

И. А. Каримов, М. Ф. Галиханов

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ЭКСТРУЗИОННЫХ ЛИСТОВ

*Ключевые слова: полиэтилен, эрукамид, короноэлектрет, фторуглерод.*

*Исследованы электретные свойства полиэтилена с совместным введением концентратов добавок, улучшающих перерабатываемость и концентратов наполнителей. Установлено, что электретные свойства композиций, содержащих наполнитель и процессинговые добавки, обладают высокими электретными свойствами, сравнимыми с электретами на основе композиций, полученных без применения добавок, улучшающих их перерабатываемость.*

*Keywords: polyethylene, erucamide, corona electrets, fluorocarbon.*

*Electret properties of polyethylene with process aid and filler masterbatches were studied. Compositions with process aids and fillers were shown to have high electret state stability that can be compared to compositions without process aids.*

### Введение

В последнее 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

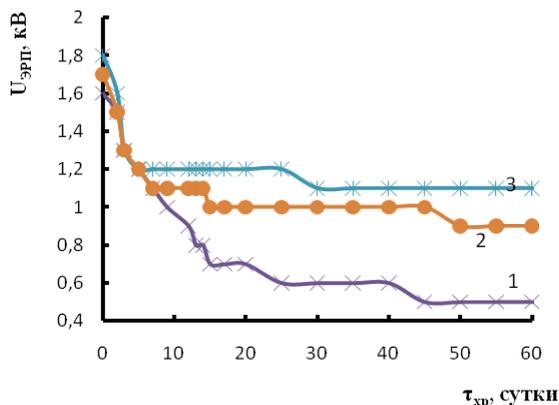
осуществляли в коронном разряде с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см<sup>2</sup> в виде квадрата. Расстояние между пластиной и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием 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  $U_{ЭРП}$  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  $\rho_v$  и удельного поверхностного  $\rho_s$  электрического сопротивления образцов проводили в соответствии с ГОСТ 6433.2 – 71, с помощью измерительной ячейки на тераомметре E6-13.

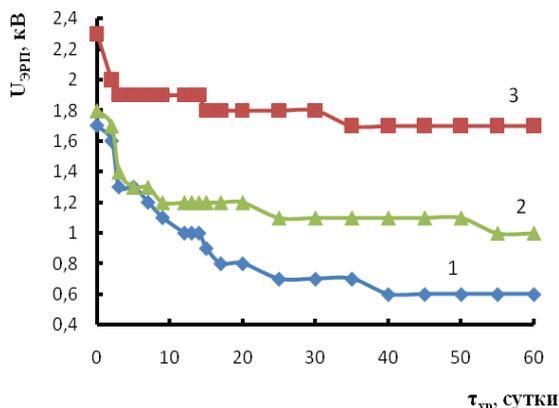
### Результаты и их обсуждение

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  $U_{ЭРП}$  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 Sabc 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 коронозлектретов. Наличие второго участка обусловлено высвобождением носителей зарядов из глубоких ловушек и определяет стабильность коронозлектрета. 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 Sabc 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 Sabc 118NJ + 0,35% эрукамида + 10,5% диоксида титана	5,0	0,66
ПЭ марки Sabc 118NJ	9,5	3,39
ПЭ марки 15813-020 + 0,1% фторуглерода + 7,5% сажи	8,9	0,49
ПЭ марки Sabc 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	$V_z$ , кВ	$E$ , кВ/м	$\sigma_{эф}$ , мкКл/м <sup>2</sup>	$U_{эрт}$ , кВ
ПЭ марки sabc-100	0,35	28	0,22	0,6
ПЭ марки sabc-100 + 0,1% фторуглерода + 7,5% сажи	0,90	62	0,45	1,1
ПЭ марки sabc-100 + 0,35% эрукамида + 7,5% сажи	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  $U_{эрт}$ ,  $V_z$ ,  $E$  и  $\sigma_{эф}$  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 Grabender 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 композиции 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, удается получить системы с хорошими электретными свойствами, сравнимыми с композициями полимеров без процессинговых добавок. Наилучшими электретными свойствами обладает композиция полиэтилена марки Sabc 118NJ с 7,5 мас. % сажи и 0,35 мас. % эрукамида.

## Литература

1. *Галиханов М. Ф.* Коноэлектреты на основе полиэтиленовых композиционных материалов. // *Материаловедение.* – 2008. - №7. – С. 15-28.
2. *Вертячих И.М.* Влияние наполнителей на величину электретного заряда полимерных материалов / И.М. Вертячих, Л.С. Пинчук, Е.А. Цветкова // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* – 1987. – Т. 29. – № 6. – С. 460–463.
3. *Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я.* Полимерные короноэлектреты: традиционные и новые технологии и области применения // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2010. – № 4. – С. 45–57.
4. *Каримов И. А., Галиханов М.Ф.* Изучение комплекса свойств короноэлектретов на основе композиций полиэтилена и аэросила // *Вестник Казан. техн. ун-та.* – 2012.- № 9. – С. 127-130.
5. *Гороховатский Ю.А., Тазенков Б.А., Анискина Л.Б., Чистякова О.В., Галиханов М.Ф., Гороховатский И.Ю., Бурда В.В.* О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO<sub>2</sub> // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.* - 2009. - № 95. - С. 63-77.
6. *Галиханов М. Ф., Каримов И. А.* Влияние добавок на электретные свойства полиэтиленовых экструзионных листов. // *Пластические массы.* – Москва. – 2014. – № 12.
7. *Луцкейкин Г.А.* Полимерные электреты. – М.: Химия, 1984. – 320 с.
8. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. – М. «Химия». – 1977. – 304с.
9. *Барамбойм Н. К.* Механохимия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия. – 1987. – 384с.