawienia wyznaczonych na ich podstawie, czasów półzaniku ładunku elektrycznego zawarto w tabelach 1–3.



Rys. 2. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami montmorylonitu

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

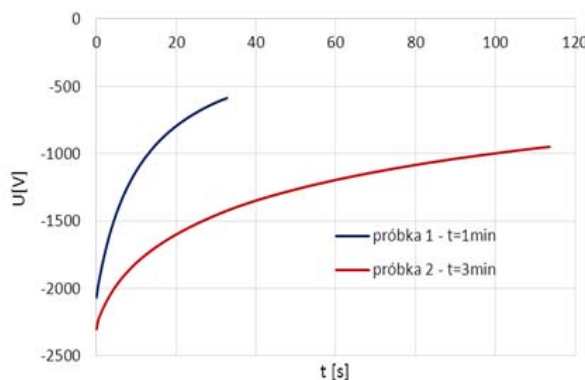
Nr próbki	$t_{1/2}$ [s]	U [V]
1	16,9	-688,61
3	36,4	-1007,26
5	21	-947,44



Rys. 3. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego dla czystego PVDF

Tabela 2. Czas półzaniku ładunku elektrycznego próbek kompozytu PVDF bez domieszek dla różnych czasów polaryzacji

Nr próbki	$t_{1/2}$ [s]	U [V]
2	1079,0	-1084,73
3	447,40	-1318,59



Rys. 4. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami fluoromiki syntetycznej (Somasif)

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

Obserwując wyznaczone zależności $U_z(t)$ dla kompozytów PVDF z dodatkiem nanocząstek montmorylonitu (rys. 2) można zauważyć, że szybkość zaniku ładunku elektrycznego zależy od zastosowanego czasu polaryzacji próbek. Najwyższą wartość zgromadzonego ładunku (największą 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.

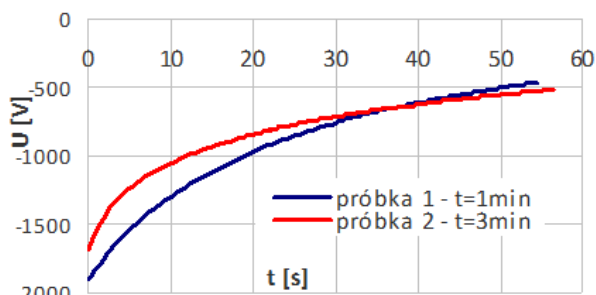
Przedstawione na rys. 3-4 charakterystyki szybkości zaniku ładunku zarejestrowano tylko dla czasów 1 i 3 min. Dotyczą one czystego PVDF (rys. 3) i kompozytu PVDF z dodatkiem syntetycznej fluoromiki typu Somasif (rys. 4). Jak widać, w przypadku obu materiałów otrzymano dłuższe czasy półzaniku, kiedy polaryzacja próbek trwała 3 min.

W stosunku do próbek polaryzowanych przez 1 min. czas półzaniku ładunku elektrycznego w PVDF wydłużył się ponad dwukrotnie, a w kompozycie PVDF z nanocząstkami fluoromiki – ponad pięciokrotnie (tab. 2 i 3).

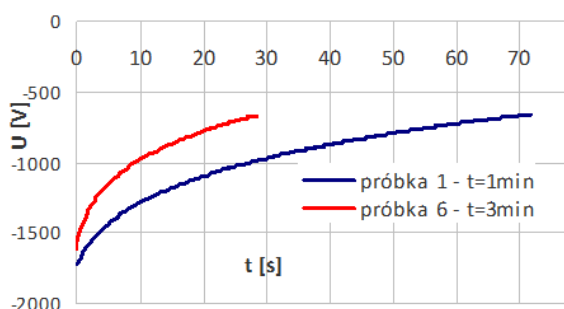
Porównując wyznaczone wartości czasów półzaniku (dla tych samych warunków polaryzacji) można zaobserwować, że czas zaniku ładunku elektrycznego w czystym PVDF (próbka referencyjna) jest znacznie dłuższy, niż w nanokompozytach na bazie tego polimeru. W przypadku próbek polaryzowanych przez 3 min. wynosił 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 na pewno 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).

Na rys. 5 i 6 pokazano wybrane zależności $U_z(t)$ zmierzone dla próbek kompozytów PVDF-Somasif, na które naniesione zostały elektrody wykonane nie z mosiądzu, jak dla większości badanych elektretów, ale z grafitu (rys. 5) i aluminium (rys. 6). Elektrody aluminiowe, podobnie, jak mosiężne, wytworzono metodą rozpylania magnetronowego, natomiast elektrody grafitowe powstały przez malowanie warstwą grafitu koloidalnego. Na rys. 7 przedstawiono przebieg zmian napięcia zastępczego w czasie na kompozycie PVDF z nanocząstkami montmorylonitu z elektrodami aluminiowymi.

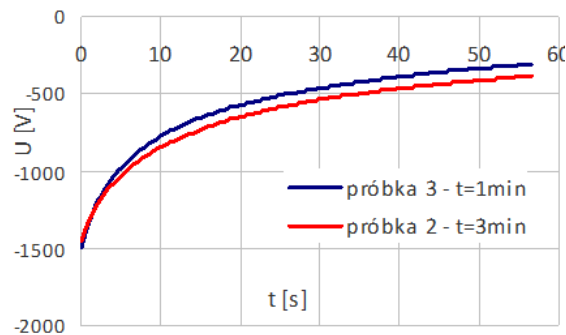


Rys. 5. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami fluoromiki syntetycznej (Somasif) dla próbek z elektrodami grafitowymi

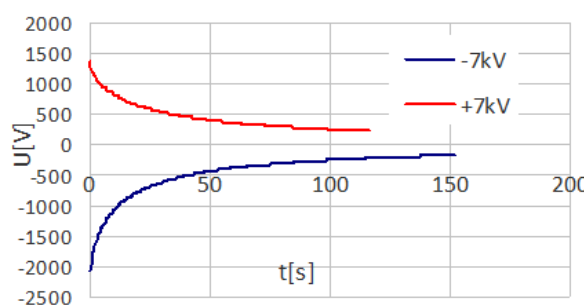


Rys. 6. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami fluoromiki syntetycznej (Somasif) z elektrodami aluminiowymi

Szybkość zaniku ładunku elektrycznego dla przykładowej próbki kompozytu PVDF, zmierzona dla różnej biegunowości napięcia polaryzującego, pokazano na rys. 8. Otrzymane zależności szybkości zaniku ładunku w zależności od biegunowości napięcia polaryzującego, zmierzona dla kompozytu PVDF z nanocząstkami montmorylonitu, wskazują, że wpływ tego parametru jest nieznaczny na wyznaczony czas półzaniku ładunku.



Rys. 7. Wpływ czasu polaryzacji na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami montmorylonitu z elektrodami aluminiowymi



Rys. 8. Wpływ biegunowości napięcia na szybkość zaniku ładunku elektrycznego w kompozycie PVDF z nanocząstkami montmorylonitu

Rodzaj polaryzacji wpływa nieznacznie na czas półzaniku. Jak można zauważyć, wartość ładunku elektrycznego jest początkowo większa dla kompozytu po polaryzacji ujemnej. Później następuje jednak szybki jego zanik i po kilkudziesięciu sekundach charakterystyki przebiegają bardzo podobnie.

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.
5. Zaobserwowano, że rodzaj zastosowanych elektrod (mosiądz, aluminium, grafit) wpływa na zmierzony czas półzaniku. W celu dokładniejszego określenia tej zależności konieczne jest przeprowadzenie większej liczby pomiarów.

Badania sfinansowane zostały w ramach badań statutowych.

Autorzy: dr inż. Anna Kisiel, Politechnika Wroclawska, Katedra Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii, ul. Wybrzeze Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw, E-mail: anna.kisiel@pwr.edu.pl; dr inż. Konrad Szustakiewicz, Politechnika Wroclawska, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów, E-mail: konrad.szustakiewicz@pwr.edu.pl, inż. Rafał Sawicki, E-mail: 191557@pwr.edu.pl.

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., Intercalacted 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 Wroclawskiej, Wroclaw 2004

KOMITET NAUKOWY I ORGANIZACYJNY KONFERENCJI SENE 2017

Instytut Automatyki Politechniki Łódzkiej
zapraszają do udziału w

XIII Konferencji Naukowej Sterowanie w Energoelektronice i Napędzie Elektrycznym "SENE 2017"

która odbędzie się w Łodzi w dniach 22 - 24 listopada 2017

Konferencja SENE organizowana jest w cyklu dwuletnim, pod patronatem Komitetu Elektrotechniki PAN, we współpracy z Polską Sekcją IEEE. W każdej edycji uczestniczy ponad sto osób reprezentujących wszystkie środowiska naukowe związane z tematyką konferencji.

Tematyka konferencji

Tematyka konferencji SENE obejmuje zagadnienia związane z energoelektroniką i napędem elektrycznym, a w szczególności:

metody sterowania układami napędowymi i energoelektronicznymi
elementy teorii sterowania, metody sztucznej inteligencji i informatyki inspirowane zastosowaniami w układach napędowych i energoelektronicznych
analizę, syntezę, modelowanie, symulację i zagadnienia specjalne w napędach przekształtnikowych prądu stałego i przemiennego
zastosowania w robotyce
napędy i zastosowania trakcyjne
maszyny elektryczne
sterowanie przez sieć systemami rozproszonymi w energetyce i napędzie
kompatybilność elektromagnetyczną
kompensację mocy biernej i inne zagadnienia energetyczne
rezerwowo źródła zasilania
inne zastosowania energoelektroniki
edukację w zakresie energoelektroniki, napędu i sterowania
diagnostyka układów elektronicznych i napędowych
podzespoły układów energoelektrycznych.

Materiały konferencyjne

Wszystkie nadesłane teksty będą recenzowane w sposób pozwalający na ich kwalifikację do druku w Przeglądzie Elektrotechnicznym.

Tradycyjnie, referaty konferencyjne stanowią załączek artykułów publikowanych w czasopiśmie *Power Electronics and Drives* oraz rozdziałów monografii wydawanej przez wydawnictwo Springer.

Referaty zaproszone i sesje specjalne

Informacje o zaproszonych referatach plenarnych zaplanowanych sesjach specjalnych umieszczono na stronach konferencji. Komitet naukowy oczekuje kolejnych propozycji sesji specjalnych.

Nagrody

Tradycyjnie przyznamy nagrody za najlepsze referaty i ich prezentacje dla młodych pracowników nauki.

Prezentacje innowacyjnych produktów

Komitet Naukowy proponuje producentom i usługodawcom działającym w branżach związanych z tematyką SENE merytoryczny i marketingowy udział w konferencji.

Zapraszamy do Łodzi

Goszcząc Państwa w Łodzi będziemy mieli okazję pokazać dynamicznie zmieniające się miasto, przyciągające urodą rewitalizowanej architektury pofabrycznej i różnorodnością oferty kulturalnej.

Szczegółowe informacje dostępne są na stronie internetowej:

<http://sene.p.lodz.pl/>

Komitet Organizacyjny czeka na Państwa maile pod adresem:

[kosene @ info.p.lodz.pl](mailto:kosene@info.p.lodz.pl)