

Диэлектрическая проницаемость и плотность полимерных композитов на основе синтетического изопренового каучука и полиэтилена, содержащих наночастицы сажи и алюминия

З.Х. ГАЙТУКИЕВА, А.С. АХРИЕВ, Б.И. КУНИЖЕВ, Р.Б. ТХАКАХОВ

Ингушский государственный университет, г. Магас
Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик
zareta.amatxanova@mail.ru

В работе использовали комплекс современных методов исследования макроскопических свойств и электронной микроскопии для изучения структуры и морфологии надмолекулярных образований композита. Разработаны модели и представлены возможные физические механизмы, приводящие к экстремальным изменениям ϵ' и ρ_v в области малых концентраций наночастиц.

Ключевые слова: синтетический изопреновый каучук, полиэтилен, диэлектрическая проницаемость, плотность.

Dielectric constant and density of polymer composites
based on synthetic isoprene rubber of polyethylene containing carbon black and aluminum nanoparticles.

A complex of modern methods for studying microscopic properties and electron microscopy was used to study the structure and morphology of supramolecular composites. The models are developed and possible physical mechanisms leading to extreme changes of ϵ' and ρ_v are presented in the region of small concentrations of nanoparticles.

Keywords: synthetic isoprene rubber, polyethylene, dielectric constant, density.

Поведение диэлектрической проницаемости для микросистем обычно рассматривается согласно эффекта максвелл-вагнеровской поляризации. В [1] дано приближенное решение распространённой и важной практической задачи диэлектрика с включениями электропроводящих примесей, при этом добавки должны иметь известные величины проводимостей и диэлектрических проницаемостей. Однако, для практических целей интересен случай, когда в полимерной системе имеются металлические или им подобные проводящие включения, для которых величина эффективной диэлектрической проницаемости не известна.

На наш взгляд, важным фактором является и то, что при появлении в наших объектах исследования ассоциатов или фрактальных образований, существенное влияние на формирование их электрических параметров могут оказать контактное сопротивление между ассоциатами и наночастицами. В работе [2] предпринята попытка аналитического определения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для полимерных композитов, содержащих металлические включения методом контактных групп, где под группами подразумеваются группы проводящих примесей, которые вводятся в диэлектрическую высокоомную матрицу, в нашем случае – в композит.

$$\epsilon = \epsilon_1 \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum_{a=1}^s C_a \alpha_a}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_{a=1}^s C_a \alpha_a} \quad (1)$$

где ϵ_1 – действительная часть диэлектрической проницаемости композита на основе каучука и полиэтилена, C_a – объемная концентрация a – компонента, α_a – эффективная поляризуемость a – компонента.

Если считать, что дисперсные частицы являются однородными эллипсоидами с диэлектрической проницаемостью ϵ_a и удельным объемом V_a , то

$$\alpha_a = \frac{3}{4\pi} V_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_0}{2\epsilon_0 - \epsilon_a} \quad (2)$$

В работе [3] методом контактных групп (уравнения (1) и (2)) рассчитывались значения ϵ' для системы парафин + алюминий и парафин + железо. Основной размер частиц

проводящих примесей железа " r " – $6 \cdot 10^{-6}$ м; алюминия " r " – 10^{-5} м. Получено удовлетворительное согласие между расчетной и экспериментальной кривыми $\epsilon' = \epsilon'(C)$ для системы "парафин + Al", а для системы "парафин + Fe" получены кривые, не имеющие ничего общего с экспериментальной зависимостью диэлектрической проницаемости ϵ' от концентрации частиц железа. Авторы [3] объясняют подобную ситуацию, с возможностью образования проводящих цепей внутри фрактала в исследуемом композите. Известно, что порошковый алюминий, состоящий из микронных размеров частиц имеет приповерхностный слой из Al_2O_3 , который является хорошим изолятором, с диэлектрической проницаемостью $\epsilon' = 10$ и удельным объемным сопротивлением $\rho_v = 1,5 \cdot 10^9$ Ом·м.

Эта окисная пленка препятствует образованию проводящих цепей, к снижению проводимости систем. В противоположность алюминию, железо способно образовывать проводящие цепи и резко снижать проводимость систем.

Используя метод контактных групп по уравнениям (1) и (2), основываясь на значениях электрофизических параметров проводящих включений – частиц Al микронных размеров, приведенных в [3] нами были приведены расчеты зависимости действительной части диэлектрической проницаемости композита $\epsilon' = \epsilon'(C)$ от концентрации наночастиц Al. Они представлены на рис. 2 (кривая 3). Отсюда видно, что экспериментально обнаруженный минимум на зависимости $\epsilon' = \epsilon'(C)$ при малых концентрациях ($C = 0,73$ масс. %) на расчетной кривой отсутствует. Для исследуемого композита, содержащего наночастицы Al концентрацией 1,99 масс. % и более наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями ϵ' . Существенное расхождение результатов расчета ϵ' методом контактных групп с экспериментальными данными в области малых добавок наночастиц Al в композит по-видимому можно связать: во-первых с тем, что наши электропроводящие добавки частиц Al имеют наноразмеры порядка 20–30 нм (см. рис.1); во-вторых: уравнения (1) и (2) построены для частиц микронного размера, имеющих эллипсоидную форму, а наночастицы Al таковыми не являются; в-третьих: при выводе уравнений (1) и (2) предполагалось, что концентрация проводящего компо-

нента (частиц Al) пропорциональна проводимости композита. Для наших проводящих добавок наночастиц Al, такое предположение вряд ли верно и трудно проверить.

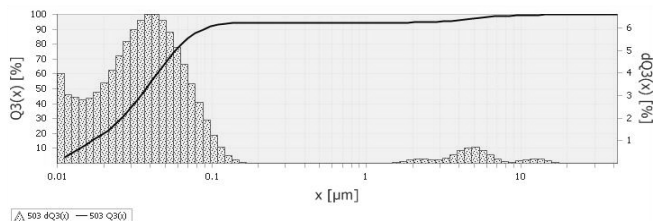


Рис. 1. Распределение наночастиц алюминия по размерам.

Для исследуемого композита, содержащего проводящие добавки сажи в различных концентрациях, не удалось получить значения ϵ' методом контактных групп, соизмеримых с экспериментальными данными (рис. 2 кривая 1).

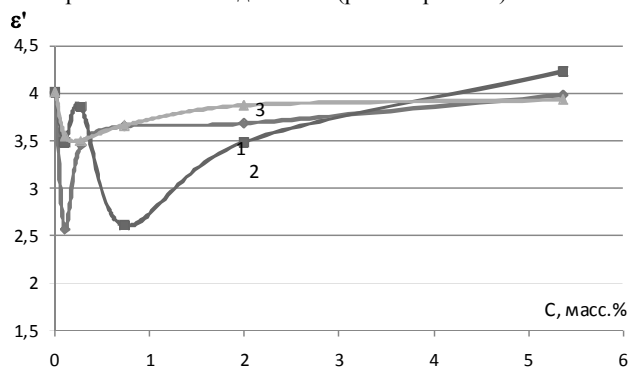


Рис. 2. Концентрационные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости: 1 – 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП + сажа; 2 – 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП + Al; 3 – расчетная кривая, по методу контактных групп для композита 80% СКИ-3 + 2.

$RV \cdot 10^{10}$ при комнатной температуре

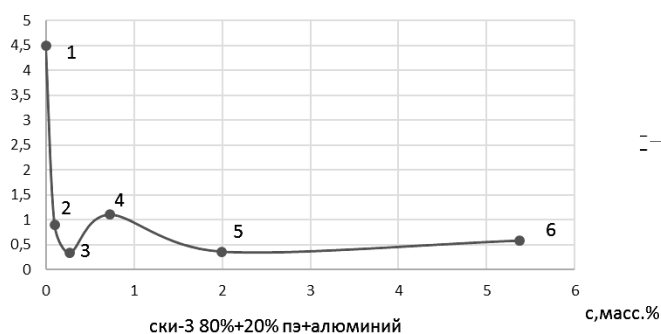


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельного сопротивления для композита 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП + Al. 0% ПЭНП + Al.

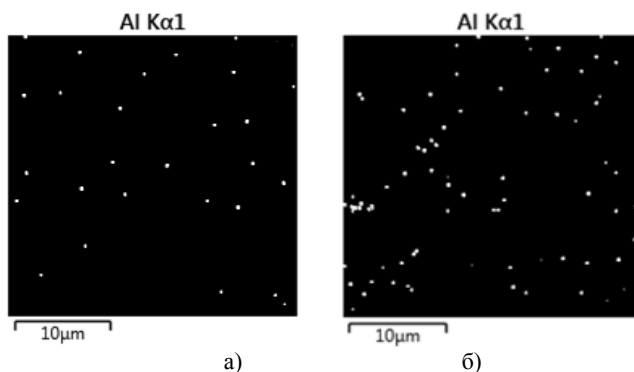


Рис. 4. Распределение алюминия по поверхности СКИ-3, содержащего: а) 0,1 масс. %; б) 5,37 масс. % частиц наполнителя.

Далее на рисунке 5 представлены наши экспериментальные зависимости плотности (ρ) композита 80 масс% СКИ-3

+ 20 % масс % ПЭНП от концентрации наночастиц сажи и алюминия.

Отсюда, видно, что экстремум на кривых $\rho' = \rho(C)$ как и для кривых $\epsilon' = \epsilon'(C)$, $\rho_v = \rho_v(C)$, наблюдаются в области малых добавок наночастиц Al и сажи.

Основываясь на экспериментальных данных, представленных на рисунках 4 и 5 для композита 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП содержащего наночастицы Al, ход кривых $\epsilon' = \epsilon'(C)$, $\rho_v = \rho_v(C)$, представленных на рисунках 2 и 3 соответственно, по-видимому можно связать с разрыхлением (аморфизацией) структуры данного композита с содержанием от 0,1% до 0,73% наночастиц Al, что подтверждается уменьшением плотности композита при таких концентрациях наночастиц Al (рис. 5) и равномерным их распределением в объеме (рис. 4). При таких условиях процесс ориентационный поляризации в композите облегчается, величина ϵ' падает на 1,5 единицы, значения ρ_v падают на порядок, электрическая проводимость улучшается.

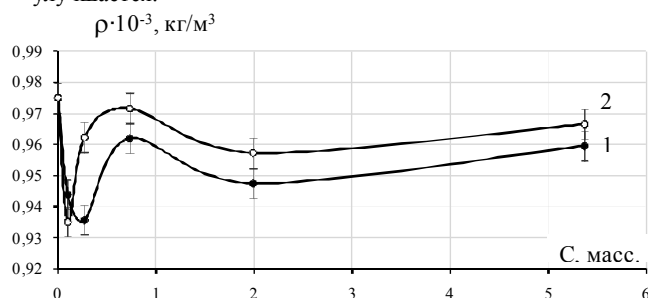


Рис. 5. Зависимость плотности (ρ) от концентрации: 1 – сажа и 2 – алюминия в смеси 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП.

Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц Al в композите приводит к их перераспределению на границах морфологических образований в композите: зависимость $\rho' = \rho'(C)$, $\epsilon' = \epsilon'(C)$ выходят практически на плато, а зависимости $\rho_v = \rho_v(C)$ насыщаются.

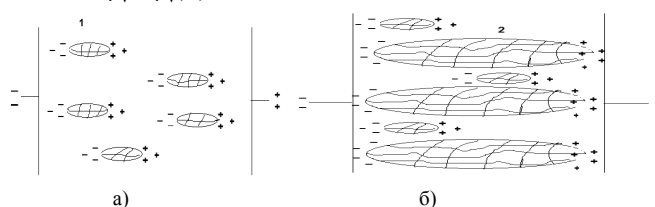


Рис. 6. Предположительное схематическое строение фрактальных проводящих образований в композите 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП + сажа. Порог перколяции не наступил, содержит только включения вида 1. б) Порог перколяции наступил, появляются включения вида (2), но и остаются включения вида (1).

Таким образом, наличие наночастиц Al в исследуемом композите выше 2,0 масс.% не оказывает существенного влияния на формирование макроскопических физических свойств и структуры данного композита.

На рисунках 6 а и б представлено предположенное нами строение фрактальных проводящих структур в композите 80% СКИ-3 + 20% ПЭНП + сажа.

Представленное на рисунке 5 схематическое строение – это образец исследуемого композита-диэлектрика, который содержит фрактальные кластеры-проводящие включения наночастиц сажи.

Известно, что при введении понятия диэлектрической проницаемости оговаривается понятие изотропности вещества [11] и возможные малые отклонения. Однако при рассмотрении композитов, особенно содержащих проводящие включения, условия изотропности существенно нарушается. По сути дела в композите мы имеем ярко выраженные анизо-

тропные свойства в проводимости, теплопроводности и других макроскопических свойств. Причем, учесть эту анизотропию, как например, в кристаллах невозможно, из-за хаотического расположения фрактальных структур, которые могут образовывать различные фазы.

Ход кривой зависимости $\rho_v = \rho_v(C)$ для композита содержащего наночастицы сажи концентрации 0,1% масс % (1), 0,27 масс% (2) и 0,73% масс % (2) можно объяснить реализацией гипотетической схемы расположения фрактальных кластеров в композите, представленной на рисунке 6 (а). Порог перколяции еще не наступил, в композите низкая проводимость. При приложении внешнего поля, ориентация полярных молекул диэлектрика изменяется по отношению к первоначальной, но такие смещения в композите малы. Такие рассуждения подтверждаются возрастанием значения величины ρ_v на 1,0–2,0 порядка в области – малых добавок наночастиц сажи и наибольшими значениями фактора диэлектрических потерь.

При увеличении содержания наночастиц сажи в композите более 2 масс%, реализуется гипотетическая схема, представленная на рис. 6 (б).

Порог перколяции наступил в композите и улучшается проводимость, при этом кроме включения вида 1, появляются включения вида 2, которые замыкают оба электрода. Однако электрическая связь между электродами существенно отличается от идеальной, как в математических моделях перколяции.

Выводы:

Используя комплекс современных методов исследования макроскопических свойств и электронной микроскопии для изучения структуры и морфологии надмолекулярных обра-

зований композита разработаны модели и представлены возможные физические механизмы, приводящие к экстремальным изменениям ϵ' и ρ'_v в области малых концентраций наночастиц.

Литература

1. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров/ Пер с англ. М: Физматлит, 2008, 376с.
2. Сушко М.Я., Крискив С.К.// ЖЭТВ, 2009. Т. 79. Вып.3. с 97-101.
3. Соцков В.А. Экспериментальное исследование проводящих фронтальных фаз на диэлектрическую проницаемость композитов // ЖЭТВ.2013. Т 83 вып.10 с.85-89.
4. Зайкин А.Е., Жаринова Е.А., Бикмуллин Р.С., Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз// Высокомолек. соед. А. 2007 т. 49 № 3 с. 499-509.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир 1979.
6. Manas-Zloczower I., Nir A., Tadmor Z. /Depressive mixing in rubber and plastics.// Rubber Chem. Tech. 1984 V. 57. № 3. P. 583-619.
7. Qi Li, Feke D.L., Manas-Zloczower I. Influence of aggregate structure and matrix infiltration on the dispersion behavior of carbon black agglomerates. Rubber.Chem.Technol., 1995, v.68, N.5, p.836-841.
8. Функциональные наполнители для пластмасс. / Под ред. М. Ксантоса. Пер. с англ. Кулезнева В.Н. - СПб: Научные основы и технологии, 2010 - 462 с.
9. Hong, C.M., Kim, J., Jana, S.C., 2003. The effects of shear-induced migration of conductive fillers on conductivity of injection molded articles. SPE ANTEC, 61, 1625-1629.
10. Смирнов Б.М. Физика фронтальных кластеров. М:Наука, 1991. 136с.
11. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982 с.58.

УДК 678

Особенности текучести расплавов РЕ-РТ-полиэтилена, наполненного базальтовыми и стеклянными волокнами

Ю.Ю. ЯКОВЛЕВ¹, Р.Ш. ХАСЯНОВ², А.А. ГАЛИГУЗОВ¹, А.П. МАЛАХОВ¹, С.В. МИНЧУК³

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва, Россия

² Завод полимерных изделий и материалов "ГАММА-ПЛАСТ", Москва, Россия

³ АО "НПО "СПЛАВ", Тула, Россия

Проведено исследование реологических свойств исходного и наполненного базальтовыми и стеклянными волокнами (PERT-полиэтилена). Исследование было проведено на основании профилей и изотерм вязкости расплавов исходного и наполненного полимера. Отмечено различное поведение полимеров в вязко-текучем состоянии в зависимости от используемого наполнителя. Сформулированы рекомендации, которые необходимо учитывать при отработке технологических процессов производства наполненных композиций и литья изделий под давлением из них на ТПА.

Ключевые слова: РЕ-РТ-полиэтилен, термопласт-автомат (ТПА), наполненные композиции, профиль и изотермы вязкости, смачивание поверхности

Flow characteristics of basalt fiber- and glass fiber-reinforced PE-RT

Study of basalt and glass fiber-reinforced PE-RT flow properties was carried out. PE-RT-polymer reinforced with chopped fiber in amount of 18 wt.% and initial PE-RT were applied for the study. Comparison of viscosity-temperature isotherm and profile of the studied polymer compounds was conducted. It was indicated that compounds show different flow properties depending on used fiber type. Recommendations for injection molding of reinforced PE-RT were represented.

Keywords: PE-RT, injection molding machine (IMM), reinforced compounds, viscosity-temperature-profile and isotherm, surface wetting

В последнее время всё большее распространение в сфере производства пластиковых труб получает сополимер этилена с октенем-1, так называемый PERT-полиэтилен (Polyethylene

of Raised Temperature Resistance), обладающий лучшей морозо-теплостойкостью, чем традиционно используемые полиэтилен и полипропилен [1].