

Введение В последние время большое внимание в научных исследованиях уделяется повышению электретных свойств крупнотоннажных полимеров, в т. ч. полиэтилена [1-5]. В работе [6] рассмотрено влияние процессинговых добавок и дисперсного наполнителя на электретные характеристики полиэтилена. Добавки, улучшающие перерабатываемость, снижают деструкцию полимеров и улучшают свойства расплава, повышают проходимость расплава по каналам перерабатывающей машины, снижают его загустевание, вследствие чего происходит повышение производительности оборудования и экономия энергии. Однако эти добавки резко ухудшают электретные свойства полимеров [6]. В то же время, возможность получения стабильных короноэлектретов в процессе экструзии композиций полиолефинов с наполнителями и процессинговыми добавками, актуальна и требует изучения. В данной работе изложены результаты исследования электретных свойств композиций полиэтилена с дисперсным наполнителем и процессинговыми добавками. Экспериментальная часть В качестве объекта исследования был выбран полиэтилен марок 15813-020 и Sabic 118NJ, в качестве добавок - олигомерный фторуглерод 103654 процессинг, эрукамид 10090 скользящий, концентрат диоксида титана 111413 White PE MB и концентрат сажи LP 9400 CL. Экструдирование полимеров с наполнителями и добавками осуществляли на Brabender Extruder-19-25D. Полимер предварительно перемешивался с добавкой и наполнителем, загружался в воронку экструдера, где затягивался шнеком в цилиндр, нагретый до заданной температуры по зонам, и через экструзионную головку выдавливался в виде ленты шириной 100 мм и толщиной 1,8 мм. Распределение добавок в полиэтилене изучали на оптическом микроскопе. Из лент вырезали пластины размером 100×100 мм. Электретирование полимерных пластин осуществляли в коронном разряде с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пластиной и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием пластины выдерживались 10 минут в термошкафу при температуре 100 °С. Хранение электретных образцов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре и влажности. Измерение электретной разности потенциалов УЭРП проводили ежедневно методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Измерение зависимости потенциала поверхности V_s , напряженности электрического поля E , эффективной поверхностной плотности заряда $\sigma_{эф}$ образцов проводили ежедневно на измерителе параметров электростатического поля ИПЭП-1 по ГОСТ 22261-94. Время от поляризации пластин до первого измерения электретных свойств составляло 1 час. Измерение и расчет удельного объемного rV и удельного поверхностного rS электрического сопротивления образцов проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2 - 71, с помощью

измерительной ячейки на тераомметре Е6-13. Результаты и их обсуждение

Рецептура исследуемых композиций подбиралась с учетом работы [6]: содержание процессинговых добавок и наполнителя было оптимальным с точки зрения электретных свойств композиций. Одной из характеристик, характеризующих электретное состояние диэлектриков, является электретная разность потенциалов. Стабильность электретных свойств исходного полиэтилена различных марок и композиций полиэтилена, включающих и процессинговые добавки, и наполнитель, представлены на рисунке 1.

Электреты, полученные методом коронного разряда описываются кривой релаксации заряда во времени. Кривая зависимости УЭРП короноэлектрета на основе полиэтилена и его композиций от времени хранения состоит из двух участков (рис. 1).

а б

Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов полиэтилена и его композиций от времени хранения: а) 1 - полиэтилен марки 15813-020, 2 - полиэтилен с 10,5% диоксида титана и с 0,1% фторуглерода, 3 - полиэтилен с 10,5% диоксида титана и 0,35% эрукамида, б) 1 - полиэтилен марки Sabic 118NJ, 2 - полиэтилен с 7,5% сажи и 0,1% фторуглерода, 3 - полиэтилен с 7,5% сажи и 0,35% эрукамида

Наличие начального, более крутого участка обусловлено высвобождением инжектированных носителей зарядов из мелких поверхностных энергетических ловушек [7]. Этот процесс проходит в первые сутки хранения короноэлектретов. Наличие второго участка обусловлено высвобождением носителей зарядов из глубоких ловушек и определяет стабильность короноэлектрета. Если сравнить исследуемые композиции, то можно говорить о том, что стабилизация заряда композиций с применением процессинговых добавок происходит быстрее, что обусловлено более низкими значениями удельного поверхностного сопротивления (табл.1), что ведет к более быстрому высвобождению заряда с поверхности. Более высокий уровень электретных свойств у композиций с дисперсным наполнителем вполне логичен, так как увеличивается количество глубоких энергетических ловушек, способствующих более длительному сохранению стабильного высокого заряда. Из полученных данных видно, что через 5-7 суток хранения происходит стабилизация электретного состояния образцов с улучшающими перерабатываемость добавками, и на 14-25 сутки стабилизация электретного состояния образцов из полиэтилена.

Таблица 1 - Зависимость удельного объемного электрического сопротивления и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтилена марки 15813-020 и Sabic 118NJ от количества диоксида титана или сажи совместно с фторуглеродом или эрукамидом

Композиция	$\rho_v \cdot 10^{14}$, Ом*м	$\rho_s \cdot 10^{13}$, Ом
ПЭ марки 15813-020	9,0	1,30
ПЭ марки 15813-020 + 0,1% фторуглерода + 10,5% диоксида титана	7,6	0,47
ПЭ марки Sabic 118NJ + 0,35% эрукамида + 10,5% диоксида титана	5,0	0,66
ПЭ марки Sabic 118NJ	9,5	1,39
ПЭ марки 15813-020 + 0,1% фторуглерода + 7,5% сажи	8,9	0,49
ПЭ марки Sabic 118NJ + 0,35% эрукамида + 7,5% сажи	8,3	0,75

Электретные свойства композиций на 50 -ые сутки после электретирования представлены в таблице 2, из которой видно, что добавление наполнителя и процессинговых добавок улучшило электретные свойства полимера. Таблица 2 - Электретные свойства полиэтилена и его композиций с добавками и наполнителем. Срок хранения электретов – 50 суток

Композиция	Vэ, кВ	E, кВ/м	σэф, мкКл/м ²	UЭРП, кВ
ПЭ марки sabic-100	0,35	28	0,22	0,6
ПЭ марки sabic-100 + 0,1% фторуглерода + 7,5% сажи	0,90	62	0,45	1,1
ПЭ марки sabic-100 + 0,35% эрукамида + 7,5% сажа	1,25	78	0,65	1,7
ПЭ марки 15813	0,30	23	0,18	0,5
ПЭ марки 15813 + 0,1% фторуглерода + 10,5% диоксида титана	0,75	55	0,35	0,9
ПЭ марки 15813 + 0,35% эрукамида + 10,5% диоксида титана	0,85	60	0,42	1,1

Большие значения UЭРП, Vэ, E и σэф композиций по сравнению с чистым полимером объясняется увеличением числа энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов с высокой энергией захвата: при наполнении полимеров дисперсными наполнителями возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя [8]. Твердые высокодисперсные наполнители могут служить зародышеобразователями кристаллов. Кроме того, при экструдировании на Brabender возникают большие напряжения сдвига, которые неизбежно приводят к протеканию механохимических процессов в полимере [9]. При этом макромолекулы разрываются с образованием радикалов, также способных служить энергетическими ловушками носителей зарядов. Известно, что дисперсный наполнитель может уменьшать подвижность макромолекул, а, следовательно, препятствовать ориентации диполей. Согласно феноменологической теории, заряд электрета определяется инжектированным зарядом и поляризацией дипольных групп вносящих отрицательный вклад. Учитывая, что полярных групп на поверхности полимера с улучшающими перерабатываемость добавками значительно [6], поляризация макромолекул и их ориентация относительно создаваемого электрического поля, могла бы существенно снизить электретный эффект полимеров, что и наблюдалось в работе [5]. За счет того, что частицы дисперсного наполнителя, уменьшая подвижность макромолекул, препятствуют ориентации диполей, снижения электретных свойств в полученных системах не наблюдается. Более высокие электретные свойства композиций с эрукамидом по сравнению с композициями со фторуглеродом связаны с тем, что эрукамид способствует более равномерному распределению дисперсного наполнителя внутри полимера, так как обеспечивает внутреннюю смазку (уменьшая вязкость расплава и увеличивая текучесть) полимера. Если сравнивать электретные характеристики композиций полиэтилена с концентратом дисперсного наполнителя [6] и композиции полиэтилена и с процессинговыми добавками и с концентратом дисперсного наполнителя, то видно, что интенсивность спада зарядов в первые

сутки хранения больше у последней композиции, но и стабилизация заряда у нее происходит за более короткий промежуток времени, примерно за 5-7 суток, когда для первой композиции требуется более 10 суток. Электретные свойства композиции полиэтилена с процессинговыми добавками и с концентратом дисперсного наполнителя после стабилизации заряда сравнимы с электретными свойствами композиций полиэтилена с дисперсным наполнителем.

Положительное влияние дисперсного наполнителя на электретные свойства композиций с процессинговыми добавками наблюдается за счет того, что дисперсный наполнитель увеличивает количество энергетических ловушек инжектированных носителей заряда с высокой энергией захвата, как на поверхности полиэтилена, так и в его объеме и препятствует спаду заряда. Заключение Таким образом, в работе исследовано совместное влияние наполнителей и процессинговых добавок на электретные свойства полиэтилена. Установлено, что с введением в полиэтилен добавок, улучшающих перерабатываемость полимеров, совместно с концентратом наполнителя, удастся получить системы с хорошими электретными свойствами, сравнимыми с композициями полимеров без процессинговых добавок. Наилучшими электретными свойствами обладает композиция полиэтилена марки Sabic 118NJ с 7,5 мас. % сажи и 0,35 мас. % эрукатида.