

УДК 691.57
AGRIS P01

https://doi.org/10.33619/2414-2948/113/14

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНИЙ-ТЕЛЛУРИДНЫХ И РЕНИЙ-ГАДОЛИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

©Махмудов Ш. М., ORCID: 0009-0000-8063-6807, SPIN-код: 3684-5737,
канд. хим. наук, Нахчыванский государственный университет,
г. Нахчыван, Азербайджан, shemilmahmudov@ndu.edu.az

©Алиев А. С., ORCID: 0009-0008-8823-8000, канд. хим. наук, Нахчыванский государственный университет, г. Нахчыван, Азербайджан, akifaliyev@ndu.edu.az

USE OF RHENIUM-TELLURIDE AND RHENIUM-GADOLINIUM COMPOUNDS AS ANTISTATIC ADDITIVES IN POLYMER COMPOSITIONS

©Makhmudov Sh., ORCID: 0009-0000-8063-6807, SPIN-code: 3684-5737, Ph.D.,
Nakhchivan State University, Nakhchivan, Azerbaijan, shemilmahmudov@ndu.edu.az

©Aliyev A., ORCID: 0009-0008-8823-8000, Ph.D., Nakhchivan State University,
Nakhchivan, Azerbaijan, akifaliyev@ndu.edu.az

Аннотация. Рассмотрены накопление электростатических зарядов в полимерных материалах, осаждение пыли и поверхностная коррозия, в результате которых нарушение электрического тока приводит к механическому разрушению обрабатываемых материалов, а также ряд мер по предотвращению этого. Исследовались антистатические, диэлектрические и механические характеристики блок-сополимеров ПАСО-ПЭО с различным содержанием ПЭО (до 56%), как без, так и с добавкой Re_3Gd . Блок-сополимер полиаренилсульфоноксид (ПАСО) — полиэтиленоксид (ПЭО) обладает наилучшим сочетанием антистатических, диэлектрических и механических свойств при содержании ПЭО 20 вес.%. Можно считать, что оптимальным содержанием добавки GdRe_3 в блок-сополимер ПАСО — 20 вес.% ПЭО — 0,5 вес.%, а граничные значения добавки — 0,1 и 1 вес.%. При введении в ПАСО 20 вес.% ПЭО и 5 вес.% Re_2Te диэлектрические потери возрастают в 5 раз, а диэлектрическая проницаемость лишь в 1,5 раза, т.е. диэлектрические характеристики материала остаются приемлемыми для эксплуатации.

Abstract. This article discusses the accumulation of electrostatic charges in polymeric materials, dust deposition and surface corrosion, as a result of which the disruption of electric current leads to mechanical destruction of the processed materials, as well as a number of measures to prevent this. We studied the antistatic, dielectric and mechanical characteristics of PASO-PEO block copolymers with different PEO content (up to 56%), both without and with the additive Re_3Gd . The block copolymer polyarenylsulfone oxide (PASO) — polyethylene oxide (PEO) has the best combination of antistatic, dielectric and mechanical properties with a PEO content of 20 wt.%. It can be considered that the optimal content of the GdRe_3 additive in the PASO — 20 wt.% PEO block copolymer is 0.5 wt.%, and the limiting values of the additive are within 0.1 and 1 wt.%. However, even with the introduction of 20 wt.% PEO and 5 wt.% Re_2Te into PASO, its $\text{tg}\delta$ increases only 5 times, and the dielectric constant only 1.5 times, i.e. the dielectric characteristics of the material remain acceptable for operation.

Ключевые слова: полимер, композиция, материал, антистатик.

Key words: Polymer, composition, material, antistatic.

Возникновение на полимерах электростатического заряда наблюдается в целом ряде процессов; при переработке, склеивании и деформации полимерных материалов, при перемещении сыпучих веществ и жидкостей по диэлектрическим трубам и ленточные трубопроводам из пласмассы. Накопление электростатических зарядов приводит к оседанию пыли и зарядению поверхности, к электрическому пробое и механическому разрушению перерабатываемых материалов и даже к взрывам и пожарам. Способность полимеров накапливать заряды статического электричества связана с большими значениями их поверхностного ($10^{14} \div 10^7$ Ом) и объемного ($10^{15} \div 10^{16}$ Ом) удельных сопротивлений. Имеется два основных способа электростатической защиты: а) уменьшение способности материала к накоплению зарядов; б) увеличение скорости нейтрализации зарядов или их стекания [1].

Первый путь реализуется с помощью ряда конструктивных мероприятий: тщательной обработкой поверхности изделия, например, создания на ней чередующихся гладких и шероховатых участков с различной поляризуемостью [2].

В этом случае общий заряд намного меньше заряда униполярно заряженной поверхности, а также ограничением скорости трения предметов о поверхности материалов. Из этих способов — первый трудоемок, а второй — нерентабелен. Второй путь обеспечивается следующими способами:

а) заземление, для чего на поверхность диэлектрика наносят электропроводящие покрытия (полоски или спирали из материалов, эмалей или лаков). Этот способ требует определенных затрат, кроме того он неприменим, если полимер одновременно используется в качестве изоляции.

б) Ионизация окружающего воздуха с помощью коронного разряда или радиоактивного излучения. Этот способ требует применения дорогостоящего оборудования, специальных мер по технике безопасности и не всегда может быть использован.

в) Антистатизация материала путем увеличения поверхностей и объемной проводимости введением специальных добавок (антистатиков), поверхностно-активных веществ, электропроводящих наполнителей, химической обработкой и т.п. Обычно этот способ существенно ухудшает диэлектрические и механические характеристики полимеров, превращая хорошие диэлектрики в плохие проводники, нарушает сплошность и однородность материала, приводит к изменению их внешнего вида, окраски и т.д. Поэтому актуальной задачей создания антистатических полимерных материалов является выявление таких добавок, которые, значительно улучшая антистатические свойства полимеров, в то же время существенно не ухудшают их изоляционные и механические характеристики.

было показано, что блок-сополимеры ПАСО-ПЭО обладают хорошими (при комнатной температуре) деформационными и механическими прочностными свойствами, высокой термостойкостью и теплостойкостью [3]. На основе измерения удельного объемного сопротивления было предположено, что они обладают также удовлетворительными антистатическими характеристиками при использовании в качестве добавок YbJ_2 [4].

Исследовались антистатические, диэлектрические и механические характеристики блок-сополимеров ПАСО-ПЭО с различным содержанием ПЭО (до 56%), как без, так и с добавкой Re_3Gd [5]. Зарядку образцов проводили методом, описанным в работе «Синтез гринароподобные цимантренильные производные двухвалентного самария и иттербия и их реакции с алдегидами и кетонами» [4]. За антистатические показатели принимали поверхностную плотность заряд измеренную сразу после зарядки (σ_0) и время спада заряда до нуля (τ).

Испытания на механическую долговечность проводили при 223 К на разрывной машине, позволяющей поддерживать одну и ту же величину механического напряжения на образце во время испытания. Измерения механической долговечности τ_M показали, что во всех случаях имеет место линейная зависимость между $\lg \tau_M$ и механическим напряжением σ_M . Поэтому в качестве параметра, характеризующего кратковременную прочность использовалась величина механического напряжения σ_M , соответствующая $\lg \tau_M = 0$, т.е. долговечности, равной 1 с [2].

Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) измеряли с помощью моста Р-589 на частоте 1 кГц в интервале температур 290-420 К. Относительную диэлектрическую проницаемость вычисляли по формуле:

$$\epsilon = \frac{Ch}{\epsilon_0 S}$$

где S — площадь обкладок, h — толщина образца, C — емкость. Сопротивление определяли на постоянном токе с помощью термометра Е6-13А при приложении к образцу напряжения 100 В. Удельное объемное сопротивление вычисляли по формуле:

$$\rho_v = \frac{RvS}{h}$$

Измерения показали, что у блок-сополимера ПАСО — 20 все.% ПЭО начальная плотность заряда составляет $2 \cdot 10^{-4}$ Кл/м², а заряд полностью спадает через 100 минут. Дальнейшее увеличение содержания ПЭО в блок-сополимере (30 вес.%) приводит к $\sigma_0 = 2 \cdot 10^5$ Кл/м² и времени спада заряда 2 минуты, а после 40 вес.% ПЭО электретное состояние в блок-сополимере перестает наблюдаться (Таблица 1).

Таблица 1

ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАСО И ПАСО-20% ПЭО

Образец	Основные характеристики		ϵ	$\sigma_n 10^{-4} \text{Кл/мм}^2$
	$\sigma_0 10^{-4} \text{Кл/м}^2$	$\tau_c \text{ мин}$		
Полиариленсульфоксид	5,3	$3 \cdot 10^4$	2.7	26
Полиариленсульфоксид+ 20% полиэтиленоксид	2.0	10^2	3.2	44
Полиариленсульфоксид+ 20% полиэтиленоксид+5% Re ₃ Gd	11.2	7	4.2	153
Полиариленсульфоксид+ 20% полиэтиленоксид+5% Re ₂ Te	6.3	2.7	3.4	131
Полиариленсульфоксид+ 20% полиэтиленоксид+25% ReTe	10.7	6.5	4.1	149

Это связано с тем, что ПЭО является гидрофильным полимером [3]. Он накапливает влагу, что обеспечивает быструю рекомбинацию зарядов. С увеличением содержания ПЭО уменьшается и кратковременная электрическая прочность $E_{пр}$, если у ПАСО она составляет $1,6 \cdot 10^8$ В/м, то у ПАСО — 20 вес.% ПЭО — $1,2 \cdot 10^8$ В/м, а у ПАСО — 40 вес.% ПЭО — лишь 10^8 В/м [6].

С увеличением содержания ПЭО существенно возрастают и диэлектрические потери к диэлектрическая проницаемость. При этом с увеличением содержания ПЭО снижается температура, после которой начинается резкий рост потерь за счет проводимости. Так, у образцов 20,30 и 50 вес.% ПЭО она составляет 350, 320 и 290 К. В то же время с увеличением концентрации ПЭО в блок-сополимере механическая прочность вначале (до 20

вес.% ПЭО) несколько возрастает (от 170 до 176 МПа), затем уменьшается (при 40% вес. ПЭО — 160 МПа, а при 50 вес.% ПЭО — 145 МПа). Таким образом, блок-сополимер полиаренилсульфоноксид (ПАСО) — полиэтиленоксид (ПЭО) обладает наилучшим сочетанием антистатических, диэлектрических и механических свойств при содержании ПЭО 20 вес.%. Одновременно с увеличением содержания GdRe₃ наблюдается повышение tgδ. Измерения механической долговечности показали, что если у ПАСО — 20 вес.% ПЭО, экспоненциальный рост начинается при 360 К, с добавкой (0,1÷1) вес.% Re₃Gd — при 355 К, а с добавкой 5%, Re₃Gd — при 345 К. Измерения механической долговечности показали, что во всех случаях (как для образцов без, так и с Re₃Gd) зависимость $\lg \tau_M = f(\sigma_M)$ изображается прямой линией, т.е., выполняется формула $\tau_M = A_{\text{exp}}(-\alpha \sigma_M)$ [7]. В Таблице 2 приведены значения механической прочности τ_M , определенной при $\lg \tau_M = 0$, т.е. при выдержке под механическим напряжением 1 с.

Таблица 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ БЛОК-СОПОЛИМЕРА
 ПАСО + лапрол 2502 с добавкой Re₃Gd и Re₂Te (при 300 К)

Характеристика	Образцы		ПАСО + 20% лапрол	ПАСО+40% лапрол
	ПАСО	ПАСО+20% ПЭО		
			0...1...3...5...7...10 (0...5...10...15...20...25)	
$\sigma \cdot 10^{-4}$ Кл/м ²	5,6...2,0		4,0...3,7...3,2...2,9...2,5...1,8 (3,6...3,2...2,8...2,5...2,4...1,6)	0 (0)
тск, мин	23·10 ³ ...10 ⁰		150...100...40...20...14...8 (136...85...34...15...11...5)	0 (0)
σ_M , Кг/мм ²	16...17		16...18...20...22...21...20 (14...15,5...18...20...19...17)	18 (15)
tgδ, 10 ³	2,6...4,4		6,3...7,5...8,9...9,2...11,0...17 (5,3...7,1...8,2...8,8...10,1...15,2)	68 (55)
ε	2,7...3,2		2,9...2,9...3,0...3,0...3,1...3,2 (2,5...2,6...2,7...2,6...2,9...2,8)	4,2 (3,7)

Из Таблицы 2 видно, что вначале с повышением содержанием, например Re₂Te, механическая прочность ПАСО — 20 вес.% ПЭО возрастает, достигает максимума при GdRe₃ вес.% 0,95, затем начинает быстро снижаться. Исхода из зависимости механической прочности от концентрации GdRe₃ в интервале 0,1÷1 вес.% не очень существенного влияние на значения диэлектрической проницаемости, удельного объемного сопротивления и антистатичности (Таблица 2). Можно считать, что оптимальным содержанием добавки GdRe₃ в блок-сополимер ПАСО — 20 вес.% ПЭО является 0,5 вес.%, а граничные значения добавки лежат в пределах 0,1 и 1 вес.%. Некоторые улучшение антистатических свойств блок-сополимера ПАСО-20 вес.% ПЭО можно добиться и введением в него добавки Re₃Te в больших количествах. Введение 5 вес.% Re₂Te приводит к уменьшению начальной плотности заряда примерно в 2 раза и времени спада заряда — в 13 раз. При этом tgδ и ε также возрастают. Однако даже при введении в ПАСО 20 вес.% ПЭО и 5 вес.% Re₂Te его tgδ возрастает лишь в 5 раз, а диэлектрическая проницаемость лишь в 1,5 раза, т.е. диэлектрические характеристики материала остаются приемлемыми для эксплуатации (Таблица 2).

Введение 5% добавки Re²Te приводит к возрастанию механической прочности. Вероятно, в силу своей ненасыщенности Re²Te вступает во взаимодействие с полимерными цепями, приводя к предельной или поперечной сшивке макромолекул, и, тем самым, повышает механическую прочность полимера [8].

Однако нужно отметить, что полиэтиленоксид (ПЭО) в настоящее время в Республике не выпускается, а закупается за границей, и вследствие этого блок-сополимер ПАСО-ПЭО обладает большой стоимостью. С целью удешевления в качестве гидрофильного использовали не ПЭО, а лацрол (сополимер окиси этилена с окисью пропилена), обладающий примерно теми же свойствами, что ПЭО. Результаты этих исследований приведены в Таблице 3.

Таблица 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПАСО – ПЭО с добавкой Re_3Gd и Re_2Te

Основные характеристики	Образец	Промотор: ПАСО + 20% ПЭО					ПАСО+3 0% ПЭО	
		Re_3Gd (Re^2Te)	0 (5)	0,1 (10)	0,5 (15)	1,0 (20)		5,0 (25)
$\sigma \cdot 10^{-4}$ Кл/м ²	5,61	Re_3Gd	2,0	1,4	1,3	1,5	1,5	0,2
$\tau_{ск}$, минут	23	Re_3Gd	106	7	4,0	4,0	3	12,0
σ_m , Кг/м ²	16	Re_3Gd	17	18	21	17	14	15,5
$tg\delta$, 10^{-4}	26	Re_3Gd	44	50	52	53	77	280
ϵ	2,7	Re_3Gd	3,2	3,1	3,2	3,3	3,3	3,4
ρV , 1041 Ом·м	1,10	Re_2Te	9,0	4,5	3,0	4,0	2,0	1,8
$\sigma \cdot 10^{-4}$ Кл/м ²		Re_2Te	1,7	1,1	1,0	1,3	1,4	0,0
$\tau_{с}$, минут		Re_2Te	96	5,6	4,0	3,8	2,9	0,0
σ_m , К/м ²		Re_2Te	15	16,5	19,0	15,8	12,6	15,0
$tg\delta$, 10^{-4}		Re_2Te	2,8	2,8	2,9	3,1	3,15	395,0
ϵ		Re_2Te	2,8	2,8	2,9	3,1	3,15	3,7
ρV , 1011 Ом·м		Re_2Te	8,5	4,1	3,0	3,6	1,6	1,6

Таким образом, разработаны новые антистатические полимерные материалы на основе блоксополимера полиаренилсульфоноксид — 20 вес.% полиэтиленоксид с добавкой 0,5 вес.% $GdRe^3$ или 5% Re^2Te , сохраняющие хорошие диэлектрические характеристики и обладающие механической прочностью. Для снижения себестоимости и избежания затраты валюты предлагается заменять закупаемый за границей полиэтиленоксид на выпускаемый нашей промышленностью лацрол 2502 (сополимер окиси этилена с окисью пропилена).

Список литературы:

1. Попов Б. Г., Вережкин В. Н., Бондарь В. А., Горшков В. И. Статическое электричество в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 240 с.
2. Багиров М. А., Малин В. П., Абасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку: Элм, 1975. 167 с.
3. Багиров А. А., Малин В. П., Кабулов У. А. Авторское свидетельство №1468907 А1 СССР, МПК С09К 3/16, Н05F 1/02. Антистатический полимерный материал: №4285783: заявл. 16.07.1987: опубл. 30.03.1989/ М.
4. Махмудов Ш. М., Мамедова Ф. С., Мехдиев И. С. Синтез гриньяроподобных цимантренильных производных двухвалентного самария и иттербия и их реакции с альдегидами и кетонами // Бюллетень науки и практики. 2024. Т. 10. №12. С. 38-42. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/109/04>
5. Сулейманов Г. З., Рыбакова Л. Ф., Пасынский А. А. Авторское свидетельство №1186570 А1 СССР, МПК С01F 17/00. Способ получения сульфидов редкоземельных элементов: №3542099: заявл. 20.01.1983: опубл. 23.10.1985.

6. Кабулов У. А., Малин В. П., Багиров М. А., Джавадова И. А., Аббасов С. А., Сулейманов Г. З. Новые активные диэлектрики на основе композитов: полимер-производные редкоземельных элементов. Баку, 1991. 31 с.

7. Эфендиева З. Д. Минерально-сырьевая база горной промышленности Азербайджана в регионе Большого Кавказа // Горный журнал. 2006. №12. С. 5-8.

8. Курбанов Т. Х., Довлятшина Р. А., Джавадова И. А. Исследование в системе Re-Te // Тезисы докладов 4 Всесоюзной конференции по химии твердого тела. Свердловск, 1975. С. 75.

References:

1. Popov, B. G., Verevkin, V. N., Bondar', V. A., & Gorshkov, V. I. (1977). Statische elektrichestvo v khimicheskoi promyshlennosti. Leningrad. (in Russian).

2. Bagirov, M. A., Malin, V. P., & Abasov, S. A. (1975). Vozdeistvie elektricheskikh razryadov na polimernye dielektriki. Baku. (in Russian).

3. Bagirov, A. A., Malin, V. P., & Kabulov, U. A. Avtorskoe svidetel'stvo №1468907 A1 SSSR, МПК C09K 3/16, H05F 1/02. Antistaticheskii polimernyi material: №4285783: zayavl. 16.07.1987: opubl. 30.03.1989/ M. (in Russian).

4. Makhmudov, Sh., Mamedova, F. & Mehdiyev, I. (2024). Synthesis of Grignard-like Cymantrenyl Derivatives of Divalent Samarium and Ytterbium and their Reactions with Aldehyde and Ketones. *Bulletin of Science and Practice*, 10(12), 38-42. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/109/04>

5. Suleimanov, G. Z., Rybakova, L. F., Pasynskii, A. A. Avtorskoe svidetel'stvo №1186570 A1 SSSR, МПК C01F 17/00. Sposob polucheniya sul'fidov redkozemel'nykh elementov: №3542099: zayavl. 20.01.1983: opubl. 23.10.1985. (in Russian).

6. Kabulov, U. A., Malin, V. P., Bagirov, M. A., Dzhavadova, I. A., Abbasov, S. A., & Suleimanov, G. Z. (1991). Novye aktivnye dielektriki na osnove kompozitov: polimer-proizvodnye redkozemel'nykh elementov. Baku. (in Russian).

7. Efendieva, Z. D. (2006). Mineral'no-syr'evaya baza gornoj promyshlennosti Azerbaidzhana v regione Bol'shogo Kavkaza. *Gornyi zhurnal*, (12), 5-8. (in Russian).

8. Kurbanov, T. Kh., Dovlyatshina, R. A., & Dzhavadova, I. A. (1975). Issledovanie v sisteme Re-Te. In *4 Vsesoyuznoi konferentsii po khimii tverdogo tela, Sverdlovsk*, 75. (in Russian).

Работа поступила
в редакцию 14.02.2025 г.

Принята к публикации
20.02.2025 г.

Ссылка для цитирования:

Махмудов Ш. М., Алиев А. С. Использование рений-теллуридных и рений-гадолиниевых соединений в качестве антистатических добавок в полимерных композициях // Бюллетень науки и практики. 2025. Т. 11. №4. С. 101-106. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/113/14>

Cite as (APA):

Makhmudov, Sh., & Aliyev, A. (2025). Use of Rhenium-Telluride and Rhenium-Gadolinium Compounds as Antistatic Additives in Polymer Compositions. *Bulletin of Science and Practice*, 11(4), 101-106. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/113/14>