

И. А. Каримов, М. Ф. Галиханов

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ И КОРОНОЭЛЕКТРЕТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Ключевые слова: полипропилен, коронозлектреты, наполнитель.

Исследованы композиции полипропилена с различными наполнителями и коронозлектреты на их основе. Установлено, что добавление наполнителей увеличивает показания ПТР получаемых полипропиленовых композиций. С увеличением количества наполнителя в объеме полимера, стабильность и величина его электретных свойств возрастают.

Keywords: polypropylene, corona electrets, filler.

Polypropylene and Aerosil compositions and corona electrets based on these compositions were investigated. It was found that introduction of filler increased melt flow rate of propylene compositions. As filler content in the bulk of the polymer grew, stability and values of electret properties increase.

Введение

В настоящее время широко распространено модифицирование полимерных материалов с помощью электрических полей. Основная масса полимеров относится к диэлектрикам, физическим свойством которых является электрическая поляризация. Диэлектрики, длительно сохраняющие поляризацию (электреты или электрические аналоги магнитов) составляют особый класс материалов, которые отличает свойство быть источником постоянного электрического поля. Электреты активно применяются в газовых фильтрах, микрофонах, дозиметрах и системах электронной и т.д. [1 - 3].

Актуальность научных исследований электретного состояния полимеров обусловлена тем, что в настоящее время разработаны технологически несложные и малозатратные методы получения электретов, которые позволяют совместить формирование и электрическую поляризацию листовых и пленочных полимерных изделий в одном технологическом процессе [4]. Кроме того, направление, связанное с изучением и применением композиционных материалов, дает возможность получения электретов с нужными электретными, физико-механическими и эстетическими свойствами [5-8]. В настоящее время активно ведется поиск добавок (дисперсных наполнителей, модификаторов, технологических добавок и т. п.), способных существенно повысить электретные свойства крупнотоннажных термопластов полиэтилена, полипропилена, полистирола и т. д. [3, 5-6]. Однако некоторые добавки (например наполнители) могут увеличивать вязкость расплава полимерных композиции до значений, исключающих возможность ее переработки, например экструзией, где процесс электретирования может быть включен в технологическую схему производства. Следовательно, необходимо изучение реологических и электретных свойств полимерных композиционных коронозлектретов в комплексе.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния дисперсных наполнителей – оксида меди, нитрита натрия, оксида цинка, оксида

титана и сульфата аммония на реологические и электретные свойства полипропилена.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран полипропилен марки 1315М, в качестве наполнителей использовались оксид меди (плотностью $\rho=6,31$ г/см³ и диаметром первичных частиц $d=25$ мкм), нитрид натрия (плотностью $\rho=2,17$ г/см³ и диаметром первичных частиц $d=30$ мкм), оксид цинка (плотностью $\rho=5.61$ г/см³ и диаметром первичных частиц $d=0,8$ мкм), диоксид титана (плотностью $\rho=2,6$ г/см³ и диаметром первичных частиц $d=1$ мкм), сульфат аммония (плотностью $\rho=1,766$ г/см³ и диаметром первичных частиц $d=0,2$ мм).

Смешение полимера с тем или иным наполнителем осуществляли на Brabender Mixer W 50 ЕНТ при 190 °С и времени смешения 5 мин. Приготовление листов толщиной 1,8 мм осуществляли экструдированием на Brabender Extruder-19-25D. Распределение добавок в полиэтилене изучали на оптическом микроскопе.

Электретирование полимерных пластинок размером 100×100 мм, вырезанных из листов, осуществляли в коронном разряде с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пленкой и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием пленки 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 $U_{ЭРП}$ проводили ежедневно методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82.

Измерение зависимости потенциала поверхности $V_э$, 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.

Результаты и их обсуждение

Процесс смешения полимера с аэросилом, осуществляемый на Brabender, возможно проследить с помощью персонального компьютера. Первоначально в смесительную камеру помещаются гранулы полипропилена, которые под действием температуры расплавляются. Затем в полимер добавляется наполнитель, при этом значение крутящего момента валков резко снижается. Это связано с тем, что наполнители образует прослойку сыпучего порошка, в результате которой полипропилен отделяется от стенок смесительной камеры и тем самым резко снижается сопротивление получаемой гетерогенной системы. С распределением наполнителя в объеме полимера, крутящий момент начинает возрастать и с течением времени (через 90 секунд) выходит на постоянную величину. Это свидетельствует о том, что к этому времени полностью произошло распределение наполнителя в полипропилене.

Качество распределения наполнителей в полипропилене изучалось под оптическим микроскопом. Исследования показали, что распределение наполнителей равномерно по всему объему полимера, крупных агломератов не наблюдается.

Известно, что многие наполнители могут существенно уменьшать значения показателя текучести расплава полимеров, что в свою очередь делает невозможным или существенно усложняет их переработку традиционными методами (например, экструзией).

Исследования показали, что присутствие наполнителей уменьшает показатель текучести расплава полипропилена (табл. 1). Наблюдаемое понижение ПТР полимера объясняется тем, что твердая частица наполнителя не деформируется вместе со слоями окружающей жидкости, препятствуя течению жидкости и повышает ее вязкость. Кроме того, возможны столкновения частиц при течении и затраты энергии на их взаимное трение, что также повышает вязкость системы. Повышают сопротивление течению и адсорбированные на наполнителе макромолекулы. Понятно, что с увеличением концентрации наполнителей, влияние этих факторов увеличивается, и показатель текучести расплава полипропилена еще больше снижается. Однако полученные значения допускают переработку данных композиций методом экструзии [5].

Следующим этапом работы было исследование электретных свойств полипропилена и его композиций с оксидом меди, нитритом натрия, оксидом цинка, диоксидом титана или сульфатом аммония. В работах [3,5] экспериментально было показано, что наилучшими электретными свойствами обладают полимерные системы с 4 % -ным

содержанием дисперсных наполнителей. Поэтому изучались и сравнивались композиции с 2 % и 4 % -ным наполнением. Начальное значение электретной разности потенциалов полипропилена составляет 1,7 кВ. В течение 20 суток хранения электретов на основе полипропилена, $U_{ЭРП}$ уменьшается до 0,8 кВ и стабилизируется на этом значении, что можно наблюдать на графике временного спада $U_{ЭРП}$ композиционных короноэлектретов (рис. 1). Значение электретных свойств для всех полипропиленовых композиций с содержанием 4 % наполнителя были выше и сравнение спада $U_{ЭРП}$ осуществлялось по ним.

Таблица 1 - Значения показателя текучести расплава полипропилена и его композиций с различными наполнителями

Композиция	ПТР, г/10мин
ПП 1315М чистый	11,0
ПП 1315М + 2% CuO	10,6
ПП 1315М + 4% CuO	9,8
ПП 1315М + 2% NaNO ₂	10,7
ПП 1315М + 4% NaNO ₂	9,9
ПП 1315М + 2% ZnO	10,4
ПП 1315М + 4% ZnO	9,7
ПП 1315М + 2% TiO ₂	10,6
ПП 1315М + 4% TiO ₂	10,0
ПП 1315М + 2% (NH ₄)SO ₄	10,4
ПП 1315М + 4% (NH ₄)SO ₄	9,5

Характер спада электретных свойств изучаемых систем похож друг на друга вне зависимости от вида наполнителя, следовательно, можно говорить о том, что химическая природа наполнителей в улучшении электретных свойств незначительна по сравнению со вкладом их структурных параметров и объемного содержания. Незначительную разницу в электретных свойствах исследуемых систем можно объяснить тем, что чем больше содержание наполнителя (в работе наполнитель вводился в массовых частях) и меньше размер его частиц, тем выше электретные свойства композиций, что и наблюдается на рисунке 1.

Присутствие наполнителя улучшает проявление в полипропилене электретного эффекта что можно проследить на графике зависимости электретных свойств композиций от содержания оксида меди, нитрида натрия, оксида цинка, оксида титана и сульфата аммония (рис. 2, табл. 2).

Видно, что присутствие наполнителей улучшает проявление в полипропилене электретного эффекта. При увеличении количества наполнителя до 4% электретные характеристики полипропиленовых композиций повышаются (рис. 2, табл. 2). Значения $U_{ЭРП}$ композиций выше, чем ненаполненного полипропилена. Общий ход зависимости электретных свойств полипропилена от содержания наполнителей характерен для систем полимер – наполнитель [3, 5, 7, 9, 10].

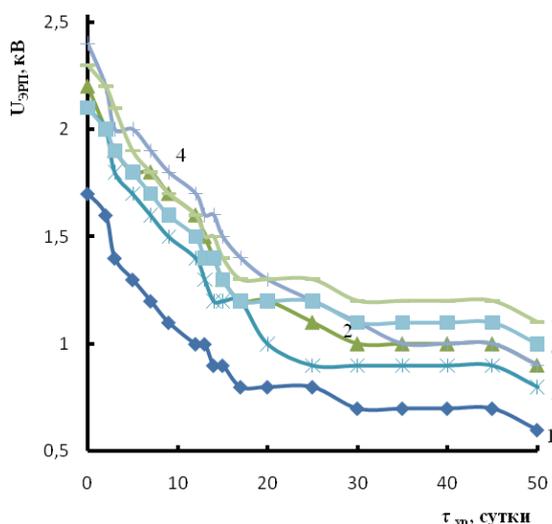


Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов полипропилена марки 1513 М и его композиций от времени хранения: 1 - полипропилен, 2 - полипропилен с 4% оксида меди; 3 - полипропилен с 4% нитрита натрия; 4 - полипропилен с 4% оксида цинка; 5 - полипропилен с 4% диоксида титана; 6 - полипропилен с 4% сульфата аммония

Таблица 2 - Электретные свойства полипропилена и его композиций с различными наполнителями. Срок хранения электретов – 20 суток

Композиции	$V_э$, кВ	E_s , кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м ²
ПП 1315М чистый	0,75	58	0,53
ПП 1315М+2% CuO	0,83	63	0,58
ПП 1315М+4% CuO	1,11	71	0,67
ПП 1315М+2% NaNO ₂	0,85	64	0,59
ПП 1315М+4% NaNO ₂	0,98	68	0,60
ПП 1315М+2% ZnO	0,95	67	0,59
ПП 1315М+4% ZnO	1,15	73	0,69
ПП 1315М+2% TiO ₂	1,13	72	0,68
ПП 1315М+4% TiO ₂	1,21	76	0,70
ПП 1315М+2%(NH ₄)SO ₄	0,99	68	0,61
ПП 1315М+4%(NH ₄)SO ₄	1,13	73	0,68

Наблюдаемые повышенные значения $U_{эрт}$, $V_э$, E и $\sigma_{эф}$ композиций связано с наличием в них 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 [10]. Твердые высокодисперсные наполнители могут служить зародышеобразователями кристаллов. Кроме того, при экструдировании на Brabender возникают большие напряжения сдвига, которые неизбежно

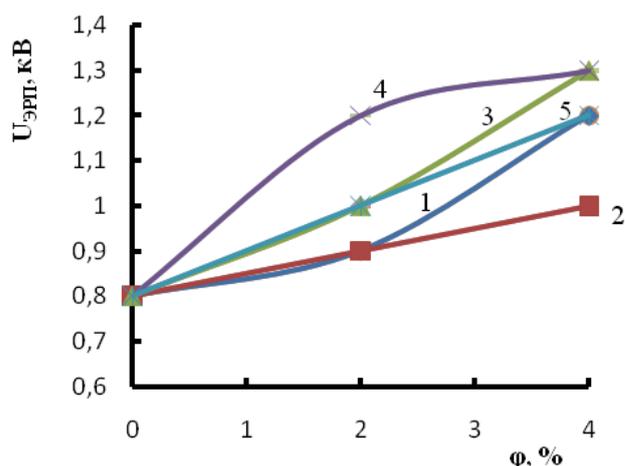


Рис. 2 - Зависимость электретной разности потенциалов полипропилена от содержания 1 - оксида меди, 2 - нитрид натрия, 3 - оксид цинка, 4 - оксид титана, 5 - сульфат аммония

приводят к протеканию механохимических процессов в полимере. При этом макромолекулы разрываются с образованием радикалов, также способных служить энергетическими ловушками носителей зарядов. Логично, что увеличение их числа должно приводить к улучшению электретных характеристик полиэтилена, или причиной их не энергетически выгодных состояний, что - то же будет способствовать захвату заряда.

Улучшение стабильности электретных свойств композиций полипропилена с увеличением содержания наполнителей может быть объяснено увеличением удельного объемного электрического сопротивления и незначительным увеличением удельного поверхностного электрического сопротивления, так как известно, что процесс релаксации гомозаряда определяется электропроводностью материала [11]. Для подтверждения данного объяснения были измерены значения электрических свойств полипропиленовых композиций (табл. 2). Действительно, при введении

Таблица 2 - Зависимость удельного объемного электрического сопротивления и удельного поверхностного электрического сопротивления полипропилена марки 1513М от содержания наполнителей различного рода

Композиция	$\rho_v \cdot 10^{15}$, Ом*м	$\rho_s \cdot 10^{14}$, Ом
ПП 1315М чистый	0,85	2,5
ПП 1315М + 2% CuO	1,2	3,5
ПП 1315М + 4% CuO	1,6	4,5
ПП 1315М + 2% NaNO ₂	1	3,0
ПП 1315М + 4% NaNO ₂	1,4	4,0
ПП 1315М + 2% ZnO	1,3	2,5
ПП 1315М + 4% ZnO	1,6	3,0
ПП 1315М + 2% TiO ₂	1,7	4,0
ПП 1315М + 4% TiO ₂	2,2	5,0
ПП 1315М + 2% (NH ₄)SO ₄	1,6	3,0
ПП 1315М + 4% (NH ₄)SO ₄	2	3,5

в полипропилен наполнителей наблюдается некоторое повышение значения ρ_v и ρ_s композиций связанное с ограничением подвижности макромолекул в присутствии твердого наполнителя. Можно провести некоторую зависимость между значениями удельного объемного электрического сопротивления и значениями $U_{ЭРП}$, полипропиленовых композиций на 50 сутки хранения, где видно что, наибольшей электретной разностью потенциалов обладает композиция с диоксидом титана, который в свою очередь имеет наихудшую электропроводность.

Заключение

Таким образом, в данной работе было исследовано влияние дисперсных наполнителей – оксида меди, нитрита натрия, оксида цинка, диоксида титана и сульфата аммония на реологические, электретные и электрические свойства полипропилена. Установлено, что добавление наполнителей изменяет показания ПТР получаемых полипропиленовых композиций, но представляется возможным их переработка методом экструзии. Это способствует появлению возможности получения стабильных электретов непосредственно при изготовлении пленочных и листовых изделий. С увеличением количества наполнителя в объеме полимера, стабильность и величина электретных свойств возрастают, что связано с увеличением значений электрического объемного и поверхностного сопротивления.

Литература

1. Сесслер Г. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
2. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты / Г.А. Лушейкин. – М.: Химия, 1984. – 320 с.

3. Галиханов М.Ф. Полимерные короноэлектреты: традиционные и новые технологии и области применения / М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 4. – С. 45 – 57.
4. Пинчук Л. С. Электретные материалы в машиностроении / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде. – Гомель: Инфотрибо, 1998. – 288 с.
5. Бортников В. Г. Производство изделий из пластических масс. Учебное пособие для вузов в трёх томах. Том 2. Технология переработки пластических масс / В. Г. Бортников. – Казань: Издательство «Дом печати», 2002. – 399 с.
6. Галиханов М.Ф. Электретные свойства смесей полипропилена и полистирола / М.Ф. Галиханов, Т.А. Лучихина, М.А. Миловидова, Р.Я. Дебердеев // Материаловедение. – 2007. – № 11. – С. 34 – 39.
7. Галиханов М.Ф. Электретные свойства композиций полипропилена с крахмалом/ М.Ф. Галиханов, А.К. Загруднинова, М.Н. Астраханцева, Р.Я. Дебердеев, А.А. Муслимова // Материаловедение. – 2010. – № 1. – С. 60–63.
8. Фомичева Е.Е. Релаксационные процессы в композитных пленках полипропилена / Е.Е. Фомичева, Д.Э. Темнов, М.Ф. Галиханов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 223–230.
9. Hamidov E.M. The investigation of morphology and conformation changes of the thin polymeric film, filled by the thin-dispersion ferroelectric particles/ E.M. Hamidov, M.K. Kerimov, A.M. Magerramov, N.N. Gadzjjeva // Fizika. – 2004. – № 3. – С. 211–215.
10. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров.- Киев: Наукова думка, 1972.- 196 с.
11. Борисова М.Э., Койков С.Н., Парнбок В.А., Фомин В.А. Связь стабильности полимерных электретов с величиной удельной электропроводности // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – т.17(Б). – №6. – С. 488-492.

© И. А. Каримов – асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, ilnyr.1987@mail.ru;
 М. Ф. Галиханов – проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ;
 mgalikhanov@yandex.ru.