

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 537.8:678.7

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ДИКУМИЛА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОГО И НИЗКОГО ДАВЛЕНИЙ

С. С. САРКИСЯН и Ю. К. КАБАЛЯН

Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна
Армения, 0010, Ереван, пр.Тигран Меци, 17
E-mail: sargsyan_susan@yahoo.com

Поступило 1 VI 2015

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы релаксационные процессы в широком температурном ($130\div 430$ К) и частотном ($10^2\div 10^5$ Гц) интервалах в полиэтиленах высокого (ПЭВД) и низкого (ПЭНД) давлений с добавкой перекиси дикумила (ПДК). Из полученных температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и проницаемостей (ϵ') были выявлены области релаксации в ПЭВД при температурах 171 и 270К ($f=1$ кГц) а в ПЭНД – при температурах 175, 230.5 и 344К ($f=1$ кГц).

Рис.2, табл. 2, библиограф. ссылок 10.

В последнее время в связи с изменением эксплуатационных условий различных изделий появилась необходимость создания новейших диэлектрических материалов с улучшенными электрофизическими и механическими свойствами для кабелей и проводов. Эта проблема привлекла многих исследователей, и для получения электротехнических материалов в настоящее время используют разнообразные приемы химического синтеза, различные виды обработки [1], смешивание малых количеств специальных примесей [2-4] и воздействие на материалы ионизирующих излучений[5, 6].

Цель нашей работы – исследование полученного нами модифицированного полиэтилена (МПЭ) и выявление условий для технической эксплуатации его в переменных электрических и механических полях в широком интервале температур и частот. Несмотря на большое число

исследований в области изучения структур и релаксационных свойств полиэтилена были недостаточно изучены физико-механические процессы в МПЭ. Поэтому, учитывая их важное практическое значение для получения качественных электроизоляционных материалов, методом релаксационной спектроскопии были исследованы диэлектрические и механические свойства ПЭВД и ПЭНД в исходном состоянии (без добавок) [7], а также установлены зависимости обнаруженных релаксационных областей от молекулярной структуры полиэтиленов.

Однако для достоверной информации о структурных изменениях, определяющих свойства химически сшитого полиэтилена, мы считали необходимым также исследовать влияние перекиси дикумила (без термообработки) на структуру и свойств ПЭВД и ПЭНД.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве объекта исследования выбрали следующие две полимерные композиции: 1 — состоящая из компонентов ПЭВД, диафена (ДФ — 0.5%) и перекиси дикумила (ПДК — 5%) (была получена на вальцах при 393 K); 2 — состоящая из компонентов ПЭНД, ДФ — 0.5% и ПДК — 2% (получили на вальцах при 413 K). Далее из указанных полученных полимерных смесей готовили образцы для диэлектрических измерений в пресс-форме при 393 K и давлении 80 кг/см в виде пленок толщиной 50 мкм. Режимы изготовления пленок были выбраны с учетом исключения химической сшивки макромолекул исследованных ПЭ, что подтверждалось их полным растворением в ксилоле. Измерение температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь ($\tan \delta$) и проницаемостей (ϵ') проводили в интервале температур 130–430 K и частот 10^{-1} – 10^2 кГц на мосте переменного тока TR — 9701. Полученные температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ПЭВД с ПДК (ПЭВД-1) при фиксированных частотах 1, 10 и 50 кГц, а также температурная зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ') при частоте 1 кГц представлены на рис.1, из которого видно, что в рассматриваемом температурном интервале 130–430 K в исследуемых образцах ПЭВД с ПДК наблюдается несколько областей релаксации с максимумом $\tan \delta$. Сравнительный анализ кривых зависимостей $\tan \delta$ исходного ПЭВД (без ПДК) [8] и ПЭВД (с ПДК) (рис. 1) показывает, что введение ПДК в полиэтилен приводит к изменению характера температурных зависимостей $\tan \delta$, т. е. вместо четырех максимумов $\tan \delta$ [7] наблюдаются три максимума тангенса угла диэлектрических потерь. Такое изменение в диэлектрических спектрах, т. е. смещение двух областей релаксационных процессов в температурном интервале 223–358 K, мы предполагаем, можно связать с пластифицирующим действием введенного ПДК. Следует отметить также, что изменяются и некоторые релакса-

ционные характеристики ПЭВД-1 (табл. 1), уменьшается интенсивность $\text{tg}\delta_{\text{м}}$ низкотемпературного перехода, а полуширина ΔT увеличивается. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для исходного ПЭВД [7] и ПЭВД-1 (рис. 1) показывают, что закономерность изменения ϵ' от температуры сохраняется, однако значения ϵ' для ПЭВД-1 достаточно высокие. В табл. 1 приведены изменения температурных положений максимумов, температурные интервалы наблюдаемых процессов, значения максимумов диэлектрических потерь, а также диэлектрической проницаемости для двух релаксационных переходов ПЭВД-1. Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 1, табл. 1) позволяет предположить, что релаксация, наблюдаемая при 171 K, высокочастотная (γ -переход) и связана с подвижностью молекул в малых объемах, т. е. движением отдельных метильных групп. Кинетическими элементами такого рода в исследуемом полиэтилене является несколько групп CH_2 основной цепи в аморфных областях ПЭВД-1. Как видно из рис. 1, вышеуказанный процесс протекает ниже температуры стеклования T_g . Полученные данные указывают, что ниже T_g наблюдаются только дипольно-групповые потери [9], максимум которых ($\text{tg}\delta_{\text{м}}$) при повышении частоты смещается в область высоких температур, а с повышением температуры соответственно резко увеличиваются и диэлектрические потери (табл. 1).

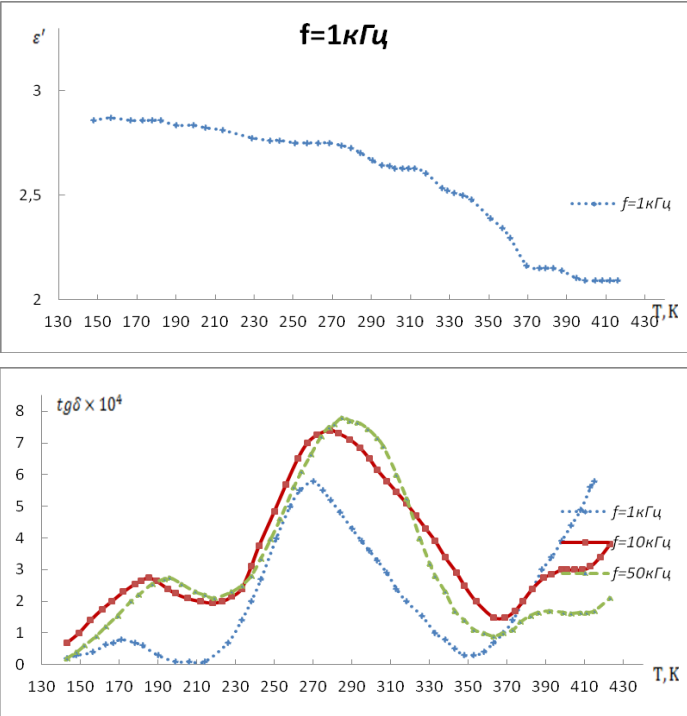


Рис.1.Зависимости ϵ' ($f=1\text{kHz}$) и $\text{tg}\delta$ от температуры для исходного ПЭВД с ПДК при частотах $f=1,10$ и 50 kHz .

Особый интерес представляет исследование ПЭНД, поскольку этот ПЭ как диэлектрик характеризуется достаточно высокими качественными показателями. По данным диэлектрических измерений ПЭНД-1 (с ПДК) построены кривые зависимостей $\text{tg}\delta$ от температуры при различных частотах и кривая зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon' = f(T)$ (рис. 2). На всех кривых $\text{tg}\delta = f(T)$ проявляются области диэлектрической релаксации.

Таблица 1

Основные характеристики ПЭВД с ПДК(без сшивки)

Полиэтилен высокого давления ПЭВД с ПДК								
частота, кГц	дипольно-групповая релаксация				дипольно-сегментальная релаксация			
	энергия активации, 44 кДж/моль				энергия активации, 193 кДж/моль			
	T, K	$\Delta T, K$	$\text{tg}\delta \times 10^4$	ϵ'	T, K	$\Delta T, K$	$\text{tg}\delta \times 10^4$	ϵ'
1	171	158÷186	0.8	2.86	270	242÷304	5.8	2.75
10	185	174÷196	2.7	2.85	278.5	251÷321	7.3	2.73
50	196	185÷209	2.8	2.85	285	256÷322	7.85	2.69

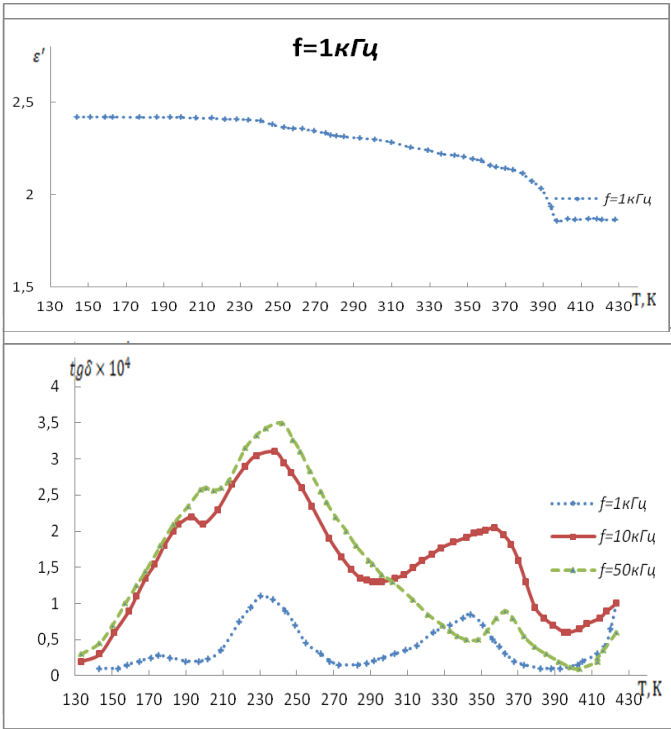


Рис. 2. Зависимости ϵ' ($f=1\text{кГц}$) и $\text{tg}\delta$ от температуры для исходногоПЭНД с ПДК при частотах $f=1,10$ и 50кГц .

Таблица 2

Основные характеристики исходного ПЭНД (с ПДК, без сшивки)

Полиэтилен низкого давления(ПЭНД-1)												
частота, кГц	дипольно-групповая релаксация				дипольно-сегментальная релаксация				дипольно-сегментальная релаксация			
	энергия активации 88 кДж/моль				энергия активации, 138кДж/моль				энергия активации, 176 кДж/моль			
	Т,К	$\Delta T, K$	$tg\delta \times 10^4$	ϵ'	Т,К	$\Delta T, K$	$tg\delta \times 10^4$	ϵ	Т,К	$\Delta T, K$	$tg\delta \times 10^4$	ϵ'
1	175	171÷182	0.28	2.43	230.5	225÷241	1.1	2.5	344	330÷353	0.85	2.22
10	193	190÷196	2.2	2.44	238	226÷243	3.1	2.51	357	328÷369	2.05	2.19
50	201	199÷206	2.6	2.46	242	225÷248	3.5	2.52	363	350÷372	0.9	2.16

При сопоставлении кривых зависимостей $\text{tg}\delta$ исходного ПЭНД (без ПДК), представленных в работе [8], и ПЭНД-1 (рис. 2) видно, что при введении в ПЭНД перекиси дикумила происходит изменение в поведении кривых зависимостей $\text{tg}\delta = f(T)$, причем с повышением частоты эти изменения растут. Наличие ПДК в ПЭНД особо влияет на температурное положение и значение максимума $\text{tg}\delta$ среднечастотной релаксации. Кроме этого, с повышением частоты температурные зависимости $\text{tg}\delta$ становятся асимметричными.

Как известно, ПЭНД существенно отличается от ПЭВД по качественным показателям [10]. В наших исследованиях также наблюдаются качественные изменения при переходе от ПЭВД к ПЭНД. Полученные экспериментальные данные (рис. 2) и (табл. 2) показывают, что на температурных зависимостях $\text{tg}\delta$ у ПЭНД-1 наблюдается высокочастотный переход при 175 K. Поскольку ПЭНД — кристаллический полимер, этот переход связан с мелкомасштабным движением метиленовых групп в аморфных областях и переориентацией дефектов внутрикристаллических областей. Низкие диэлектрические потери этого перехода и сдвиг температурного положения $\text{tg}\delta_m$ в сторону более высоких температур обусловлены структурой и строением ПЭНД. Полученные данные свидетельствуют (рис. 2 и табл. 2) о том, что с повышением частоты уменьшается полуширина низкочастотного перехода, однако увеличиваются диэлектрические потери. Дальнейшее повышение температуры показывает, что в ПЭНД-1 проявляется еще один релаксационный переход в области температур 230÷242 K, а увеличение высоты и ширины максимума $\text{tg}\delta$ свидетельствует о множестве релаксаторов, участвующих в этом переходе. Кроме этого, можно предположить, что слабое движение релаксаторов, находящихся как в кристаллических областях, так и в приповерхностном слое (между кристаллическими и основной аморфной фазами), имеет вклад в низкотемпературный переход. С повышением температуры они всё больше вовлекаются в релаксационный процесс, что и проявляется в виде широкого максимума $\text{tg}\delta$. Исходя из структурных особенностей надо ожидать у ПЭНД два мелкомасштабных перехода в области относительно высоких температур, т. к. подвижность групп CH_2 в кристаллической фазе резко отличается от их подвижности в аморфной фазе. Как показывают полученные результаты (рис. 2 и табл. 2), в ПЭНД-1 при повышении температуры на кривых зависимостей $\text{tg}\delta$ проявляется релаксационный процесс в области выше температуры 333K. Релаксационный процесс в области температур 340÷365 K в литературе, в основном, принято обозначать α -релаксацией, и эту релаксацию связывают с кристаллическими областями полимера. Именно этот переход отвечает началу интенсивных движений в кристаллах, т. е. α -переход по существу отвечает началу релаксацион-

ных явлений, приводящих в конечном счете к плавлению ПЭ. Увеличение подвижностей цепей в кристаллах приводит и к изменению ряда электрофизических свойств полиэтилена в области α -перехода. Положение максимума $\text{tg}\delta$ α -релаксации в сильной степени зависит от частоты, что и наблюдалось в данной работе на кривых зависимостей $\text{tg}\delta$ ПЭНД-1 (рис. 2). Полученные экспериментальные данные для ПЭНД-1 показывают, что температура максимума $\text{tg}\delta$ в зависимости от частоты смещается в область высоких температур, а также увеличиваются полуширина максимума и диэлектрические потери $\text{tg}\delta$. Обобщая полученные результаты, можно предположить, что неоднородностью структуры, особенно кристалличностью полиэтилена, обусловлена сложная картина диэлектрических спектров ПЭНД-1. Полученные экспериментальные данные и расчет релаксационных параметров позволили предположить о пластифицирующем действии ПДК в исследуемых образцах полиэтиленов.

ՊԵՐՕՔՍԻԴ ԴԻԿՈՒՄԻԼԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐ ԵՎ ՅԱՐՐ ԾՆՇՈՒՄԱՅԻՆ ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆՆԵՐԻ ՌԵԼԱԶՍԱՅԻԱՅԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ

Դիէլեկտրիկական մեթոդով ուսումնասիրվել է պերօքսիդ դիկումիլի ազդեցությունը ռելաքսացիային պրոցեսների վրա բարձր (ԲՃՊԷ) և ցածր (ՅՃՊԷ) ճնշումային պոլիէթիլեններում ($130\div 430$ Կ) ջերմաստիճանային և ($10^2\div 10^5$ Հց) հաճախականությունների տիրույթներում: Ստացված դիէլեկտրիկական կորուստների ($\text{tg}\delta$) և թափանցելիության (ϵ') կախվածություններից բացահայտվել են ռելաքսացիային տիրույթները ԲՃՊԷ-1-ում՝ 171 և 270Կ ($f=1$ ԿՀց), իսկ ՅՃՊԷ-1-ում՝ 175; 230.5 և 344 Կ ջերմաստիճաններում և հաստատվել դիտված ռելաքսացիային տիրույթների կախվածությունը հետազոտվող պոլիէթիլենների մոլեկուլային կառուցվածքից:

THE INFLUENCE OF DICUMYL PEROXIDE ON THE RELAXATION PROPERTIES OF THE HIGH AND LOW PRESSURE POLYETHYLENES

S. S. SARGSYAN and Yu. K. KABALYAN

Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University
17, Tigran Mets Str., Yerevan, 0010, Armenia
E-mail: sargsyan_susan@yahoo.com

The influence of dicumyl peroxide on the relaxation processes in polyethylenes of high (HPPE) and low (LPPE) pressure in a large temperature $130\div 430$ K and frequency $10^2\div 10^5$ Hz ranges have been studied by the method of dielectric spectroscopy.

According to the obtained temperature frequency profiles of a dielectric loss ($\text{tg}\delta$) and permittivity (ϵ'), the relaxation areas of HPPE-1(with dicumyl peroxide) were found at temperatures 171 and 270 K ($f=1$ kHz), and LPPE-1(with dicumyl peroxide) – 175, 230.5 and 344K ($f=1$ kHz). Comparative analyses of the dependences of dielectric loss

(tg δ) in polyethylenes suggests plasticizing effect of dicumyl peroxide. Thus it was found that the observed relaxation behavior characteristics of both types of polyethylenes are associated with their molecular structures.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Chen Y., Wang L., Haojie Y., Zhao Y., Sun R., Jing G., Huang J., Khalid H., Abbasi N.M., Akram M.* // J. Progress in Polymer Science, 2015, v. 45, p. 23.
- [2] *Мешкова И.Н., Крашенинников В.Г., Оптов В.А., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Плетнёва И.В.* // Высокомолекулярные соединения, 2014, т.(А) 56, №5, с. 536.
- [3] *Марков В. А., Кандырин Л. Б., Марков А.В., Сорокина Е.А.* // Пластические массы, 2013, №10, с. 21.
- [4] *Khonakdar H.A., Morshedian J., Wagenknecht U., Jafari S.H.* // J. Elsevier Polymer, 2003, v. 44, №15, p. 4301.
- [5] *Stamboliev G., Suljovrujic E.* // Polymer Degradation and Stability, 2010, v. 95, №4, p. 593.
- [6] *Suljovrujic E.* // Radiation Physics and Chemistry, 2010, v. 79, №7, p. 751.
- [7] *Саркисян С.С.* // Խ. Արոլյանի անվ. ՀԴՄՀ Գիտական տեղեկագիր, 2014, №1(20), էջ 110.
- [8] *Саркисян С.С., Кабалян Ю.К.* // 54-րդ Նոբելյանական գիտաժողովի նյութերի ժողովածու՝ նվիրված Խ. Արոլյանի ծննդյան 200-ամյակին: Երևան, „Մանկավարժ“ հրատ., 2010, պրակ 3, էջ 248.
- [9] *Борисова М.Э., Койков С.Н.* Физика диэлектриков. Л., Изд. ЛГУ, 1979, с. 240.
- [10] *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М., Химия, 1992, с. 432.