

УДК 678.55+678-19

**НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГО – 1,3 - ДИГИДРОКСИФЕНИЛЕНОМ****Н.А.Алекперов, Э.Т.Асланова, Л.Х.Хамедова, Н.Б.Арзуманова***Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана  
e-mail: ipoma@science.az*

*Модификация полиэтилена низкой плотности небольшими (до 5%) добавками олиго-1,3-дигидроксифенилена в условиях экструзии практически не меняет степень кристалличности полиэтилена. Из-за ограниченной совместимости модификатора последний распределяется в аморфных и межфазных областях полиэтилена. Диэлектрические показатели полученных композиций находятся на уровне хорошего диэлектрика с некоторым повышением диэлектрических потерь. Электростатические показатели композиций существенно выше, чем у исходного полиэтилена. Приобретенные при обработке полимера коронным разрядом поверхностные заряды отличаются большим временем жизни.*

**Ключевые слова:** полиэтилен низкой плотности, модификация, олиго-1,3-дигидроксифенилен

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) содержит в цепи макромолекул незначительное количество полярных групп, являющихся, в основном продуктами термоокислительных процессов, сопутствующих высокотемпературной переработке полимера экструзией, прессованием в виде расплава и т.д. [1]. Вследствие этого ПЭНП как диэлектрик характеризуется малой величиной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь и значительным объемным и поверхностным сопротивлением. Однако в настоящее время наибольшее распространение получили композиции смесей полимеров и физико-химическая модификация индивидуальных полимеров олигомерными модификаторами, взятыми в количестве нескольких процентов от основного полимера [2]. К тому же при использовании ПЭНП в качестве конструкционного диэлектрика, в него вводятся добавки различной химической природы, повышающие эксплуатационные показатели материала. Среди подобных добавок большое место занимают

соединения, содержащие ароматические и другие полиеновые фрагменты [3].

Известно, что подобные соединения олигомерного и полимерного характера с развитой системой полисопряжения обладают парамагнитными, полупроводниковыми свойствами и наличием делокализованных по цепи сопряжения, весьма подвижных электронов [4]. В этой связи исследование влияния подобной модификации ПЭНП олигомерами различных многоатомных фенолов, содержащих в своей структуре ароматические и полисопряженные фрагменты, на некоторые электрофизические свойства модифицированной ПЭНП представляется интересным с теоретической и прикладной точек зрения.

Настоящая работа посвящена результатам изучения некоторых физико-химических и электрических свойств композиций ПЭНП /олиго-1,3-дигидроксифенилен (ОДФ) различного состава, полученных физико-химической модификацией смеси в условиях экструзии.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

ОДФ был синтезирован окислительной поликонденсацией 1,3-бензолдиола в массе 30%-ным водным

раствором  $H_2O_2$  при  $373 \pm 5$  К [5] и имел  $\overline{M}_n = 560 \div 690$ ,  $\overline{M}_w = 890 \div 1190$ .

Физико-химическую модификацию ПЭНП олигомером 1,3-дигидрокси-фенилена проводили в одношнековом лабораторном экструдере в расплаве ПЭНП в условиях высокого давления и действия больших сдвиговых напряжений. Смесь загружалась в экструдер в виде гранул ПЭНП и тонкоизмельченного порошка олигомера, предварительно подвергнутых тщательному механическому перемешиванию. Смесь с заданным содержанием олигомера подвергалась рециркуляции в экструдере до получения однородной смеси. Время пребывания каждой композиции в экструдере в среднем 17-20 мин. Композиции различного состава в каждой серии получали методом разбавления. Готовая смесь гранулировалась и после кондиционирования при комнатной температуре из гранул прессовались листы нужной толщины (0.5±2 мм) на гидравлическом прессе при температуре 439-443 К и давлении 10-14 МПа.

Образцы для проведения электрических измерений вырубались из отформованных

листов в соответствии с требованиями соответствующих стандартов. Диэлектрические измерения проводили на круглых образцах толщиной 0.5 мм с притертыми и припрессованными электродами из алюминиевой фольги (с охранным электродом). Емкостные измерения на частоте 1 кГц проводили цифровым мостом Е8-4, а объемное и поверхностное сопротивление – тераомметром Е6-13А. Погрешность измерений ± 10% [6].

Электростатические свойства полученных композиций изучали путем обработки поверхности образца (диск диаметром 50-60 мм и толщиной 0.5 мм) коронным разрядом между образцом и коронирующими игольчатыми электродами, находящимися под напряжением 2.5-3 кV отрицательной полярности. Напряженность электрического поля на поверхности образца измеряли на установке с вибрирующим электродом методом компенсации, описанным в [7]. Установка для термостимулированной деполяризации подробно описана там же.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное определение плотности и удельного объема, сравнение их с рассчитанными по аддитивной схеме величинами и рассчитанная по ним степень кристалличности полиэтиленовой матрицы (табл.1) свидетельствуют о том, что в изученных композициях, по крайней мере, до 5% содержания в них ОДГФ, степень кристалличности ПЭНП практически не меняется, оставаясь неизменной (47-50%) в пределах ошибки эксперимента. По-видимому, это связано с тем, что модификатор, не затрагивая кристаллическую фазу, распределяется в аморфных и межфазных областях ПЭНП. Ограниченная совместимость ПЭНП с ОДГФ (до 1%) ведет к тому, что выше этой концентрации ОДГФ выделяется в самостоятельную фазу. Несмотря на это, расслоение системы и

выделение модификатора в дисперсное состояние не может привести к формированию новой непрерывной фазы из-за ограниченности концентрации ОДГФ до 5%. Поэтому наличие в полиэтиленовой матрице ОДГФ, обладающем определенной проводимостью [8], вряд ли существенно повлияет на диэлектрические свойства ПЭНП-матрицы. В любом случае из-за наличия в ОДГФ развитой системы полисопряжения с делокализованными  $\pi$ -электронами можно ожидать определенного вклада ОДГФ на величину диэлектрических потерь в композиции.

Данные по некоторым физико-химическим и диэлектрическим свойствам композиций ПЭНП /ОДГФ различного состава приведены в табл.1.

Табл. 1. Некоторые физико-химические и диэлектрические характеристики смесей ПЭНП/ОДГФ

| Содержание ОДГФ, масс. % | $V, \text{см}^3/\text{г}$ | $\lambda_k^d, \%$ | $\epsilon$ | $\text{tg}\delta \cdot 10^4$ | $\rho_V \cdot 10^{-12}, \text{Ом} \cdot \text{см}$ | $\rho_S \cdot 10^{-11}, \text{Ом}$ |
|--------------------------|---------------------------|-------------------|------------|------------------------------|--|------------------------------------|
| 0                        | 1.092                     | 49                | 2,3        | 10                           | 1400   | 2500                               |
| 0.03125                  | 1.0916                    | 48                | 2.4        | 29                           | 110  | 65                                 |
| 0.0625                   | 1.0911                    | 48                | 2.4        | 21                           | 289  | 61                                 |
| 0.125                    | 1.0906                    | 48                | 2.4        | 20                           | 43   | 73                                 |
| 0.25                     | 1.0889                    | 49                | 2.4        | 22                           | 70   | 114                                |
| 0.5                      | 1.0886                    | 49                | 2.4        | 21                           | 640  | 489.8                              |
| 1                        | 1.087                     | 48                | 2.4        | 25                           | 28   | 47                                 |
| 2                        | 1.085                     | 48                | 2.5        | 33                           | 37   | 97                                 |
| 3                        | 1.0827                    | 47                | 2.4        | 29                           | 110  | 65                                 |
| 4                        | 1.077                     | 47                | 2.4        | 21                           | 289  | 61                                 |

где  $V$  – удельный объем,  $\lambda_k^d$  – степень кристалличности

Как видно из приведенных в табл. 1 экспериментальных данных, величина диэлектрической проницаемости, как и ожидалось, при увеличении доли модификатора остается низкой, близко к таковой исходного ПЭНП.

Тангенс угла диэлектрических потерь при этом вначале меняется скачком, увеличиваясь в три раза, и далее монотонно повышается, достигая 6-кратного увеличения при содержании ОДГФ в композиции 5%. Композиции с очень малым содержанием модификатора (до 1%) находятся в ограниченной области совместимости ПЭНП и ОДГФ, где можно ожидать образования истинного раствора между компонентами смеси. Это может привести к некоторому увеличению подвижности отдельных участков макромолекул. Дальнейшее увеличение содержания ОДГФ в композиции и соответственно выделение модификатора в самостоятельную фазу с образованием ассоциатов молекул олигомера, приводит к дальнейшему повышению диэлектрических потерь, как результат аддитивного вклада в этот процесс молекул олигомера с весьма подвижными  $\pi$ -электронами полисопряженной системы.

Что касается величины объемного и поверхностного сопротивления, то проведенные измерения и расчеты показывают,

что хотя при введении ОДГФ в ПЭНП электрическое сопротивление последнего несколько снижается, однако остается в пределах хорошего диэлектрика. Наблюдаемый всплеск сопротивления при 0.5 мас.% ОДГФ в композиции трудно объяснить. В первом приближении можно предположить, что это связано с начальной стадией процесса расслоения с переходом системы из кондекасионного в коагуляционную структуру.

Касаясь электростатических свойств изученных композиций, необходимо отметить, что ПЭНП, как и все полимерные диэлектрики, обладает определенной электризуемостью, в том числе и при обработке поверхности полимера коронным разрядом. Однако приобретенные заряды достаточно быстро, в течение получаса, релаксируют практически до полного исчезновения поверхностных зарядов. С другой стороны, олигомеры и полимеры с развитой системой сопряжения двойных связей характеризуются положительным сродством к электрону, могут существенно повлиять на электростатические свойства композиций.

Данные по максимальной величине начального потенциала на поверхности образца после обработки коронным разрядом и кинетике спада заряда для композиций различного состава приведены в таблице 2.

Табл. 2. Электростатические характеристики смесей ПЭНП/ОДГФ

| Содержание<br>ОДГФ, масс. % | V <sub>0</sub> , Вольт      |      |      |      |      |
|-----------------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
|                             | Продолжительность, в сутках |      |      |      |      |
|                             | 0                           | 1    | 101  | 112  | 131  |
| 0.03125                     | 750                         | 650  | 400  | 400  | 400  |
| 0.0625                      | 1200                        | 900  | 450  | 450  | 400  |
| 0.125                       | 400                         | 300  | 230  | 230  | 230  |
| 0.25                        | 600                         | 600  | 400  | 390  | 390  |
| 0.5                         | 150-200                     | 200  | 200  | 200  | 200  |
| 1                           | 500                         | 300  | 230  | 230  | 230  |
| 2                           | 400                         | 400  | 390  | 390  | 390  |
| 3                           | 1000                        | 1000 | 900  | 900  | 900  |
| 4                           | 1600                        | 1500 | 1280 | 1200 | 1200 |
| 5                           | 1000                        | 1000 | 750  | 700  | 700  |

Как видно из данных таблицы 2, модифицированные ОДГФ композиции на основе ПЭНП обладают повышенной электризуемостью и временной стабильностью этого состояния, а отдельные представители из изученных смесей имеют очень высокие величины остаточного заряда.

Наиболее ярко это выражено для композиций из смеси ПЭНП с 3-4.5% содержанием ОДГФ. Видимо при более высоком содержании ОДГФ электризуемость композиций ухудшилась бы из-за увеличивающегося вклада ОДГФ, обладающего определенной проводимостью, что привело бы к интенсивной релаксации инжектированных зарядов. Четко выраженная зависимость потенциала поверхности от содержания ОДГФ, особенно на участке 1-4%, однозначно говорит в пользу того, что стабилизация инжектированных зарядов происходит при непосредственном участии молекул ОДГФ, т.е. именно они являются одним из активных участников ловушек инжектированных в поверхность образца носителей отрицательных зарядов.

Для получения предварительной информации о характере ловушек зарядов и интенсивности релаксации зарядов при различных температурах были сняты

спектры ТСД для смеси ПЭНП с 2÷4% ОДГФ. Как оказалось, при повышении температуры образца в области положительных температур наблюдается лишь один пик с максимумом при температуре 377 К. Фактически максимальная скорость релаксации зарядов наблюдается при температуре плавления полимера-матрицы, т.е. в области интенсификации сегментальной подвижности макромолекул ПЭНП [9].

Таким образом, по полученным данным можно заключить, что ОДГФ, обладая чрезвычайно ограниченной совместимостью с ПЭНП, распределяется в последнем в аморфных и межфазных областях ПЭНП, практически не меняя степень кристалличности полимера-матрицы. При этом диэлектрические показатели меняясь, все же находятся на уровне хорошего диэлектрика. Однако электростатические свойства полученных композиций существенно выше, чем у исходного ПЭНП. Это объясняется своеобразием электрофизических свойств полисопряженных олигомеров, каковым является ОДГФ, в частности, выраженное положительное сродство к электрону. Причем, приобретенные поверхностные заряды отличаются большим временем жизни.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сирота Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия. 1974. 173 с.
2. Полимерные смеси. / Под ред. Пола Д. и Ньюмена С. М.: Мир. 1981. Т.1,2. 550 с.

3. Химикаты для полимерных материалов / Под ред. проф. Горбунова Б.Н. М.: Химия. 1984. 320 с.
4. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э. и др. //Химия полисопряженных систем. М.: Химия. 1972. С. 271.
5. Mamedov B.A., Aslanova E.T., Alekperov N.A. // Iranian Polymer Journal. 2005. V.14. № 5. P.401-410.
6. Электрические свойства полимеров. /Под ред. Сажина Б.И. Л.:Химия.1977.192 с.
7. Лушейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия. 1988. 191 с.
8. Дулов А.А., Гуров А.А., Лиогонький Б.И. и др. // ВМС. 1970. А. Т. 12. № 1. С.74-80
9. Shut N.İ., Bartenev C.M. // Acta Polimerica. 1989. 40. № 8. С.529-532.

**OLİQO-1,3-DİHİDROKSİFENİLEN İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ AŞAĞI  
SIXLIQLI POLİETİLENİNİN BƏZİ FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ ELEKTROSTATİK  
XASSƏLƏRİ**

*N.Ə.Ələkbərov, E.T.Aslanova, L.X.Xamedova, N.B.Arzumanova*

*Aşağı sıxlıq polietileninin az miqdarda (5%-ə qədər) oliqo-1,3-dihidroksifenilenlə ekstruziya şəraitində modifikasiyası polietilenin kristallaşma dərəcəsini praktiki olaraq dəyişmir. Məhdud uyuşma qabiliyyətinə görə modifikator polietilenin amorf və fazalar arası sahələrində paylanır. Alınmış kompozisiyaların dielektrik göstəriciləri dielektrik itkilərinin bir qədər yüksəlməsi ilə yaxşı dielektrik səviyyəsindədir. Kompozisiyaların elektrostatik göstəriciləri ilkin polietilenin göstəricilərindən yüksəkdir. Polimerin tacvari elektrik boşalması ilə emalı zamanı əldə olunmuş səthi yüklər uzun yaşama müddəti ilə fərqlənirlər.*

**SOME PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTROSTATIC PROPERTIES OF  
LOW-DENSITY POLYETHYLENE MODIFIED BY OLIGO-1, 3-  
DIHYDROXYPHENYLENE**

*N.A.Alekperov, E.T.Aslanova, L.X.Xamedova, N.B.Arzumanova*

*Modification of low-density polyethylene with small additions (up to 5%) of oligo-1,3-dihydroxyphenylene under extrusion conditions practically do not change crystallinity of polyethylene. Because of limited compatibility, modifier is distributed in amorphous and interphase areas of polyethylene. Dielectric indices of derived compositions are at the level of good dielectric with some rise in dielectric loss. Electrostatic indices of compositions are substantially higher that of original polyethylene. Surface changes produced by processing of polymer with corona discharge are distinguished for longer lifetime.*