Влияние диоксида кремния на пьезоэлектрическую активность полипропилена

Х. С. Ибрагимова[a,*], М. Ф. Галиханов[b,]**

[a]Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана, г. Баку, AZ 1073, Азербайджан
[b]Институт прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан, г. Казань, 420111, Республика Татарстан,
[*]e-mail: hicran90@rambler.ru
[**]e-mail: mgalikhanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2025
После доработки 18.07.2025
Принята к публикации 22.07.2025

Обсуждаются изменения, происходящие в полипропилене и его композициях с диоксидом кремния при воздействии электротермической поляризации. Выявлена зависимость пьезоэлектрических свойств полипропиленовых композиций от процентного содержания наполнителя. Показано, что зависимость заряда полимерных композиций полипропилена от доли наполнителя описывается экспоненциальной кривой с пиком при 3%-м содержании диоксида кремния. Также рассмотрены зависимость квазистатического пьезоэлектрического коэффициента композиции полипропилена с 3% диоксида кремния от предварительной нагрузки и спектр термостимулированной деполяризации этого композита.

Ключевые слова: полипропилен, диоксид кремния, композиционный материал, электротермополяризация, пьезоэлектрические свойства

УДК 541.67:678.5
https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.4.58

ВВЕДЕНИЕ

Большие объемы производства полипропилена (ПП) и его использование в различных отраслях (упаковка, текстиль, электротехника, автомобильная промышленность и др.) инициируют изучение специальных свойств этого материала, что может открыть новые горизонты для его применения [1]. Одним из таких специальных свойств может быть пьезоэлектрическое – способность генерировать электрический заряд при механическом воздействии. Это открывает возможности для создания сенсоров, приводов, генераторов и других устройств на основе полипропилена, что может привести к получению новых функциональных материалов [2–4]. Кроме того, исследования пьезоэлектрических свойств полипропилена могут содействовать созданию более доступных и экономически эффективных материалов по сравнению с традиционным пьезоэлектриком, таким как керамика на основе свинца или циркония.

В последнее время большое внимание уделяется изучению электретных (в т.ч. пьезоэлектрических) свойств композиций полипропилена с различными добавками, что позволяет изменять их свойства в широком диапазоне [5–8]. Показано, что, вводя в полипропилен химические добавки (наполнители) различной природы и концентрации, можно добиться как повышения, так и снижения стабильности его электретного состояния [5–12].

В качестве полимерной матрицы для композитов использовались гранулы изотактического ПП размером 5 мм (Dema Import and Export Co. Ltd., Китай), плотностью 0,92 г/см^3, молекулярной массой 300–700 тыс. и удельным объемным электрическим сопротивлением 10^{14}–10^{15} Ом·м. В качестве наполнителя применяли нанокварц – диоксид кремния (SiO_2) с размером частиц 20–25 нм (Sigma–Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США), плотностью 1,96 г/см^3, молекулярной массой 60 г/моль.

Формы и размеры наночастиц определяли по изображениям трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), полученным на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1400 (JEOL, Япония) при напряжении 80–120 кВ. Анализ структуры проводили методом рентгеновской дисперсионной энергетической спектроскопии (EDAX) на сканирующим электронном микроскопе JEOL 6610LV (Япония). Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились на микроскопе Ntegra Prima NT-MDT (Россия.)

Для изготовления матрицы гранулы ПП полностью растворяли в одном из его органических растворителей – толуоле при температуре

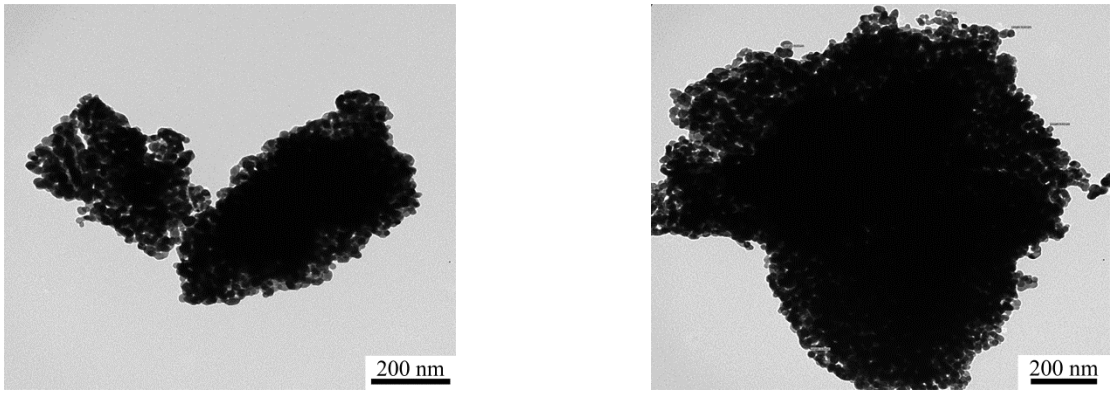


Рис. 1. ТЭМ-изображения SiO_2.

120 °C до получения прозрачного раствора. Наночастицы нанокварцевого диоксида кремния с размерами частиц 20–25 нм (Sigma–Aldrich, США), с различным процентным содержанием замачивали в небольшом количестве толуола, добавляли в раствор полипропилена, подвергая термической обработке, и интенсивно перемешивали в течение 3–6 часов с помощью магнитной мешалки. После того как раствор становился полностью однородным, органический растворитель выпаривали и отделяли от системы высушиванием в вытяжном шкафу. Таким образом, получали композиты полипропилена с диоксидом кремния с различным процентным содержанием. Дискообразные образцы композитов получали методом горячего прессования при температуре 175 °Ц и давлении 15 МПа. Время прессования после достижения выбранной температуры составляло 3 мин. Затем образцы охлаждали в смеси «лед–вода» со скоростью 20°/мин. Диаметр и толщина полученных пленок составляли 4 см и 80–90 мкм соответственно.

Пьезоэлектрический коэффициент d_{33} различных композитов определяли следующим образом. Устройство коронного разряда (модель DW-P503-1ACDF) использовалось для выполнения положительной поляризации полипропиленовых пленок. После поляризации поверхностный потенциал измеряли с помощью электростатического вольтметра (модель Trek Model 370). Квазистатический пьезоэлектрический коэффициент d_{33} был определен с использованием электрометра Keithley 6514 и программного обеспечения Keithley 6514 nano-generator.

Кривые термостимулированной деполяризации (ТСД) были получены путем нагревания образцов со скоростью 5 град/мин в диапазоне температур 20–200 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ТЭМ-изображения наночастиц диоксида кремния. Видно, что первичные наночастицы кремнезема SiO_2 имеют нерегулярную форму, а их размер варьируется в пределах 20–30 нм. Эти характеристики обеспечивают равномерное распределение частиц в матрице, сводя к минимуму вероятность появления дефектов. Сферическая форма улучшает адгезию между полимерной матрицей и наночастицами, что особенно важно для структурной стабильности композита. Небольшой размер частиц увеличивает площадь поверхности взаимодействия, способствуя образованию более прочных межфазных связей.

Анализ структуры методом рентгеновской дисперсионной энергетической спектроскопии (EDAX) представлен на рис. 2а. Было установлено, что нанокомпозит в основном состоит из углерода, кислорода и кремния, входящих в состав полимерного материала и наполнителя. Под воздействием электронного пучка атомы элементов возбуждаются и испускают рентгеновские лучи, соответствующие каждому элементу (рис. 2б). Как видно из рисунка, полимер и нанокомпозит представляют собой двухфазную систему. Включение наночастиц приводит к изменению в надмолекулярной структуре полимера (к формированию более упорядоченной структуры).

На рис. 3 показан заряд образцов полипропилена с различным содержанием SiO_2 после воздействия электрического поля в зависимости от процентного содержания наполнителя.

Можно заметить, что зависимость заряда полимерных композиций полипропилена с диоксидом кремния от его содержания может быть описана как экспоненциальная с максимумом при 3%-м содержании наполнителя. Образование экспоненциальной зависимости с максимумом можно объяснить, как результат конкуренции между положительными эффектами, связанными с увеличением содержания наполнителя (например, улучшение структурных свойств), и отрицательными эффектами (например, агрегация частиц или увеличение проводимости) при высоких концентрациях.

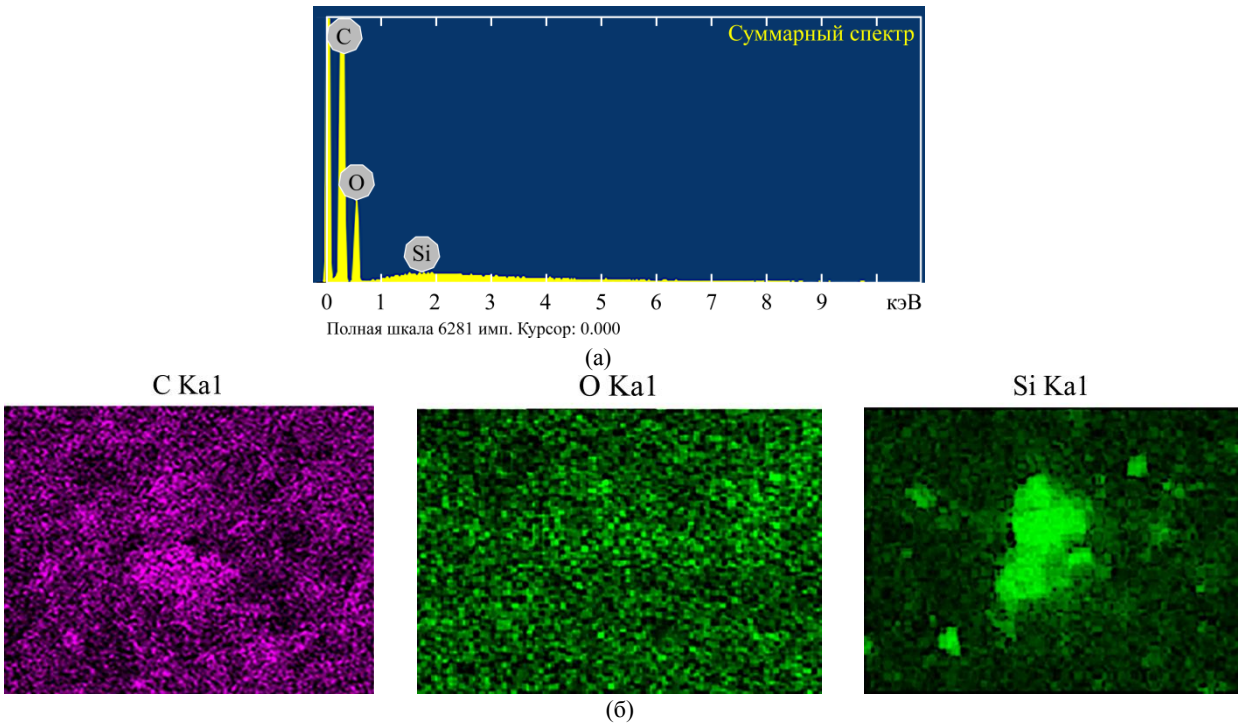


Рис. 2. Спектр дисперсии энергии (а) и картографические изображения (б) нанокомпозита ПП+SiO_2.

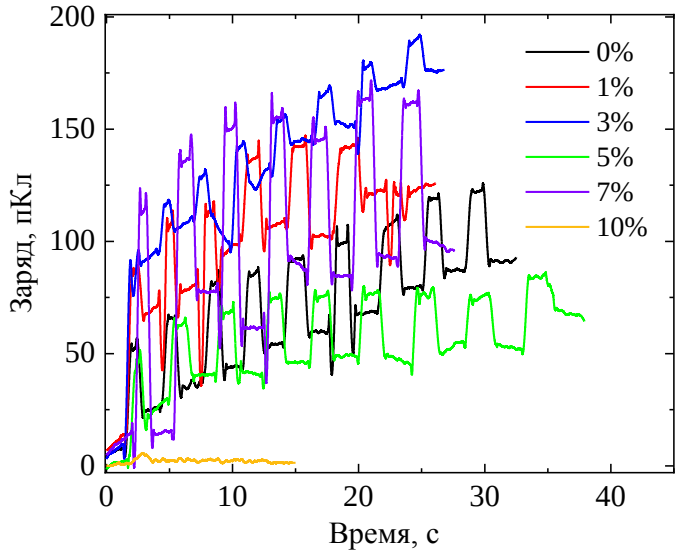


Рис. 3. Сигналы заряда для квазистатических испытаний полипропиленового электрета при различных концентрациях диоксида кремния.

Подобный ход зависимости электретных характеристик от содержания наполнителя наблюдали не только для полипропиленовых композиций, но и для других полимеров и разных типов наполнителя [8–12]. Обобщая исследования электретных свойств композитов различного состава, можно резюмировать, что повышение электретных характеристик полимеров при введении 0,5–6,0 об.% дисперсного наполнителя связано с появлением границы раздела фаз «полимер–наполнитель». Это, во-первых, проявление эффекта Максвелла–Вагнера (поляризация на границе раздела фаз, обусловленная разностью электропроводности двух компонентов системы), во-вторых, образование новых энергетических ловушек носителей заряда, в-третьих, формирование адсорбционного слоя макромолекул с пониженной подвижностью, что замедляет релаксацию заряда. Уменьшение электретных характеристик полимерных композиций с содержанием наполнителя выше 6 об.% можно объяснить и простым снижением в них количества электретируемого компонента (полимера), и формированием в полимере цепочных структур из частиц наполнителя, что облегчает утечку заряда с межфазной поверхности.

Так как лучшими свойствами из исследуемых композиций обладает система полипропилена с

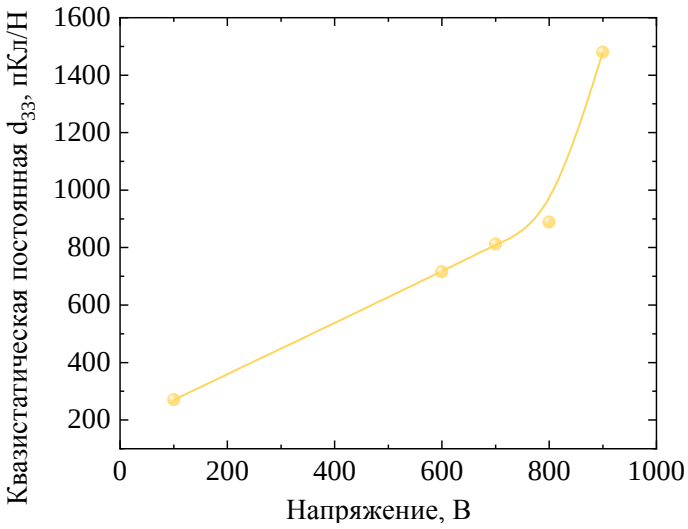


Рис. 4. Зависимость квазистатического пьезоэлектрического коэффициента композиции полипропилена с 3% диоксида кремния от напряжения поляризации.

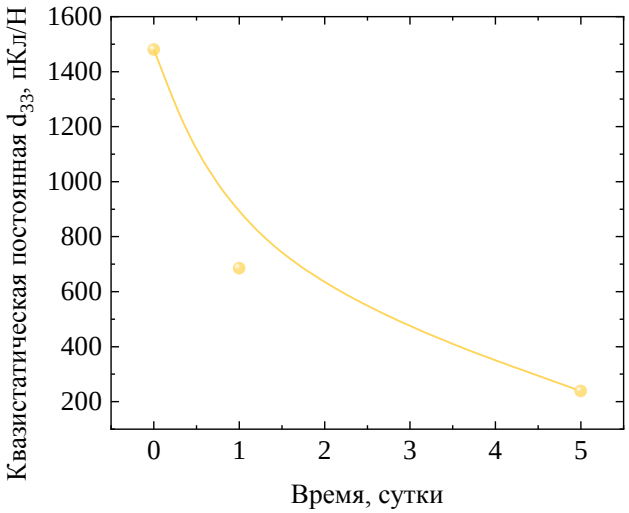


Рис. 5. Кривая спада квазистатического пьезоэлектрического коэффициента композиции полипропилена с 3% диоксида кремния при хранении при комнатной температуре.

3% диоксида кремния, то дальнейшие эксперименты проводили именно с данной композицией.

На рис. 4 представлен пьезоэлектрический коэффициент композиции ПП с 3% диоксида кремния при различных напряжениях поляризации короны. Данные указывают на то, что пьезоэлектрический коэффициент постепенно увеличивается с 271 пКл/Н до 1480 пКл/Н по мере возрастания напряжения коронного разряда с +100 В до +900 В, демонстрируя четкую положительную корреляцию.

На рис. 5 показано снижение коэффициента d_{33} с течением времени после поляризации при +900 В, при этом значение падает до 238 ПК/Н через пять дней. Низкая стабильность электретных свойств легко объясняется, учитывая, что поляризация образцов в коронном разряде происходила без их предварительного нагрева.

На рис. 6 представлена кривая зависимости между квазистатическим пьезоэлектрическим коэффициентом и различным предварительным давлением для электрета из ПП, легированного 3% SiO_2. Тенденция указывает на то, что по мере увеличения предварительного давления d_{33} сначала увеличивается, а затем уменьшается, достигая максимального значения 227 пКл/Н при предварительном давлении 800 Па.

Изучение композиций методом термостимулированной деполяризации показало (рис. 7), что значение тока ТСД низкое и мало изменяется в области низких температур (0–100 °C). Это указывает на минимальную потерю заряда в материале при данных условиях. В высокотемпературной области (100–220 °C) значение тока значительно возрастает и достигает пика при определенной температуре, указывая на то, что заряды в материале начинают высвобождаться в больших количествах. Максимальные температуры пиков ТСД для ПП электретов, легированных 1%, 3 и 7%-м кремнеземом, составляют 190 °C, 196 °C и 184 °C соответственно.

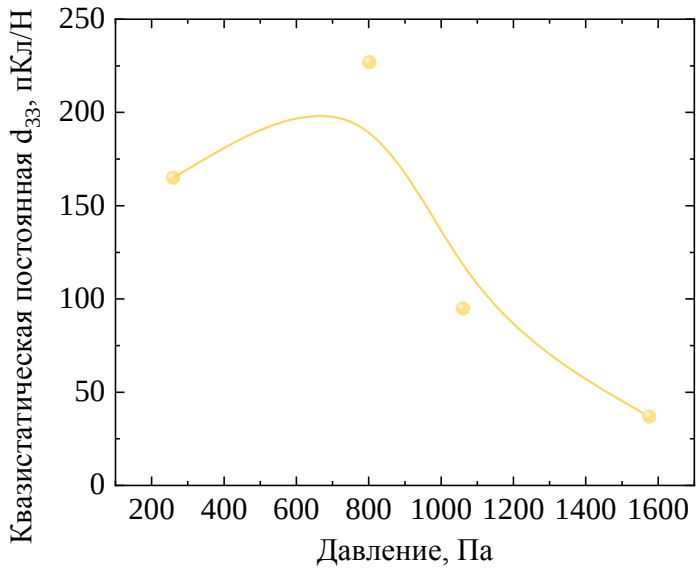


Рис. 6. Зависимость квазистатического пьезоэлектрического коэффициента композиции полипропилена с 3% диоксида кремния от предварительной нагрузки.

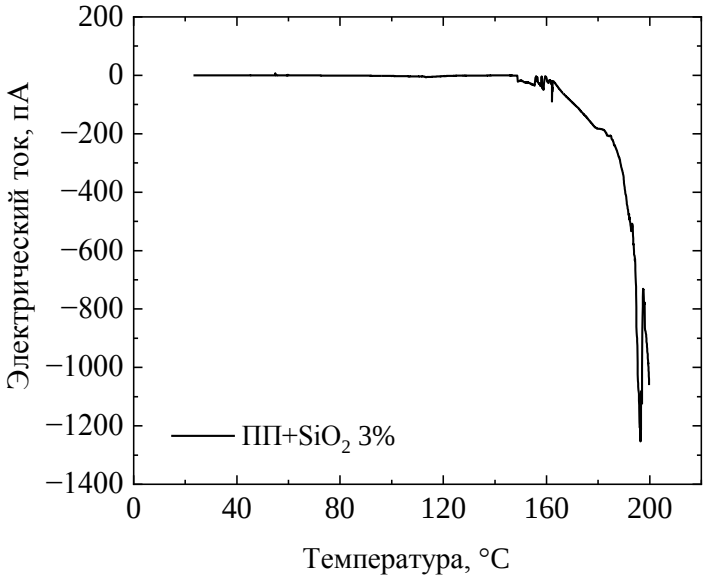


Рис. 7. Спектр термостимулированной деполяризации композиции полипропилена с 3% диоксида кремния.

Из наблюдаемых пиковых температур следует, что зависимость между этими температурами и концентрацией диоксида кремния аналогична зависимости между пьезоэлектрическим коэффициентом и концентрацией наполнителя. Для пленок из чистого полипропилена максимальная температура ТСД при коротком замыкании обычно составляет около 120 °C. Исходя из этого мы можем предварительно заключить, что легирование диоксидом кремния увеличивает пиковую температуру ТСД.

Это согласуется с литературными данными [8, 9, 13] и связано с наличием в полимерных композициях границы раздела фаз «полимер–наполнитель», с образованием на ней новых ловушек инжектированных носителей зарядов. При нагревании ненаполненного полипропилена при ~ 120 °C происходит его плавление, исчезновение кристаллов, то есть границы раздела кристаллической и аморфной фаз, как основной категории энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов, ведет к глобальной (100%-й) разрядке электрета. При достижении данной температуры при нагревании наполненного полипропилена также происходит разрушение кристаллических образований, но носители зарядов, попавшие на межфазные границы «полимер–наполнитель» остаются в своих ловушках. Более того, носители зарядов, высвобождаемые из ловушек, находящихся на границе «кристалл–аморфная фаза», могут перезахватываться ловушками, находящимися на поверхности твердых частиц диоксида кремния. Адсорбционные взаимодействия макромолекул полипропилена с поверхностью частиц наполнителя достаточно сильны, следовательно, сильна и энергия, необходимая для высвобождения носителей зарядов. Это ведет к значи-

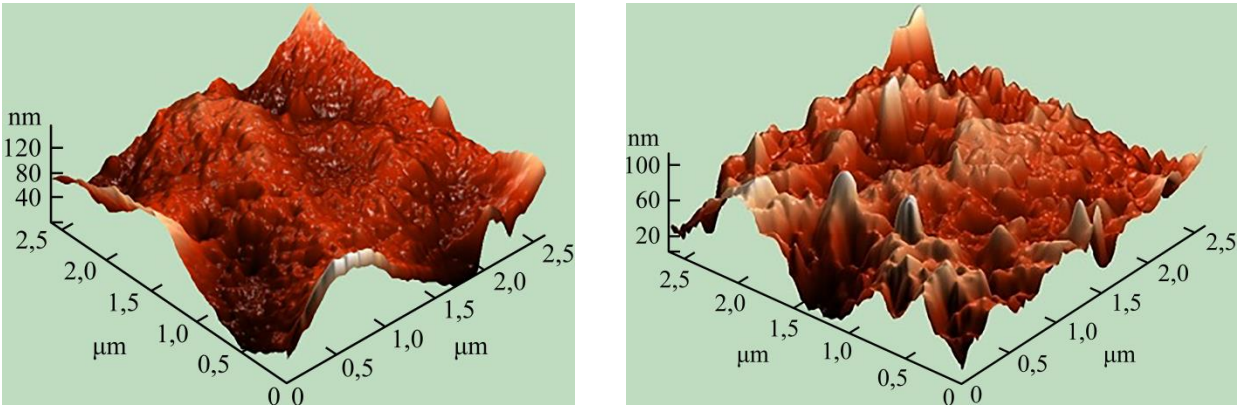


Рис. 8. АСМ-изображения композитов ПП+3% SiO_2 до (а) и после (б) действия коронного разряда.

тельному повышению пиковой температуры ТСД до 184–196 °С (рис. 7).

Надо отметить, что увеличение напряжения коронного разряда отражается на морфологии нанокомпозита, что связано с различными физико-химическими процессами на поверхности композита. С изменением напряжения на поверхности могут появляться микроскопические дефекты**,** такие как поры, трещины или мельчайшие повреждения**,** которые могут изменять топографию поверхности. На изображениях AFM (рис. 8) видно увеличение высоты отдельных областей или неровностей, а также заметно повышение шероховатости на поверхности композита после коронного разряда при средних напряжениях (от +300 до +500 В). Это необходимо будет учитывать при практическом применении разработанных пьезоактивных материалов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе показано, что зависимость заряда полимерных композиций полипропилена с диоксидом кремния от его содержания является экспоненциальной с максимумом при 3%-м содержании наполнителя. Повышение электретных характеристик полимера при введении до 3% дисперсного наполнителя связано с появлением границы раздела фаз «полимер–наполнитель» (проявление эффекта Максвелла–Вагнера, образование новых энергетических ловушек носителей заряда, образование адсорбционного слоя макромолекул с пониженной подвижностью). Уменьшение электретных характеристик полимерных композиций с содержанием наполнителя выше 5 об.% объясняется снижением в них количества электретируемого компонента (полимера) и формированием в полимере цепочных структур из частиц наполнителя.

Из данных термостимулированной поляризации следует, что для пленок из чистого полипропилена максимальная температура пика при коротком замыкании составляет около 120 °С. Максимальные температуры пиков ТСД для ПП электретов, легированных 1%, 3 и 7%-м кремнеземом, составляют 184–196 °С соответственно. Это связано с тем, что даже при нагревании композиций выше температур плавления полипропилена инжектированные носители зарядов, попавших на межфазные границы «полимер–наполнитель», остаются в своих ловушках, а носители зарядов, высвобождаемые из ловушек, находящихся на границе «кристалл–аморфная фаза», перезахватываются ловушками на поверхности твердых частиц диоксида кремния.

Показано, что пьезоэлектрический коэффициент композиции ПП с 3% диоксида кремния увеличивается по мере возрастания напряжения коронного разряда. С повышением предварительного давления d_{33} сначала увеличивается, а затем уменьшается, достигая максимального значения 227 пКл/Н при предварительном давлении 800 Па.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность Z. Ruan и X. Zhang (Школа Физики, Науки и Инженерии, Университет Тунцзи, Шанхай, Китай) за ценные советы и помощь в проведении экспериментов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уайт, Дж.Л., Чой, Д.Д., *Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины*. СПб.: Профессия, 2006. 256 с.

2. Klimiec, E., Zachariasz, P., Kaczmarek, H., Królikowski, B., et al., Elasticity investigation of thin cellular structure films for piezoelectric sensors. *Sensor Rev.*, 2022, vol. 42, no. 2, p. 204.

3. Llovera-Segovia, P., Ortega-Braña, G., Fuster-Roig, V. and Quijano-López, A., Charging of piezoelectric cellular polypropylene film by means of a series dielectric layer, *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 3, art. ID 333.

4. Hasheem, F.A. and Abdulhameed, K.A., Piezoelectric cellular polymers: A review, *ACE J. Adv. Res. Chem. Sci.*, 2021, vol. 1, no. 1, p. 1.

5. Viraneva, A., Yovcheva, T. and Galikhanov, M., Electret properties of PP/ZnO and PP/CuO composite films, *IEEE Trans. Diel. Electr. Insul.*, 2015, vol. 22, no. 3, p. 1343.

6. Ramazanov, M.A. and Ibrahimova, H.S., Influence of electro thermal treatment on dielectric properties of PP+ZrO_2–based polymer nanocomposites, *Integr. Ferroel.*, 2020, vol. 211, p. 102.

7. Kowalonek, J., Kaczmarek, H., Królikowski, B., Klimiec, E., et al., Corona charging of isotactic-polypropylene composites, *Polymers*. 2021, vol. 13, art. ID 942.

8. Galikhanov, M., Corona electrets based on filler-loaded polymers: structure, properties, and applications, *IEEE Trans. Diel. Electr. Insul.*, 2022, vol. 29, no. 3, p. 788.

9. Goldade, V.A., Kravtsov, A.G., Pinchuk, L.S., et al., Electro-physical properties of polymer fibrous materials, *Proc. Int. Conf. on Advances in Processing, Testing and Application of Dielectric Materials*, 2001, p. 76.

10. Godzhaev, E.M., Charge state of composites based on polyethylene with semiconductor filler $TlInSe_2$, *Surf. Eng. Appl. Electrochem*., 2007, vol. 43, no. 2, p. 148.

11. Gilmutdinova, A.M., Galikhanov, M.F., Nazarov, N.G., Guzhova, A.A., et al., Increase of value and stability of electret characteristics of polylactide by magnesium oxide modification, *AIP Conf. Proc*., 2017, vol. 1886, art. ID 020092.

12. Gochuyeva, A.F., Hashimov, Kh.Kh. and Bayramov, I.Y., Photoelectret effect in polymer-$A^{II}B^{VI}$ (CdS, ZnS) composites of photosensitive semiconductors, *Chalcog. Lett.*, 2023, vol. 20, no. 4, p. 285.

13. Galikhanov, M.F., Improvement of the electret properties of polystyrene with introduction of titanium dioxide, *Surf. Eng. Appl. Electrochem*., 2018, vol. 54, no. 1, p. 111.

Summary

The article discusses the changes occurring in polypropylene and its compositions with silicon dioxide, which occur under the influence of electro-thermal polarization. The dependence of the piezoelectric properties of polypropylene compositions on the percentage of the additive has been revealed. The present study identifies a dependence of the piezoelectric properties of polypropylene compositions on the percentage content of the additive. Furthermore, it demonstrates that the dependence of the charge of polymer compositions of polypropylene with silicon dioxide on the filler content can be described by an exponential curve with a peak at 3% filler content. Furthermore, the quasi-static piezoelectric coefficient of polypropylene compositions with 3% silicon dioxide has been examined in relation to both pre-load and the spectrum of thermally stimulated depolarization of the composite.

Keywords: polypropylene, silicon dioxide, composite material, electro-thermopolarisation, piezoelectric properties