Структура и электрофизические свойства композиционных материалов на основе гудрона и полиэтилена высокого давления

Structure and electrophysical properties of composite materials based on vacuum residue and low density polyethylene

М.Ю. ДОЛОМАТОВ^{1,2}, А.М. ПЕТРОВ¹, Р.З. БАХТИЗИН¹, О.Л. РЫЖИКОВ¹

M.YU. DOLOMATOV^{1,2}, A.M. PETROV¹, R.Z. BAKHTIZIN¹, O.L. RYZHIKOV¹

¹ Башкирский Государственный Университет (Россия, Уфа)

² Уфимский Государственный Нефтяной Технический Университет (Россия, Уфа)

¹ Bashkir State University (Russia, Ufa), ² Ufa State Petroleum Technical University (Russia, Ufa)

petrovnanochemistry@gmail.com

Изучена структура и удельная электропроводность композиционных материалов на основе нефтяных дисперсных систем и полиэтилена высокого давления. Показано, что изменения свойств композитов соответствуют изменению степени структурной неоднородности.

Ключевые слова: структура, композиционные материалы, удельная электропроводность, энергия активации электропроводности, атомно-силовая микроскопия, компенсационный эффект электропроводности

The structure and specific electrical conductivity of composite materials based on vacuum residue and low density polyethylene has been studied. It is shown that changes in the properties of composites correspond to changes in the degree of structural heterogeneity.

Keywords: structure, composite materials, activation energy of conductivity, atomic force microscopy, compensation effect of conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-3-5

Введение

На сегодняшний день композиты на основе концентратов высокомолекулярных соединений нефти (ВМСН) и полиолефинов широко применяются в качестве электроизоляционных покрытий [1]. Введение в состав концентратов ВМСН (например гудронов, асфальтов) и полиолефинов способствует модификации и улучшению их физико-химических и эксплуатационных свойств [2–7]. Известно, что подобные композиционные материалы представляют собой микрогетерогенные системы, структура которых определяет физические свойства [4–6].

Изменение свойств таких систем имеет релаксационную природу и связано с перестройкой надмолекулярной структуры [4–6].

Варьируя тип и концентрацию полимера, можно получать композиционные материалы с заданным комплексом физико-механических свойств [3, 6].

По данным работ [2–7] можно констатировать, что при добавке полимера свыше 2–3% масс. в нефтеполимерных системах происходит скачкообразное изменение динамической вязкости, температуры размягчения (стеклования), а также относительной плотности и удельного объема.

В работе [3] обнаружено существование трех состояний композиционного материала в зависимости от концентрации полимера: «полимер в гудроне», «переходная область» и «гудрон в полимере». Области «полимер в гудроне» и «гудрон в полимере» отличаются друг от друга преобладающими свойствами основного компонента. Промежуточная область характеризуется неизменностью свойств в зависимости от концентрации полимера.

Одной из проблем, препятствующих направленному получению композитов с заданными электрофизическими свойствами, является отсутствие четких представлений о связи морфологии и свойств композиционных материалов.

Цель работы

Целью данной работы является исследование электрофизических свойств композиционных материалов на основе гудрона и полиэтилена высокого давления и их зависимости от надмолекулярной структуры полимерного наполнителя.

Объекты и методы

В качестве объектов исследования были выбраны полученные в лаборатории композиционные материалы на основе гудрона западносибирских нефтей и полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Релаксационные характеристики изучали модифицированным методом КиШ (ГОСТ 11506).

Физико-химические свойства гудрона приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства гудрона.

Показатели	Значение
Плотность, кг/м ³ при 20°C	1012
Среднечисловая молекулярная масса, а.е.м.	814
Температура размягчения по КиШ, °C	33
Пенетрация при 25°C, мм	–
Дуктильность при 25°C, см	–
Элементный состав, % масс.	
С	85,65
Н	10,62
S	2,80
N	0,58
O	0,35
Групповой состав, % масс.	
парафины и нафтенy	11,8
сумма ароматических	59,9
сумма смол	24,5
асфальтены	3,8

Свойства ПЭВД приведены в таблице 2.

Электрические измерения осуществлялись по следующей методике. Образцы помещались в цилиндрическую термостатированную ячейку, выполненную из фторопласта, с двумя плоскими металлическими электродами в дне и крышке ячейки.

Измерения осуществлялись с помощью специально разработанного программно-аппаратного комплекса для определения удельной электропроводности высокоомных материалов на базе платформы NI ELVIS II.

Таблица 2. Характеристики ПЭВД.

Показатели	Значения
Предел текучести при растяжении, Па (кгс/см ²), не менее	93·10 ⁵
Прочность при разрыве, Па (кгс/см ²), не менее	122·10 ⁵
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	550
Плотность, кг/м ³	918±0,0015
Средневязкостная молекулярная масса (по данным вискозиметрии в растворе ксилола при $T = 125^{\circ}\text{C}$), г/моль	45000
Интервал температур плавления, $^{\circ}\text{C}$	107–120
Прочность при растяжении, МПа/м ²	22–32
Твердость по Бринеллю, МПа/м ²	0,45–0,58
Теплостойкость по Мартенсу, $^{\circ}\text{C}$	120–128
Электрическая прочность, МВ/м	45–60

Рис. 1. Топографические изображения структуры композиционного материала с концентрацией ПЭВД 5,0 (а) и 10,0 (б) % масс.

Регистрацию температурных зависимостей измеряемых электрофизических свойств образцов проводили в интервале температур 25–165 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 5 $^{\circ}\text{C}$. После нагрева образца до температуры измерения он выдерживался при этой температуре в течение часа, и только после этого производилось измерение. Это было сделано для того, чтобы исключить инерционные эффекты.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии осуществлялись на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Integra Aura. Образцы композиционного материала равномерно наносили на полированное вольфрамовое стекло толщиной 0,5 мм. Исследования проводились на воздухе в полуконтактном режиме с использованием кремниевого зонда с закругленным радиусом 10 нм. Размеры сканируемой области 20×20 мкм; частота сканирования 0,6 Гц. Такая разрешающая способность позволила четко обнаружить изменения структуры композиционного материала с увеличением концентрации вводимого полиэтилена [3].

Результаты эксперимента

Приготовление композиционного материала выполнялось следующим образом: навеска гудрона помещается в автоклав емкостью 1 литр, обогреваемый через рубашку высококипящим теплоносителем до температуры 160 $^{\circ}\text{C}$; в расплав гудрона при интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляется требуемое количество гранулированного ПЭВД. Известно, что полученный в результате растворения ПЭВД в гудроне композиционный материал характеризуется гелеобразной дисперсной структурой.

Результаты (рис. 1, а) свидетельствуют о формировании объемной сверхрешетки из глобул ПЭВД при концентрации до 5% масс.

При этом разброс диаметров глобул находится в пределах от 50 до 500 нм. На рисунке 1, б показана структура образца композиционного материала с концентрацией ПЭВД 10% масс. В этом образце образуются укрупненные полимерные глобулы диаметром 50 нм – 2 мкм, что указывает на усиление процесса агрегации глобул ПЭВД с ростом его концентрации и инверсию фаз с увеличением концентрации ПЭВД.

Рис. 2. Зависимость температуры размягчения композиционного материала от содержания полиэтилена.

Изучены зависимости удельной электропроводности и температуры размягчения (стеклования) материала от концентрации ПЭВД. На графике зависимости температуры размягчения композиционного материала от концентрации ПЭВД (рис. 2) наблюдаются характерные области «ПЭВД в гудроне» (I), «Переходная область» (II) и «Гудрон в ПЭВД» (III). В области I проявляются электропроводящие свойства исходного гудрона, а область III характеризуется ярко выраженными диэлектрическими свойствами ПЭВД.

Наличие структурных изменений материала при концентрации ПЭВД, равной 5% масс., подтверждается также наличием характерного скачка диэлектрической проницаемости (рис. 3).

Диэлектрическая проницаемость

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости композиционного материала от концентрации полиэтилена.

На рисунке 4 представлена зависимость удельной электропроводности композиционного материала с различным содержанием ПЭВД от температуры. Электропроводность исходного гудрона при нормальных условиях составляет $\approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. При нагреве до 165 $^{\circ}\text{C}$ электропроводность гудрона возрастает до $\approx 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. При добавлении в гудрон ПЭВД до 5% масс. электропроводность получаемого композита при нормальных условиях снижается до $\approx 5 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Однако при увеличении содержания ПЭВД в составе композита значительно увеличивается интенсивность температурного роста электропроводности. Так, при температуре 165 $^{\circ}\text{C}$ электропроводность композита с содержанием ПЭВД 5% масс. достигает $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности композиционного материала от температуры.

Из рисунка 4 следует, что температурные зависимости электропроводности подчиняются уравнению аррениусовского типа вне зависимости от морфологии образцов:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/2RT} \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспонента электропроводности, E – энергия активации электропроводности, кДж/моль, T – температура, K , R – универсальная газовая постоянная.

Результаты анализа зависимостей в соответствии с уравнением (1) приведены в таблице 3.

На рисунке 5 представлена зависимость энергии активации электропроводности от температуры размягчения полученных композиционных материалов. Энергия активации электропроводности увеличивается с возрастанием температуры размягчения. Это означает, что с ростом температуры размягчения движение зарядов в объеме композиционного материала затрудняется.

Рис. 5. Зависимость энергии активации электропроводности композиционного материала от температуры размягчения.

Рис. 6. Линейный компенсационный эффект электропроводности композиционного материала.

В результате обработки данных температурной зависимости электропроводности для композиционных материалов выявлен линейный характер компенсационного эффекта электропроводности (рис. 6).

Таблица 3. Параметры композиционного материала в зависимости от концентрации ПЭВД.

Содержание полиэтилена в композиционном материале	Температура размягчения по КиШ, °C	Логарифм предэкспоненты электропроводности	Энергия активации E_a , кДж/моль
0,00	33,00	14,271	51,548
0,50	36,00	4,942	71,928
1,00	40,00	5,030	76,923
1,50	42,00	12,349	94,925
2,00	43,00	12,728	96,571
2,50	45,00	14,324	100,235
3,00	47,00	13,871	98,482
3,50	55,00	15,084	101,523
4,00	61,00	14,686	100,102
4,50	71,00	17,313	108,454
5,00	80,00	17,781	109,667

Линейный компенсационный эффект электропроводности свидетельствует об однотипном прыжковом активационном механизме электропроводности во всем диапазоне соотношений гудрон/ПЭВД независимо от морфологии композита.

Закключение

Таким образом, методом АСМ установлено, что в композиционных материалах на основе гудрона и ПЭВД наблюдается структурная неоднородность, степень которой увеличивается с ростом концентрации ПЭВД. На графике зависимости температуры размягчения композиционного материала от концентрации ПЭВД наблюдаются характерные области «ПЭВД в гудроне» при концентрациях от 0 до 5% масс., «Переходная область» от 5 до 20% масс. и «Гудрон в ПЭВД» от 20% масс. и выше.

Активационный прыжковый механизм электропроводности композита сохраняется во всех диапазонах концентраций независимо от морфологии материала. Вследствие увеличения неоднородности структуры композита с ростом концентрации ПЭВД увеличивается энергия активации электропроводности.

Литература

- Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие / В.Д.Галдина. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.
- Dolomatov M.Yu. The dynamic viscosity compensation effect in petroleum-polymer systems / M. Yu. Dolomatov, S. V. Dezortsev // International polymer science and technology, 2014. – V. 41, № 5. – p. 13–16.
- Dolomatov M.Yu. Reological and microstructural features of phase transitions in composite polymer materials based on tar and polyethylene / M. Yu. Dolomatov, S. V. Dezortsev, I.E. Nigmatullina, et al // Journal of engineering physics and thermophysics, 2014. – V. 87, № 2. – p. 289–294.
- Дезорцев С.В. Кинетические фазовые переходы 2-го рода в нефтеполимерных системах / С.В. Дезорцев, М.Ю. Долوماتов, И.Е. Нигматуллина // Башкирский химический журнал, 2012. – Т.19, №1. – С. 91–96.
- Дезорцев С.В. Термодинамика вязкотекучего состояния в нефтеполимерной системе «нефтяной гудрон-изотактический полипропилен» / С. В. Дезорцев, А. Ф. Ахметов, Э. Г. Теляшев // Башкирский химический журнал, 2015. – Т.22, №1. – С. 76–83.
- Дезорцев С.В. Фазовые переходы, реологические и прочностные характеристики нефтеполимерных систем / С. В. Дезорцев, М. Ю. Долوماتов, С. Л. Ларионов, Э. Д. Курбанова // Башкирский химический журнал, 2010. – Т.17, №3. – С. 202–205.
- Долوماتов М.Ю. Термодинамика вязкотекучего состояния в нефтеполимерных системах / М. Ю. Долوماتов, С. В. Дезорцев // Башкирский химический журнал, 2010. – Т.17, №3. – С. 67–71.