

З. Д. Курамшина, М. Ф. Галиханов

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С НАНОПОРИСТЫМ ДИАТОМИТОМ

Ключевые слова: Полиэтилен, диатомит, электреты.

Исследованы короноэлектреты на основе композиции полиэтилена низкого давления и нанопористого диатомита. Выяснено, что введение диатомита повышает электретные свойства полиэтилена, что объясняется снижением электрической проводимости и влагонепроницаемости. Установлено снижение показателя текучести расплава полиэтилена при наполнении. Показано, что при введении диатомита и электретировании содержание кислородосодержащих групп на поверхности полиэтиленовых пленок значительно возрастает.

Keywords: polyethylene, diatomite, electrets.

Corona electrets investigated based on the composition of low pressure polyethylene, and diatomite. It was found out that the introduction of diatomite increases the electret properties of polyethylene, which is explained by lower electrical conductivity and moisture permeability. A reduction in melt flow index of polyethylene filling is defined. It is shown that the introduction of diatomite and the number of oxygen containing groups on the surface of polyethylene films is greatly increased.

Введение

Практическая потребность получения электрических аналогов постоянных магнитов - электретов с заданными свойствами стимулировала и продолжает стимулировать физические исследования достаточно сложных явлений, лежащих в основе так называемого электретного состояния диэлектриков, в том числе полимеров [1]. Области использования электретов, полученных методом коронного разряда, являются: электроника и машиностроение, оптика и медицина, фильтрация и биотехнология [1-3]. Использование полиэтилена в качестве основы для создания электретов актуально и перспективно, в силу его дешевизны, распространенности, большого объема выпуска в России и в мире. Однако, электреты на основе полимеров не всегда отличаются высокими значениями и стабильностью своих характеристик. Поэтому в настоящее время в научной литературе активно ведется поиск дисперсных наполнителей (в т.ч. наноразмерных), модификаторов, добавок, способных существенно повысить электретные свойства крупнотоннажных термопластов.

В литературе встречаются отдельные статьи посвященные электретным композициям полимеров с наночастицами, которые способны повысить электретные свойства полимеров в 1,5-3 раза [4-7].

Одним из перспективных наполнителей применяющихся в промышленности является диатомит общей формулы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Диатомит - осадочная горная порода, состоящая преимущественно из панцирей древних водорослей, - имеет природную нанопористую структуру с частицами в несколько микронов и пораами от одного до ста нанометров. Однако, несмотря на низкую стоимость диатомита, его использование в качестве наполнителя полимерных композиций весьма ограничено (около 10% от общего производства диатомита) [8, 9].

Целью настоящей работы является исследование влияния диатомита на электретные свойства полиэтилена.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был выбран полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки ПЭ293-285Д. В качестве наполнителя использовался диатомит с плотностью 1,9 г/см³, диаметром частиц меньше 50 мкм.

Смешение полимера с диатомитом осуществляли на смесителе «Brabender Plastograph EC Plus» при 170±5 °С и времени смешения 7 минут. Приготовление пластинок размером 6,7×6,7×0,4 мм осуществляли прессованием по ГОСТ 12019-66 при температуре 170±5 °С и времени выдержки 5 мин. Распределение диатомита в полимере изучали на оптическом микроскопе. Измерение показателя текучести расплава было определено согласно ГОСТ 11645-93 на вискозиметре ИИРТ-5м. Электретирование полимерных пластинок осуществляли в коронном разряде с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пластинкой и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации - 30 кВ, время поляризации - 30 сек. Перед электретированием пластинки выдерживались 10 минут в термощкафу при температуре 100 °С. Хранение электретных образцов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре и влажности. Измерение электретной разности потенциалов проводили методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Время от поляризации пластинок до первого измерения значения их составляло 1 час. Инфракрасные спектры (ИК – спектры) пропускания композиций измерялись на инфракрасном Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» в диапазоне 1000 – 4000 см⁻¹ методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Качество распределения диатомита в полиэтилене изучалось под электронным сканирующим микроскопом с элементным анализом EVEX Mini SEM SX-3000.

Результаты и их обсуждение

Процесс смешения полимера с диатомитом возможно проследить на персональном компьютере в виде зависимостей крутящего момента валков и температуры расплава от времени смешения. В момент, когда крутящий момент принимает постоянную величину, достигается полное, качественное распределение диатомита в полиэтилене, это означает, что диатомит в полиэтилене распределился.

Качество распределения диатомита в полиэтилене изучалось на электронном сканирующем микроскопе. Исследования показали, что распределение диатомита равномерно по всему объему полимера, крупных агломератов не наблюдается.



Рис. 1 – Распределение диатомита в полиэтилене

Как известно, стабильность электретного состояния в полимерных диэлектриках в решающей степени определяется локализованными состояниями (ловушками) на поверхности. В силу физико-химических особенностей строения поверхности этих материалов поверхностные ловушки в них часто оказываются энергетически более глубокими, чем объемные ловушки. В результате гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов, накапливается на поверхностных ловушках и эффективно удерживается в них. Исследования электретных свойств полиэтилена с диатомитом показали, что присутствие диатомита влияет на проявление в полиэтилене электретного эффекта: повышение количества наполнителя увеличивает электретные характеристики композиций (рис. 2).

В качестве ловушек – границ раздела фаз, в том числе нанопустоты из-за нанопористости диатомита, в которых удерживается гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов.

В работе [5] увеличение электретных характеристик полиэтилена при введении диоксида кремния различных модификаций объяснили следующим образом. При введении наполнителя в полимер несколько снижается электропроводность композиций, что связали с уменьшением содержания «катализаторов» электропроводности: молекул H_2O (в пленках, содержащих диатомит), которые адсорбируются частицами наполнителя. Авторы [5]

оптическими методами установили, что введение диоксида кремния в ПЭ приводит к повышению его плотности и степени кристалличности в составе композита и, вследствие этого, к снижению его влагопроницаемости, что ведет к уменьшению проводимости, а значит, к повышению стабильности электретного состояния композитных пленок [5]. Подобное объяснение применимо и к исследуемым электретным композициям ПЭ с диатомитом.

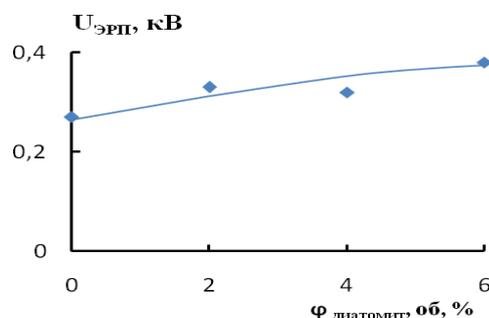


Рис. 2 - Зависимость электретной разности потенциалов полиэтилена от содержания диатомита в фазе стабилизации заряда

Также в работе были исследованы реологические свойства композиций. Показатель текучести расплава ПЭНД марки ПЭ293-285Д равен 0,67 г/10мин. При увеличении процентного содержания диатомита в полиэтилене, уменьшается значение показателя текучести расплава от 0,53 до 0,38 г/10мин. Понижение вязкости расплава композиций полиэтилена при введении диатомита объясняется тем, что твердые частицы наполнителя не деформируются в расплаве, что препятствует течению полимера. Также, при столкновении частиц наполнителя, увеличиваются затраты энергии на трение частиц, что затрудняет течение расплава, а чем больше содержания количества наполнителя в составе композиции, тем вероятность их столкновения выше. Так как диатомит имеет нанопористую структуру, то адсорбция более интенсивная, происходит диффузия макромолекул полимера к поверхности крупных, твердых частиц наполнителя.

Для установления изменений химической структуры поверхности полиэтилена и его композиций с диатомитом при электретировании были изучены ИК спектры (МНПВО) исследуемых систем (рис. 3).

Из спектров (рис. 3) видно, что пики, соответствующие колебаниям группы $-CH_2-$ (2925 см^{-1} , 1470 см^{-1} и 721 см^{-1}) полиэтилена, наполненного ПЭ и электретных материалов не отличаются. Однако видно, что интенсивность полосы 1096 см^{-1} , соответствующей колебанию $>C=O$ группы существенно изменяется. Увеличение содержания кислородосодержащих групп в составе полиэтиленовых композиций при наполнении объясняется тем, что сам наполнитель содержит кислород в своем составе. Содержание кислородосодержащих групп в электретах превышает

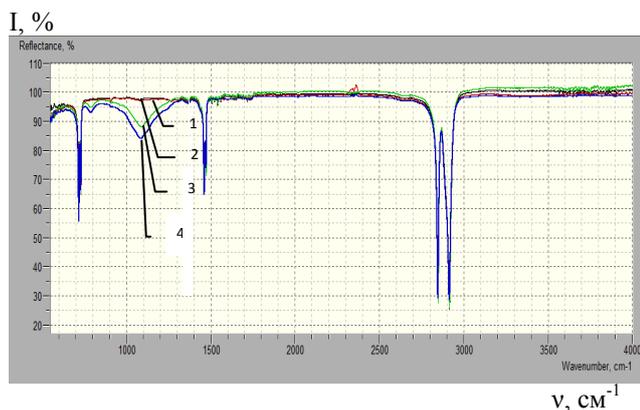


Рис. 3 - ИК – спектр пропускания пленок: 1 – полиэтилен, 2 – электретированный полиэтилен, 3 – полиэтилен с 6% диатомита, 4 – электретированный полиэтилен с 6% диатомита

содержание кислородосодержащих групп в незаряженных композициях. Это связано с тем, что при электретировании полимеров происходит окисление их поверхности. При зарядке в коронном разряде накопление гомозаряда осуществляется в поверхностном слое диэлектрика вследствие осаждения и инъекции носителей заряда. Ими при отрицательной короне являются, в основном, ионы O_2^- . Так в полиолефинах захват зарядов в приповерхностных слоях может быть осуществлен двойными связями $-C=C-$ и карбонильными группами $>C=O$, образующимися при воздействии кислорода. Инжектированные носители зарядов могут вступать во взаимодействие с молекулами полимеров. Захват инжектированных носителей зарядов происходит по следующему механизму. В результате бомбардировки ионами и электронами часть полимерных цепей превращается в макрорадикалы. Цепная реакция окисления может развиваться по следующей схеме: при взаимодействии макрорадикала с кислородом возникает перекисный радикал который реагирует с полимерной цепью (или примесью) образуя гидроперекись которая затем распадается. При взаимодействии двух макрорадикалов происходит обрыв цепи, либо под действием электрического поля в ПЭ образуются радикалы, в которых связь $-CH_2 \cdots CH_2-$ имеет пониженную энергию активации разрыва. Именно по ней происходит разрыв одинарной связи с последующим образованием кислородосодержащих групп.

Заключение

Таким образом, в ходе работы выяснилось, что введение диатомита повышает электретные свойства полиэтилена низкого давления, что объясняется

наличием ловушек на поверхности диэлектриков, которыми могут служить нанопоры диатомита, в которых удерживается гомозаряд, формирующийся в процессе получения электретов. В следствии нанопористости частиц диатомита, адсорбция более интенсивная, поэтому при наполнении ПЭ происходит снижение значения показателя текучести расплава. Показано, что при введении диатомита и электретировании содержание кислородосодержащих групп на поверхности полиэтиленовых пленок значительно возрастает. Разработанные композиционные материалы с высокими электретными характеристиками могут найти применение в традиционных и новых областях использования электретов.

Литература

1. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
2. Пинчук Л. С. Электретные материалы в машиностроении / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде. – Гомель: Инфотрибо, 1998. – 288 с.
3. Галиханов М.Ф. Полимерные короноэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения / М. Ф. Галиханов, Р. Я. Дебердеев. // Вестник каз. технол. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 45 – 57.
4. Ioannis M. Kalogeras Contrdicting perturbations of the segmental and secondary relaxation dynamics of polymer stands constrained in nanopores / Ioannis M. Kalogeras // Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, University of Athens, Panepistimiopolis, 157 84 Zografos, Greece. 2004. – P. 1621 – 1630.
5. Гороховатский Ю. А. О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO_2 . / Ю. А. Гороховатский, Л. Б. Анискина, В. В. Бурда, М. Ф. Галиханов, И. Ю. Гороховатский, Б. А. Тазенков, О. В. // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. – 2009. – № 11 (79).
6. Qi Wang. Influence of Nanofillers on Electrical Characteristics of Epoxy Resins Insulation / Qi Wang, George Chen, Abdulsalam S. Alghamdi // International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany. 2010.
7. Каримов И. А. Изучение комплекса свойств короноэлектретов на основе композиций полиэтилена с аэросилом / И. А. Каримов, М. Ф. Галиханов // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2012. – № 9. – С. 127 – 129.
8. Шеков А. А. Влияние диатомита на процессы горения поливинилхлоридных пластизолой / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Высокомолек. соед.. Сер. А. – 2007. – Т. 49. – № 6. – С. 1072 – 1079.
9. Семиколонов Н. В. Влияние степени наполнения и свойств наполнителей на деформационно-прочностные свойства синтетических полиэтиленовых композитов / Н. В. Семиколонов, Г. А. Нестеров, Г. Н. Крюкова, В. П. Иванов, В. А. Захаров // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1985. – Т. 27. – № 9. – С. 1995 – 1998.