

З. Д. Курамшина, И. А. Загидуллина

СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА РАЗЛИЧНЫХ МАРОК С ДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Ключевые слова: полиэтилен, диатомит, электрет.

Исследованы коронэлектреты на основе композиций полиэтилена низкого давления различных марок и нанопористого диатомита. Наблюдается снижение показателя текучести расплава при наполнении полимера. Установлено, что у коронэлектретов на основе полиэтилена при введении диатомита на поверхности увеличивается количество кислородсодержащих групп.

Keywords: polyethylene, diatomite, electret.

Corona electrets investigated based on the composition of low pressure polyethylene of different brands, and diatomite. A decrease in melt flow during the filling of the polymer. It was established that corona electrets polyethylene when administered at the surface of diatomite increases the amount of oxygen-containing groups.

Введение

К приоритетным представителям масштабных полимерных материалов относятся полиолефины. Им определяется особое место в спектре продукции и технологическом реформировании химической отрасли. Это связано с уникальными свойствами основных представителей полиолефинов - полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ), у которых малая плотность и высокая химическая инертность сочетаются с повышенными механическими свойствами и другими качественными характеристиками. Такой комплекс эксплуатационных свойств определяет высокие темпы их развития и области применения [1-2].

Для изготовления электретов часто применяют поляризацию полимеров в коронном разряде, преимуществами которой являются простота аппаратуры и довольно высокая скорость процесса. При такой электризации происходит инжекция носителей зарядов (электронов, ионов) внутрь диэлектрика и удержание их энергетическими ловушками, в качестве которых могут служить примеси, структурные аномалии и т.п. [3, 4]. Анализ работ, посвященных исследованию влияния электрического поля на поляризацию полимеров показал, что роль той или иной категории ловушек в общей поляризации полимеров на сегодняшний день до конца не выяснена. Вместе с тем, электретный эффект в большой степени зависит от природы полимера, наличия полярных групп, степени кристалличности и т.п. [5, 6].

Известно, что полимеры одной химической структуры, но различных марок отличаются друг от друга различными структурными параметрами [1]. Кроме того, известно, что на структуру и свойства полимеров большое влияние оказывают наполнители различной природы [7-10].

Целью настоящей работы является сравнение электретных свойств композиций полиэтилена различных марок с дисперсным наполнителем.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марок

ПЭ293-285Д и ПЭ2НТ11-285Д. В качестве наполнителя использовался диатомит с плотностью 1,9 г/см³.

Смешение полимера с диатомитом осуществляли на смесителе «Brabender Plastograph EC Plus» при 170±5 °С в течение 7 минут. Приготовление пластинок размером 7×7×0,4 мм осуществляли прессованием по ГОСТ 12019-66 при 170±5 °С и времени выдержки под давлением 5 мин. Распределение диатомита в полиэтилене изучали на оптическом микроскопе. Измерение показателя текучести расплава *ПТР* определяли по 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 пластинками и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием пластинки выдерживались 10 минут в термошкафу при 100 °С. Хранение электретных образцов осуществлялось в бумажных конвертах при комнатной температуре и влажности. Измерение электретной разности потенциалов $U_{ЭРП}$ 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

Полиэтилен низкого давления марки ПЭ293-285Д является пленочной маркой, в рецептуре которой предусмотрена технологическая добавка Dynamar – фторполимерная процессинговая добавка для оптимизации процесса переработки. Она снижает кажущуюся вязкость расплава полимера, т.е. увеличивает его текучесть через головку экструдера.

Считается, что применение добавки позволяет повысить производительность экструдера, избежать пригара на рабочих поверхностях экструдера и улучшить гладкость и качество поверхности пленки. Измерение показателя текучести расплава полиэтилена этой марки дало значение 0,67 г/10мин. Полиэтилен низкого давления ПЭНТ11-285Д бимодального типа (зачастую его называют ПЭ 100) предназначен для производства напорных труб и соединительных деталей-фитингов для них. В рецептуре данной марки также присутствует фторполимерная процессинговая добавка Dynamar. Определение ПТР данной марки полиэтилена показало значение 8,83 г/10 мин.

Сравнение электретных характеристик полиэтиленов различных марок показало следующие результаты. Электретная разность потенциалов ПЭНД293-285Д на 30 сутки хранения (в фазе стабилизации заряда) равна 0,28 кВ, ПЭНТ11-285Д – 1,1 кВ. Разница в значениях электретной разницы у полиэтиленов различных марок объясняется тем, что степень кристалличности ПЭНД293-285Д выше, чем у ПЭНТ11-285Д, которая существенным образом оказывает влияние на электретные характеристики образцов.

Таблица 1 - Значения относительной интенсивности волнового числа поверхности полиэтиленов различных марок

Волновое число, см ⁻¹	2915	2847	1472	1462	730	719
ПЭ293-285Д	0,55	0,40	0,04	0,16	0,06	0,17
ПЭ11НТ-285Д	0,71	0,61	0,04	0,20	0,06	0,22

Как видно из таблицы 1 на поверхности полиэтилена марки 293 мало -CH₂-групп, следовательно поверхность более полярна, а это во-первых увеличивает долю гетерозаряда, во-вторых не позволяет инжектированному заряду проникать глубоко.

В работе [13] было показано, что введение нанопористого диатомита повышает электретные свойства полиэтилена. Поэтому следующим этапом работы было выяснение влияния присутствия диатомита в составе композиции полиэтиленов различных марок на их свойства.

Процесс создания композиций полимера с наполнителем на смесителе контролировался на персональном компьютере по кривой зависимости крутящего момента валков Brabender и температуры расплава от времени смешения. Через 3 минуты смешения наступал момент, когда крутящий момент принимал постоянную величину, т.е. достигалось полное, качественное распределение диатомита в полиэтилене. Изучение качества диспергирования диатомита в полиэтилене с помощью электронного сканирующего микроскопа показало, что крупных агломератов не наблюдается, размер частиц наполнителя лежит в пределах 0,5-2 мкм, агломератов – до 6 мкм.

Исследование реологических свойств композиций показало, что при введении диатомита ПТР полиэтиленов различных марок снижается (табл. 2).

Таблица 2 - Зависимость показателя текучести расплава полиэтилена различных марок от содержания наполнителя

Образцы	ПТР, г/10мин
ПЭ293-285Д	0,67
ПЭ293-285Д с 2 % диатомита	0,53
ПЭ293-285Д с 4 % диатомита	0,46
ПЭ293-285Д с 6 % диатомита	0,38
ПЭНТ11-285Д	8,83
ПЭНТ11-285Д с 2 % диатомита	8,00
ПЭНТ11-285Д с 4 % диатомита	7,60
ПЭНТ11-285Д с 6 % диатомита	7,20

Снижение показателя текучести расплава полимеров при увеличении процентного содержания диатомита вполне ожидаемо. Во-первых, твердые частицы наполнителя не деформируются в расплаве, что препятствует течению полимера. При столкновении частиц наполнителя увеличиваются затраты энергии на их трение, что затрудняет течение расплава, а чем больше содержания наполнителя в составе композиции, тем вероятность их столкновения выше. Во-вторых, нанопористая структура диатомита обуславливает высокую интенсивность процесса адсорбции макромолекул полимера к поверхности частиц наполнителя. Введение твердых частиц в полимеры снижает способность полимеров к изменению конформации макромолекул и к их перемещению относительно друг друга. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Следовательно, гибкость макромолекул снижается, что способствует замедлению протекания в смесях релаксационных процессов, в т.ч. и электрических. Это способствует более сильному удержанию заряда композиционной пленкой.

Исследования электретной разности потенциалов композиций полиэтиленов различных марок с диатомитом показали ожидаемые результаты – введение наполнителя увеличивает электретные характеристики полиэтилена (табл. 3).

Таблица 3 - Зависимость электретной разности потенциала полиэтилена различных марок от содержания диатомита

Образцы	U _{эрт} , кВ
ПЭ293-285Д	0,28
ПЭ293-285Д с 2 % диатомита	0,32
ПЭ293-285Д с 4 % диатомита	0,30
ПЭ293-285Д с 6 % диатомита	0,35
ПЭНТ11-285Д	1,1
ПЭНТ11-285Д с 2 % диатомита	2,4
ПЭНТ11-285Д с 4 % диатомита	1,9
ПЭНТ11-285Д с 6 % диатомита	2,5

Из таблицы 3 видно, что при введении диатомита в полиэтилен электретные свойства композиций увеличиваются, в связи с появлением новых ловушек для носителей зарядов. Однако при

введении 4% диатомита в полиэтилен наблюдается небольшое уменьшение электретных свойств, что связано с уменьшением электропроводности композиции.

Для оценки изменений химической структуры поверхности полиэтиленов различных марок и их композиций с диатомитом при наполнении и электретировании были изучены ИК-спектры (МНПВО) исследуемых систем, которые представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения относительной интенсивности волнового числа поверхности полиэтиленов различных марок

Волновое число, см ⁻¹	2915	2847	1472	1091	1462	730	719
исходные							
ПЭ293-285Д	0,55	0,40	0,04	-	0,16	0,06	0,17
ПЭ293-285Д с 2 % диатом.	0,68	0,59	0,04	-	0,19	0,06	0,22
ПЭ293-285Д с 4 % диатом.	0,74	0,61	0,04	-	0,19	0,06	0,22
ПЭ293-285Д с 6 % диатом.	0,65	0,55	0,04	-	0,19	0,06	0,22
ПЭ11НТ-285Д	0,71	0,61	0,04	-	0,20	0,06	0,22
ПЭ2НТ11-285Д 2 % диатом.	0,59	0,57	0,20	0,07	0,04	0,22	0,04
ПЭ2НТ11-285Д 4 % диатом.	0,70	0,60	0,20	0,07	0,03	0,22	0,04
ПЭ2НТ11-285Д 6 % диатом.	0,56	0,67	0,19	0,05	0,06	0,22	0,07
электретные							
ПЭ293-285Д	0,74	0,59	0,04	-	0,185	0,07	0,20
ПЭ293-285Д с 2 % диатом.	0,73	0,62	0,05	0,04	0,19	0,07	0,22
ПЭ293-285Д с 4 % диатом.	0,69	0,56	0,04	0,04	0,18	0,07	0,20
ПЭ293-285Д с 6 % диатом.	0,61	0,52	0,04	0,05	0,18	0,07	0,20
ПЭ11НТ-285Д	0,68	0,56	0,05	-	0,19	0,07	0,21
ПЭ2НТ11-285Д 2 % диатом.	0,74	0,59	0,05	0,04	0,19	0,07	0,22
ПЭ2НТ11-285Д 4 % диатом.	0,66	0,53	0,05	0,04	0,18	0,07	0,20
ПЭ2НТ11-285Д 6 % диатом.	0,61	0,50	0,03	0,06	0,17	0,05	0,20

При обработке композиций в поле коронного разряда происходит окисление поверхности образцов. У заряженных образцов появляется наблюдается пик в области 1091 см⁻¹, соответствовавший колебанию >C=O группы.

Заключение

Таким образом, сравнение электретных характеристик полиэтиленов различных марок показало, что электретная разность потенциалов ПЭНД293-285Д равна 0,28 кВ, ПЭ2НТ11-285Д – 1,1 кВ. Наблюдается снижение показателя текучести расплава при наполнении полимера. Установлено, что при введении диатомита в полиэтилен различных марок при электретировании на поверхности композиций количество кислородсодержащих групп возрастает.

Литература

1. Макаров В. Г., Коптенармусов В.Б. Промышленные термопласты: Справочник.– М.: АНО Химия, КолосС, 2003. – 208 с.
2. Уайт Дж., Чой Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. М.: Профессия, 2006. – 240 с.
3. Yovcheva T. Corona charging of synthetic polymer films. – New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. – 60 p.
4. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. – Boston–Dordrecht–London: Kluwer Acad. Publ., 2000. – 281 p.
5. Ходяков А.А., Громов В. В. Влияние примесных радикалов на электризацию полимеров. // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76. – № 3. – С. 524–526.
6. Ходяков А.А., Громов В.В., Зубенко В.В. Влияние степени кристалличности на электризацию полимеров. // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76. – № 2. – С. 352–355.
7. Климович А.Ф. Особенности структуры и свойств полиэлектретов. // Доклады АН БССР. – 1986. – Т. 30. – № 12. – С. 1087–1090.
8. Семиколенов Н. В., Нестеров Г.А., Крюкова Г.Н. и др. Влияние степени наполнения и свойств наполнителей на деформационно-прочностные свойства синтетических полиэтиленовых композитов. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1985. – Т. 27. – № 9. – С. 1995–1998.
9. Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. Полимерные короноэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения. // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 45–57.
10. Галиханов М.Ф. Влияние полимерного наполнителя на электретные свойства полиэтилена. // Материаловедение. – 2004. – № 12. – С. 47–50.
11. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Влияние диоксида титана на электретные свойства полиэтилена высокого давления. // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2003. – № 1. – С. 299–305.
12. Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Бурда В.В. и др. О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO₂. // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2009. – № 95. – С. 63–77.
13. Курамшина З.Д., Галиханов М.Ф. Электретные свойства композиций полиэтилена с нанопористым диатомитом // Вестник Каз. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 1. – С. 124–126.