

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИИ НА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$

*\*Бакинский государственный университет,*

*ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Республика Азербайджан, [mamed-r43@rambler.ru](mailto:mamed-r43@rambler.ru)*

*\*\*Институт физики НАН Азербайджана,*

*пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан*

Полимеры и композиты на их основе, используемые в космических аппаратах, в атомных реакторах в качестве электроизоляционных материалов, в датчиках, преобразователях энергии как электроактивные элементы, подвергаются различным видам воздействия. Известно, что полимеры и композиции на их основе обладают электретными свойствами с объемно-зарядовой поляризацией после приложения внешнего постоянного электрического поля при относительно высокой температуре. Ранее нами установлено, что электротермополяризация меняет зарядовое состояние полимеров и композитов, а это приводит к изменению их прочностных свойств [1–3]. Также известно, что полимерные композиции обладают электретными свойствами после электротермополяризации. При эксплуатации устройства элементы из полимерных композиций, обладающих электретными свойствами, подвергаются длительному внешнему воздействию. Используемые композиции при этом могут влиять на их структуры и электретные свойства.

Известно, что электрические заряды в процессе электротермополяризации накапливаются на границе раздела фаз и в неоднородностях. Накопление заряда на границе раздела фаз меняет межфазные взаимодействия, а это может привести к изменению диэлектрических и прочностных свойств композиции. Релаксация накопленного заряда в композитах может происходить за счет внешних и внутренних факторов. Она может протекать самопроизвольно и бесконтрольно при эксплуатации и хранении изделий.

Отсутствие единого мнения о влиянии заряда, накопленного в процессе поляризации, на свойства (диэлектрические, прочностные и др.) и структуры вызывает повышенный интерес к изучению влияния на эти свойства процесса поляризации, которые в свою очередь создают электретное состояние композиции.

В данной работе излагаются результаты исследования влияния электротермополяризации на структуры и свойства (электретные, прочностные) композиции на основе полиэтилена и низкомолекулярного красителя  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Концентрация  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  варьировалась от 0 до 2% (об.). Введение добавок создает в полиэтилене новые ловушки для электрического заряда, а это может способствовать увеличению поверхностной плотности заряда и времени жизни.

Композиция полиэтилен (ПЭ) +  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  получена из раствора ПЭ путем смешивания раствора ПЭ и  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  с последующим удалением растворителя. Получение композита осуществляется методом горячего прессования при температуре плавления полимера и давлении 15 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры.

Образцы были поляризованы методом электротермополяризации [1].

Полимерные композиции подвергли электротермополяризации при температурном интервале  $T_{\text{п}} = 353\text{--}373\text{K}$  и интенсивности электрического поля  $E = (3\text{--}10) \cdot 10^6$  В/м в течение 1 ч с последующим охлаждением под действием электрического поля до комнатной температуры.

Поверхностная плотность электретных зарядов  $Q_{\text{эл}}$  в зависимости от времени хранения изучена индукционным методом [4].

Прочностные характеристики композиции определялись при температуре 293K согласно [5].

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь измерялись с помощью автоматического моста Е8-4 на частоте 1 кГц. ИК-спектроскопией оценивалось развитие окислительно-деструктивных процессов в полимерах при введении  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Исследование проводилось на инфракрасном спектрофотометре Specord M-8 в области частот  $700\text{--}1700$   $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 1 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения  $t_{\text{xp}}$  композиций ПЭ +  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  при различных содержаниях красителя  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  в ПЭ. Из рисунка видно, что с увеличением содержания  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  в ПЭ поверхностная плотность электретных зарядов и время хранения, измеренные индукционным методом, достигают максимального значения при увеличении объемного содержания  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ .

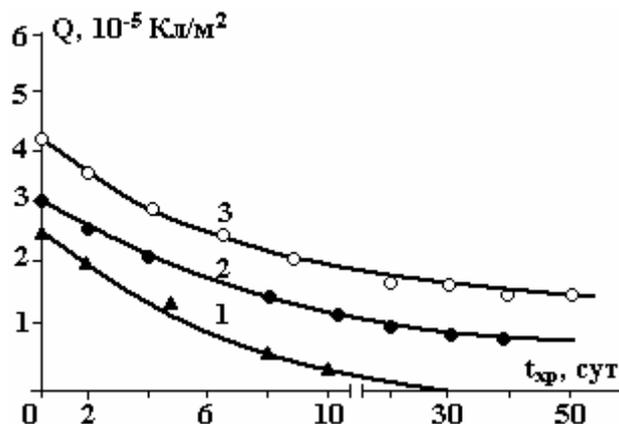


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения композиции ПЭ+ $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . 1 – ПЭ; 2 – ПЭ+0,5% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ ; 3 – ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$

Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения полимерных композиций ПЭ + 1%  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , подвергнутых электротермополяризации при различных  $E_{\text{п}}$  и  $T_{\text{п}} = 353\text{K}$ , приведена на рис. 2. Показано, что поверхностная плотность электретных зарядов и время хранения зависят от условий поляризации, то есть  $Q$  от  $t_{\text{xp}}$  получают свои максимальные значения при  $E_{\text{п}} = 8 \cdot 10^6$  В/м. Из рисунка видно, что с увеличением напряженности поля поляризации до  $E_{\text{п}} = 7 \cdot 10^6$  В/м улучшаются поляризационные процессы в композиции, а после  $E_{\text{п}} > 8 \cdot 10^6$  В/м, по видимому, увеличиваются концентрации объемных зарядов, которые приводят к ухудшению электретных свойств.

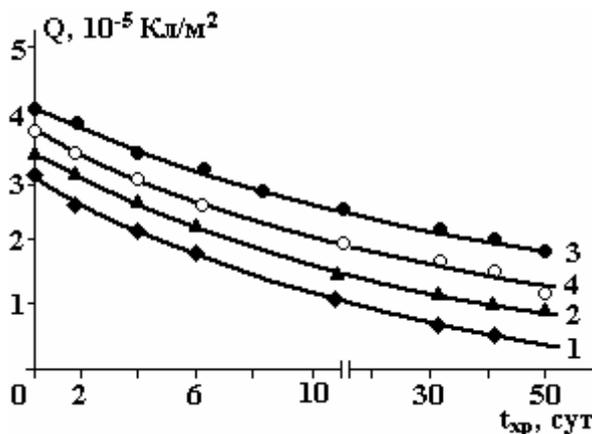


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов  $Q$  от времени хранения композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , электротермополяризации при различных  $E_{\text{п}}$  при температуре  $T_{\text{п}}=353\text{K}$ .  $E_{\text{п}}, 10^6$  В/м: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 10

На рис. 3 приведена зависимость электрической  $E_{\text{пр}}$  и механической  $\sigma$  прочности композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_{\text{п}} = 353$  К, от напряженности поля поляризации. Из рисунка видно, что с увеличением напряженности электрического поля поляризации  $E_{\text{п}}$  электрическая и механическая прочности исследуемых образцов увеличиваются, достигают максимума при  $E_{\text{п}} = 7 \cdot 10^6$  В/м, а затем происходит уменьшение значений  $\sigma$  и  $E_{\text{пр}}$ . По нашему мнению, изменение прочностных свойств указанных композиций с ростом  $E_{\text{п}}$  электротермополяризации до  $E_{\text{п}} = 7 \cdot 10^6$  В/м связано с упорядочением структуры межфазной прочности под действием поляризационных зарядов, накопленных в процессе поляризации. Дальнейшее уменьшение  $E_{\text{п}}$  и  $\sigma$  от  $E_{\text{п}}$ , по нашему мнению, свя-

зано с рассеиванием зарядов в объеме композиции, которое приводит к увеличению электропроводности. При увеличении электропроводности уменьшается электрическая прочность композиции.

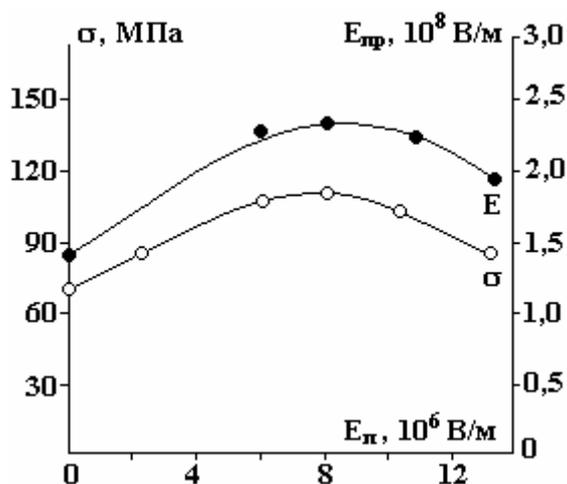


Рис. 3. Зависимость электрической и механической прочности композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_n=353\text{К}$ , от напряженности поля поляризации

На рис. 4 приведены зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  и логарифма удельного сопротивления  $\lg \rho_v$  композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  от напряженности электрического поля, под действием которого осуществлялась поляризация. Из рис.3 и 4 видно, что наблюдается корреляция между закономерностями прочностных свойств с  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $\lg \rho_v$ . Такой характер зависимости  $E_{\text{пр}}$ ,  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  и  $\lg \rho_v$  от напряженности электротермополяризации объясняется изменением надмолекулярной структуры полимерной матрицы и толщины межфазного слоя компонентов композиции.

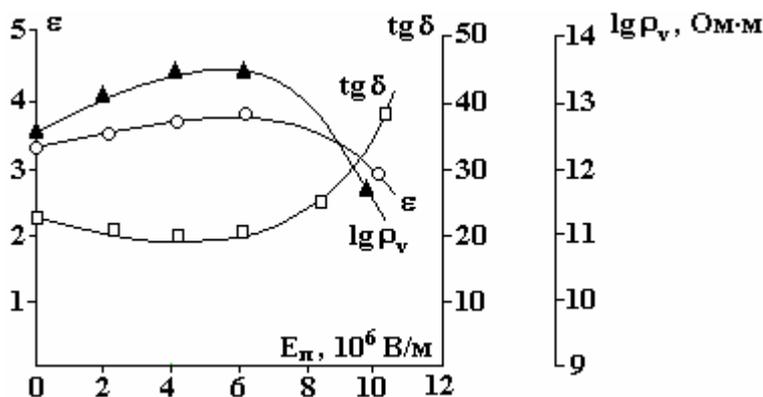


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрической потери и логарифма удельного сопротивления композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_n=353\text{К}$ , от напряженности поля поляризации

На рис. 5 представлены ИК-спектры образцов композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , неполяризованного и поляризованного при  $E_{\pi} = 7 \cdot 10^6 \text{ В/м}$ ,  $T_n = 353\text{К}$  в течение 1 час. ИК-спектры показывают, что происходит изменение в спектре поглощения, особенно в области длины волн  $850, 720 \text{ см}^{-1}$ . Установлено, что наблюдается увеличение полос в зависимости от напряженности поля поляризации при  $720$  и  $731 \text{ см}^{-1}$ , то есть происходит активация колебания  $\gamma_2(\text{CH}_2)$ , особенно при  $720 \text{ см}^{-1}$ .

В работе [6] для определения степени кристалличности использовали дублет полос в области  $720-731 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение при  $720 \text{ см}^{-1}$  относится как к аморфной, так и к кристаллической области. Отношение величин интегрального поглощения обоих компонентов дублета характеризует степень кристалличности полимера.

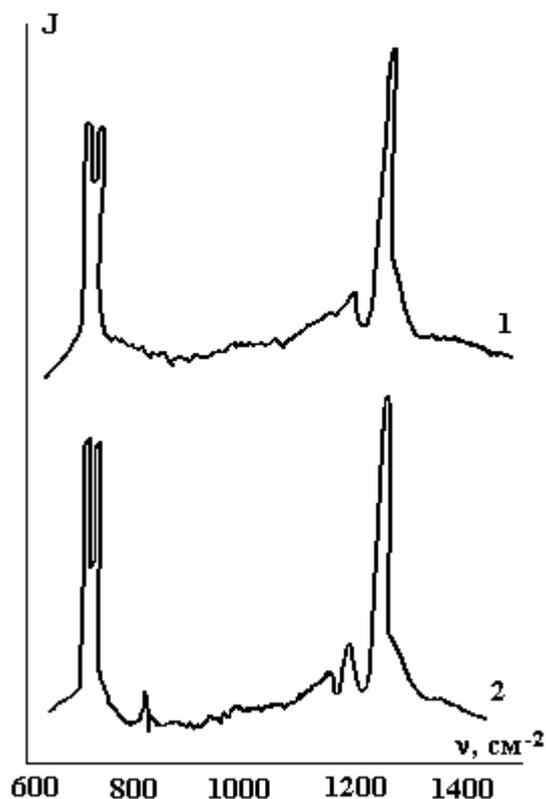


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – ПЭ, 2 – композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$

На рис. 6 представлены зависимости степени кристалличности от напряженности поля и поляризации для ПЭ и ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Из рисунка видно, что степень кристалличности в зависимости от напряженности поля увеличивается до  $5 \cdot 10^6$  В/м, а затем наблюдается уменьшение. Для композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  степень кристалличности в зависимости от напряженности поля поляризации увеличивается до  $7 \cdot 10^6$  В/м, а затем наблюдается насыщение. Различие влияния напряженности поля поляризации на ИК-спектры и степени кристалличности для чистого ПЭ и ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  показывает, что низкомолекулярная добавка  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  приводит к изменению структуры полимерной матрицы, которая изменяет электретные свойства композиции на основе ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ .

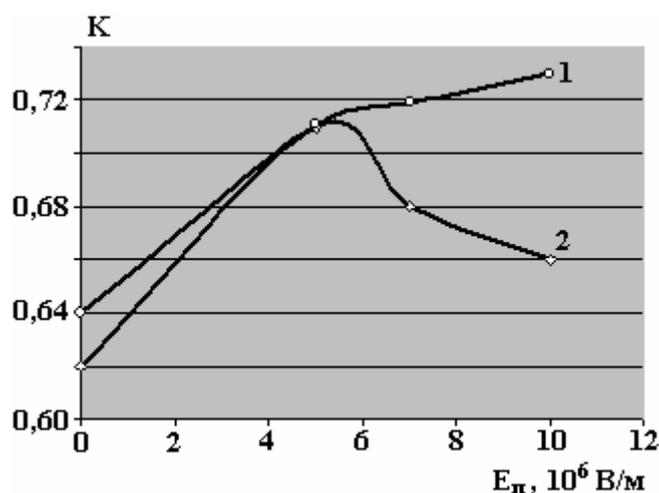


Рис. 6. Зависимости степени кристалличности композиции ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , поляризованной при температуре  $T_n=353\text{K}$ , от напряженности поля и поляризации для: 1 – ПЭ+1% об.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ ; 2 – ПЭ

Таким образом, из вышеуказанных экспериментальных результатов следует, что добавка  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  изменяет структуры полиэтилена, в результате чего изменяются электретные свойства и

наблюдается корреляция прочностных свойств с изменениями степени кристалличности полиэтилена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мустафаев З.Э. Влияние электротермополяризации на прочностные свойства композиции на основе полимер-пьезоэлектрик // Новые технологии. 21-й век. 2001. № 6. С. 26–29.
2. Рамазанов М.А., Абасов С.А., Бедирханова С.Ш., Мустафаев З.Э. Влияние зарядового состояния на прочностные свойства композиции на основе полипропилена и полиэтилена // Пластические массы. 2004. № 2. С. 22–24.
3. Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Абасов С.А., Гасанов А.М. Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезо-керамик // Электронная обработка материалов. 2005. № 4. С. 57–61.
4. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М., 1984.
5. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.
6. Деханы И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.

*Поступила 24.12.07*

#### Summary

The influence electrothermopolarization on structure and properties (electret, strength) of a composition on the basis of polythene and low-molecular dye  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Was investigated it is experimentally established, that additive  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  changes structure of polythene, as a result electret properties of a composition changes. Correlation strength properties with changes of degree crystallinity of polythene is observed.

---