

УДК 541.64:537.8

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2000 г. Т. Ф. Аббасов*, А. О. Оруджев*, Ф. Р. Халафов**,
М. М. Кулиев*, С. Ф. Рашидов*

*Азербайджанский технический университет
370602 Баку, пр. Г. Джавида, 25

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 17.05.1999 г.
Принята в печать 17.01.2000 г.

Исследованы магниторезистивный эффект, антистатические и механические свойства пленок ПЭВД и композиции на его основе. В качестве добавки использовали нефть нафтalanовую. Образцы подвергали воздействию магнитного поля с индукцией $B = 1.5$ Тл и поляризовали отрицательной короной (6×10^3 В) при комнатной температуре. После воздействия магнитного поля, в отличие от исходного ПЭВД, в полученных на его основе композициях скорость уменьшения объемного электрического сопротивления замедляется, что можно связать с уменьшением подвижности носителей заряда и образованием слабополярных микрогетерогенных участков в структуре полимера. Определены электретные характеристики пленок ПЭВД и композиций на его основе. Композиция ПЭВД + 0.1 мас. % нефти нафтalanовой является хорошим антистатическим материалом. Спектры термостимулированной деполяризации, снятые сразу же после поляризации, обнаруживают единственный максимум при 326 К, который с увеличением содержания добавки (>3 мас. %) сдвигается в сторону более высоких температур. Спектры термостимулированной деполяризации композиций ПЭВД + 0.1 мас. % нефти нафтalanовой и ПЭВД + 5.0 мас. % нефти нафтalanовой, обработанные магнитным полем, не изменились. Антистатические свойства полученной композиции объясняются образованием стабильной структуры ПЭВД при оптимальном содержании (0.1 мас. %) добавки, что препятствует процессу накопления зарядов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяется получению новых антистатических полимерных материалов [1, 2]. При этом возрастает количество работ, посвященных исследованию магниторезистивного эффекта (МРЭ) в полимерных диэлектриках и композициях на их основе [3–5]. Доступным способом направленного изменения структуры полимеров, приводящего к эффективной модификации их свойств, является введение в полимер небольших количеств различных веществ перед переработкой или в процессе переработки [6]. Наличие примесей различной природы, а также структурирование и образование слабополярных диполей при введении добавок в аморфно-кристаллические полимеры

обеспечивает возможность воздействия магнитного поля на диэлектрические характеристики, в частности, на резистивные свойства материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исходное сырье ПЭВД марки 15803-20 с $M = 8.45 \times 10^4$ методом механического смешивания вводили добавку нефти нафтalanовой (НТН) в количестве $0.05 \pm 5\%$ (по массе). Формирование пленок из гранул ПЭВД и композиций на его основе осуществляли методом экструзии с раздувом на промышленном оборудовании марки ЛРП45-700М. Затем из пленок вырезали образцы в виде диска диаметром 4 см. Толщина образцов составляла 50 мкм. Перед началом эксперимента образ-

цы тщательно обезжиривали, к ним прессовали Al-электроды и затем охлаждали до комнатной температуры.

Сопротивление двусторонне металлизированных образцов измеряли с помощью тераомметра Е6-13А, а диэлектрическую проницаемость ϵ – с помощью автоматического моста Р-589 на частоте 1 кГц в интервале 293–423 К. Для магниторезистивных измерений использовали электромагнит. Образцы подвергали воздействию постоянного магнитного поля с индукцией 1.5 Тл в течение 600 с при комнатной температуре. Магнитное поле направлено перпендикулярно к поверхности образца. Зарядку образцов со стороны неметаллизированной поверхности осуществляли отрицательной короной при напряжении 6 кВ посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 1 см от поверхности образца. Время зарядки 5 мин. Электретную разность потенциалов определяли сразу же после поляризации компенсационным методом, а поверхностную плотность заряда рассчитывали по формуле

$$\sigma_s = \frac{\epsilon \epsilon_0 U_k}{d},$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость полимера, ϵ_0 – электрическая постоянная, U_k – величина компенсирующего напряжения, d – толщина образца.

Для измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД) испытанных образцов их помещали между двумя электродами в обогреваемую измерительную ячейку. Электроды соединяли с электрометрическим усилителем У5-11, к выходу которого подключали двухкоординатный самописец "Endim 620.02", на котором в координате $X-Y$ записывается изменение тока в зависимости от температуры. Запись термостимулированных токов в диапазоне 293–423 К проводили при линейном росте температуры со скоростью 0.025 град/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе приводятся результаты исследования обнаруженного МРЭ, антистатических и механических свойств ПЭВД и композиций на его основе. На рис. 1а представлены удельное объемное электрическое сопротивление ρ_V и диэлектрическая проницаемость ϵ ПЭВД в зависимости от массового содержания c , добавки НТН до и после воздействия магнитного поля. Из рис. 1а следует, что с увеличением содержания добавки объ-

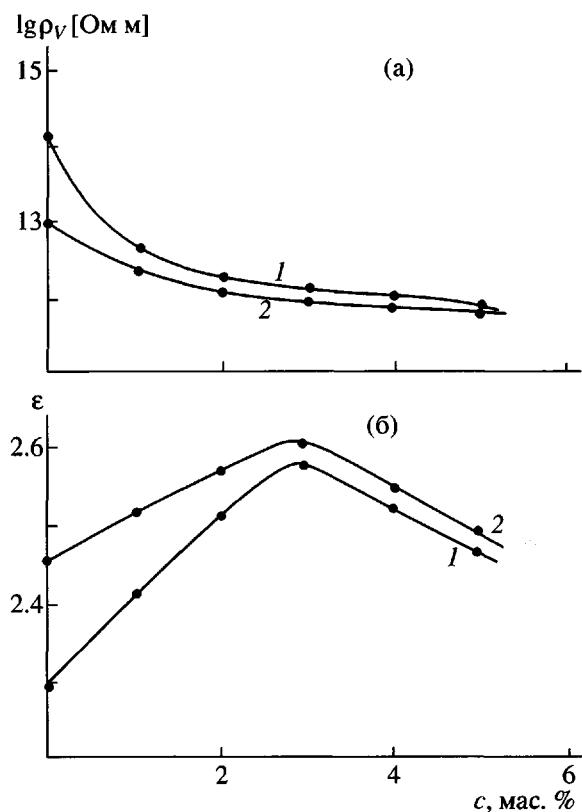


Рис. 1. Зависимости удельного объемного электрического сопротивления (а) и диэлектрической проницаемости (б) пленок ПЭВД от концентрации добавки НТН при $B = 0$ (1) и 1.5 Тл (2).

емное электрическое сопротивление ρ_V композиций монотонно снижается. Вместе с тем, после обработки образцов действием магнитного поля скорость снижения ρ_V значительно замедляется (рис. 1а, кривая 2). Кроме того, с увеличением концентрации добавки (до 5 мас. %) магниторезистивный эффект нивелируется. Наблюдаемые эффекты можно объяснить, если предположить, что, во-первых, наличие добавки уменьшает подвижность носителей заряда, во-вторых, приводит к образованию слабополярных микрогетерогенных участков в структуре ПЭВД, которые способны релаксировать под действием силы Лоренца. На это также указывает возрастание диэлектрической проницаемости ϵ ПЭВД в зависимости от концентрации использованной добавки (рис. 1б). Как правило, аналогичный релаксационный процесс приводит к изменению электрической проводимости под действием магнитного поля. При относительно высоком содержании добавки величина магнитного поля недостаточна

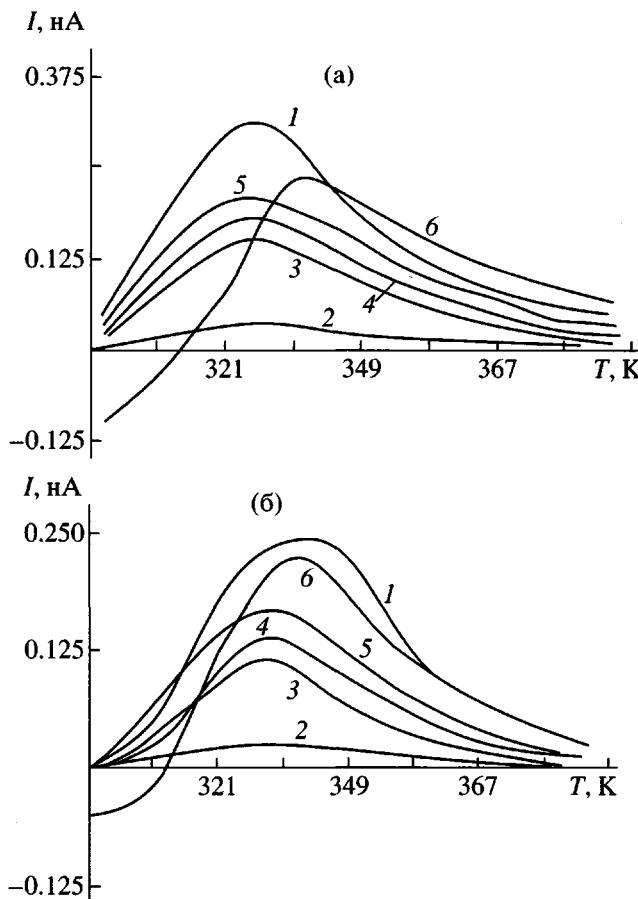


Рис. 2. Термограммы ТСД пленок ПЭВД и композиций на его основе, заряженных отрицательной короной, до (а) и после воздействия магнитного поля (б). 1 – без добавки, 2–6 – с добавкой 0.1 (2), 0.3 (3), 1.5 (4), 3.0 (5) и 5 мас. % НТН (6).

для разориентации указанных слабополярных участков структуры.

Представляет интерес вопрос о стабильности обнаруженного эффекта. Опыты показали, что для образцов из ПЭВД и композиции на его основе, обработанных магнитным полем, после хранения в обычных условиях в течение 90–95 ч при комнатной температуре значение электрического сопротивления ρ_V восстанавливается до исходной величины. С целью выяснения механизма процессов, происходящих в ПЭВД и композиций на его основе под действием магнитного поля, были изучены токи ТСД.

На рис. 2 приведены кривые ТСД кореноэлектретов ПЭВД и композиций на его основе до (рис. 2а) и после (рис. 2б) воздействия магнитного поля с индукцией $B = 1.5$ Тл. Из рис. 2а видно, что электреты из ПЭВД и его композиции являются мо-

ноэлектретами с электронной объемно-зарядовой поляризацией, обнаруживающими один-единственный пик, температура максимума которого до содержания добавки 3 мас. % находится при $T_{\max} = 326$ К. Дальнейшее увеличение содержания добавки сдвигает максимум тока ТСД в сторону более высоких температур. После воздействия магнитного поля на испытанные образцы (рис. 2б) происходит сдвиг максимумов кривых в сторону высоких температур. Как видно, наряду со сдвигом T_{\max} наблюдается также уменьшение площади под кривыми ТСД, что свидетельствует об убывании накопленных зарядов. На это указывает и уменьшение электрического сопротивления испытанных образцов.

Известно [7, 8], что в случае моноэлектретов с объемно-зарядовой поляризацией токи ТСД описываются уравнением

$$I(T) = A \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{B}{b} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_k}{kT'} \right) dT' \right], \quad (1)$$

где A и B – постоянные, E_t – глубина ловушки, b – скорость нагревания, T_0 – температура, при которой заполняются ловушки. Продифференцировав уравнение (1), для температуры пика T_{\max} получим

$$\frac{B}{b} = \frac{E_t}{kT_{\max}^2} \exp \left(\frac{E_t}{kT_{\max}} \right) \quad (2)$$

Зная глубину ловушек, можно найти изменение температуры ΔT , соответствующее каждому пику ТСД

$$\frac{\Delta E_t}{E_t} = \frac{\Delta T}{T_{\max}} \left\{ 1 + \frac{1}{(1 + E_t/kT_{\max})} \right\} \quad (3)$$

При $\left(\frac{E_t}{kT_{\max}} \right) \gg 1$ уравнение (3) имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta E_t}{E_t} = \frac{\Delta T}{T_{\max}}, \quad (4)$$

что позволяет определить энергию активации по положению и смещению T_{\max} под действием различных факторов.

Температурная зависимость тока ТСД на начальном участке не зависит от вида пространственного распределения объемного заряда и определяется только значением энергии активации процесса захвата носителей заряда. Поэтому зна-

Характеристики пленок ПЭВД и композиций на его основе

Содержание добавки НТН, мас. %	E_t^* , эВ	Плотность заряда $\sigma \times 10^6$, Кл/м ²	Количество заряда $Q \times 10^7$, Кл	Время спада заряда, с	Предел прочности при разрыве σ_m , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ , %
0	0.95/1.42	6.0	1.19	518400	12.0	550
0.05	—	0.26	0.34	3840	12.5	550
0.1	0.52/0.52	0.04	0.084	7.8	13.5	600
0.3	1.1/1.56	0.17	0.44	1860	1.2	520
1.5	1.41/1.79	0.57	0.48	5700	11.5	510
2.0	—	1.93	0.55	7200	11.0	500
3.0	1/1.06	3.0	0.875	10500	10.0	480
5.0	0.9/0.9	4.05	1.08	13880	9.0	450

* В числителе даны значения при $B = 0$, в знаменателе при $B = 1.5$ Тл.

чения E_t определяли способом "начального подъема". Результаты вычислений E_t для ПЭВД и композиций на его основе приведены в таблице. Видно, что энергия активации процесса термодеполяризации в полученных образцах после воздействия магнитного поля увеличивается. Этот эффект можно связать с изменением структуры элементов, играющих роль ловушек в ПЭВД. Из данных рис. 2б также видно, что в отличие от ПЭВД без добавки спектры ТСД композиций ПЭВД с добавками 0.1 и 5 мас. % НТН, подвергнутые воздействию магнитного поля, не изменяются. Это означает, что при использовании добавок в оптимальном количестве образуется стабильная структура ПЭВД, что при коронировании их препятствует процессу накопления зарядов.

Известно, что природа статической электризации полимерных материалов и механизм их заряжения в поле отрицательной короны в основном одинаковы и включают в себя инъекцию носителей заряда на поверхностном слое полимера. Именно количеством инжектированных в полимер зарядов определяется интенсивность кривых ТСД. Среди приведенных ТСД наименьшей интенсивностью обладает композиция ПЭВД + 0.1 мас. % НТН. Следовательно, этот материал при прочих равных условиях накапливает наименьший статический заряд и является хорошим антистатическим материалом с улучшенными механическими свойствами. На это также указывают электретные и механические характеристики ПЭВД, приведенные в таблице. Как следует из этих данных, введение НТН в состав ПЭВД в количестве 0.1 мас. %

приводит к значительному уменьшению (в ~14 раз) накопленных зарядов и заметному улучшению механических свойств полимерного материала.

Таким образом, введением в ПЭВД малого количества (0.1 мас. %) добавки НТН можно эффективно модифицировать антистатические свойства композиционного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багиров М.А., Малин В.П., Кабулов У.А., Аббасов С.А., Мехтиев А.А., Сторожук И.П., Хандожко В.Н. А. с. 1468907 СССР // Б. И. 1988. № 12. С. 100.
- Аббасов Т.Ф., Тагиев Б.Г., Шахтахтинский М.Г., Кулиев М.М., Аббасов М.Т. Пат. 980061 Азербайджан // Б. И. 1998. № 1. С. 13.
- Шермухамедов А.Т., Лучников А.Г. // Докл. АН УзССР. 1989. № 7. С. 28.
- Гаранин Д.А., Лутовинов В.С., Лучников А.П., Сигов А.С., Шермухамедов А.Т. // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 4. С. 1172.
- Pierre C., Deltour R., Perenboom A.I., van Beurum I.M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 6. P. 3380.
- Санников Ю.Н., Кузнецов С.И., Гоц С.С., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 34.
- Suzuki Y., Yasuda K., Mizutani T., Ieda M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1978. V. 17. № 7. P. 1215.
- Лущекин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.

Effects of Magnetic Field on the Electrical and Mechanical Properties of High-Density Poly(ethylene) and Related Compositions

T. F. Abbasov*, A. O. Orudzhev*, F. R. Khalafov**, M. M. Kuliev*, and S. F. Rashidov*

*Azerbaijan State Technical University,
pr. G. Dzhavida 25, Baku, 370602 Azerbaijan

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Magnetoresistive, antistatic, and mechanical properties of the films of HDPE and related compositions, containing naphthalan crude oil (NCO) additives, were studied. The samples were exposed to a magnetic field with the induction $B = 1.5$ T and polarized by negative 6000-V corona discharge at room temperature. The samples of HDPE–NCO compositions treated in the magnetic field exhibit a lower rate of decrease in the bulk resistance with increasing additive content as compared to the initial materials. This is explained by a decrease in the mobility of charge carriers and the formation of weakly polar, microheterogeneous regions in the polymer structure. Electret characteristics of HDPE and HDPE–NCO films were determined. Good antistatic properties were observed for the HDPE–0.1 wt % NCO composition. The thermostimulated depolarization (TSDP) spectra, measured immediately upon the corona-induced charging, exhibit a single peak at 326 K. When the NCO content in the composition increases above 3 wt %, the peak shifts to higher temperatures. The TSDP spectra of HDPE–0.1 wt % NCO and HDPE–5.0 wt % NCO compositions did not change upon exposure to the magnetic field. The antistatic properties of HDPE–NCO compositions are explained by the formation of stable structure in HDPE with the optimum NCO content (0.1 wt %), which hinders the process of charge accumulation.