

Изучение электропроводности полимерных композитов на основе полипропилена с различным содержанием наполнителей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ф. И. Ахмедов, А. Д. Кулиев

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
пр. Ходжалы, 30, г. Баку, AZ1025, Азербайджанская Республика, e-mail: fazil9@rambler.ru*

Исследовано влияние концентрации наполнителей–оксидов Al_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на электропроводность полипропилена (ПП). Показано, что увеличение количества наполнителя приводит к росту значения оптической плотности полос поглощения. На основе сравнительного анализа ИК-спектров и температурной зависимости удельного сопротивления исследованных композитов установлено, что введение в полипропилен оксидов алюминия и железа (III) не изменяет структуру матрицы. Предполагается, что у композита, содержащего 1% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, увеличивается жесткость звеньев полимера, приводящая к повышению сопротивления в высокотемпературном интервале. При большей концентрации наполнителей (2% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) число контактов на границе наполнитель–полимер является преобладающим, что приводит к значительному увеличению электропроводности указанного композита. Определено оптимальное соотношение между наполнителем и матрицей, приводящее к увеличению электропроводности.

Ключевые слова: композит, полипропилен, электропроводность, полимер.

УДК 541.64

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы сфера применения композитных материалов значительно расширилась. На сегодняшний день трудно представить область радио- и электронной техники, где бы ни использовались композитные материалы.

Имеется множество экспериментальных работ, освещающих изменение положения критической области (зависимость электропроводности от объемного содержания оксидов металла) под действием факторов, влияющих на состав и структуру композита. В достаточной мере изучены изменения электрофизических свойств композитов при изменении содержания металла и структуры самого материала [1, 2]. Недостаточно изучены изменения электрофизических свойств композитов, наполненных оксидами, как одного, так и нескольких металлов.

В зависимости от рода наполнителя композитные материалы проявляют бактерицидные, радиоэкранирующие, сенсорные и другие свойства. При электретировании композитного материала возрастает его электропроводность, улучшаются бактерицидные и сенсорные свойства, увеличивается радиоэкранирующая. Таким образом, можно констатировать, что все перечисленные свойства зависят от электропроводности композитного материала. И это является одной из основных задач технической физики. С учетом сказанного в данной работе ставилась задача исследования изменения величины удельного

сопротивления от температуры в системе диэлектрик полипропилен – полупроводник $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с применением методики ИК-спектроскопии. При небольших вариациях одного из компонентов изменения электропроводности, температурного коэффициента сопротивления и т.д. значительны, что позволяет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии в области перколяционного перехода [3–5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения поставленной цели были изготовлены образцы в виде тонких ($d = 100\text{--}115$ мкм) пленок композитов со связностью (0–3) на основе полипропилена марки 04П с порошкообразными наполнителями окиси металлов ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Композиты получили путем горячего прессования предварительно смешанных порошков в шаровой мельнице в определенных объемных соотношениях компонентов. Прессование произведено при температуре 490К под давлением 10 МПа в течение 5 минут с последующим охлаждением (путем погружения расплава между двумя листами алюминиевой фольги в водную среду при температуре льда).

Содержание наполнителя в композите варьировалось в пределах 1–10% по объему. Были изучены образцы с содержанием наполнителей, представленных в табл. 1.

Таблица 1. Процентное содержание наполнителей исследуемых композитов

№ п/п	ПП	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
1	96	1	3
2	93	2	5
3	90	3	7
4	100	–	–

Исследование проводилось в системе электродов двухзажимного типа. Измерения сопротивления образцов проводились на Тетраомметре Е6-13А при линейном росте температуры со скоростью 2,0 К/мин.

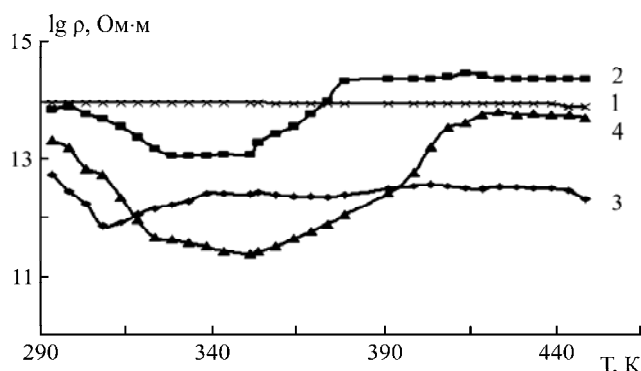
В качестве наполнителей использовались оксиды металлов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с удельным сопротивлением 10^{11} и 10^7 Ом·см, а также размерами наполнителей 10 и 25 мкм соответственно. В полимерных композитах с наполнителями, имеющими оксидные и другие оболочки, за счет разности сопротивлений в них происходит изменение контактного сопротивления между частицами, а различное сопротивление существенно изменяет разброс потенциальных барьеров. Электропроводность такой системы определяется барьерами с высотой, близкой к порогу протекания [6]. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 1) и получены ИК-спектры образцов на FT-IR Spektrum VX в диапазоне волновых чисел 650–4000 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости электропроводности вышеуказанных композитов от температуры были показаны на рис. 1. Как известно из литературных источников, удельная электропроводность полимера определяется наличием свободных ионов, химически не связанных с макромолекулами. Собственно полимерная цепь в переносе электрических зарядов не участвует. Поэтому электропроводность полимеров в значительной степени зависит от присутствия низкомолекулярных примесей, которые могут служить источником ионов. При температуре, превышающей температуру стеклования, вследствие значительной подвижности звеньев цепи подвижность ионов увеличивается, а это приводит к увеличению электропроводности полимера.

Из представленных графических зависимостей видно, что тенденция поведения электропроводности от температуры не изменяется, то есть в низкотемпературном интервале (290–310К) у всех исследуемых композитов электропроводность увеличивается. Последующее увеличение температуры приводит к снижению электропроводности композитов за счет

термического расширения материала. А в высокотемпературном интервале значение электропроводности композитов стабилизируется.

**Рис. 1.** Зависимости логарифмического значения объемного удельного сопротивления от температуры полимерных композитов с различным содержанием наполнителя: 1 – 100% ПП; 2 – ПП/1% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3 – ПП/2% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 4 – ПП/3% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

При комнатной температуре (920К) композит, наполненный 1% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеет наибольшее значение удельного сопротивления, а композит, наполненный 2% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, – наименьшее значение удельного сопротивления. Предположительно это связано с тем, что при таком количестве (1% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) наполнения жесткость звеньев полимера увеличивается, что приводит к снижению электропроводности композита.

Композит 93% ПП/2% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ведет себя иначе. Электропроводность этого композита превосходит электропроводность исходного полимера и других композитов как при низкотемпературном, так и высокотемпературном интервале > 380К.

Электропроводность полимерных композитов в основном определяется за счет контактных явлений на границе наполнитель-полимер [10–13].

Таблица 2. Зависимости изменения логарифмического значения удельного сопротивления композитов от состава полимера в высокотемпературном интервале

№	Образцы	$\Delta \lg \rho$, Ом·м
1	96% ПП, 1% Al_2O_3 , 3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,5
2	93% ПП, 2% Al_2O_3 , 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	– 1,5
3	90% ПП, 3% Al_2O_3 , 7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	– 0,4

Это хорошо интерпретируется с нашими экспериментальными данными для композита 93% ПП/2% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Значит, можно предположить, что при таком количестве наполнения число контактов на границе наполнитель-полимер является преобладающим.

Для наглядности в табл. 2 представлены изменения логарифмического значения удельного сопротивления композитов в высокотемпературном интервале.

Для установления структурных особенностей наполненных полимерных композитов на основе ПП с различным содержанием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был применен метод ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах исследованных образцов композита наблюдаются полосы поглощения (при $757,01\text{ см}^{-1}$), ответственные за маятниковые колебания метиленовых групп, а также полосы деформационных (при $1375,77\text{ см}^{-1}$) и валентных колебаний (при $2867,73, 2950,08\text{ см}^{-1}$), характерных для метильных групп. Кроме того, в спектре имеются полосы деформационных (при $1327,74\text{ см}^{-1}$) и валентных (при $2837,89\text{ см}^{-1}$) колебаний, характерных для СН-групп. В то же время в спектрах полос поглощения в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ [7] проявляется слабое «плечо», свидетельствующее о наличии дефектов ненасыщенных фрагментов и карбонильных групп. Полосы поглощения при $972,51$ и $997,78\text{ см}^{-1}$ практически одинаковой интенсивности, что возможно лишь в том случае, если цепи изотактического пленочного ПП имеют структуру как спирали, так и плоского зигзага. В спектре наблюдается широкая полоса поглощения в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ с максимумами при $3376,30\text{ см}^{-1}$. Видимо, эта полоса относится к ОН-группам воды, адсорбированной на поверхности оксидов металлов. Отметим, что в исходной ПП-пленке интенсивность полосы поглощения при $972,51$ и $997,78\text{ см}^{-1}$ также практически одинакова. Согласно литературным данным [8, 9] в ПП, изготовленном стандартным способом, преобладает изотактическая конфигурация молекул (более 95%) с конформацией спирали.

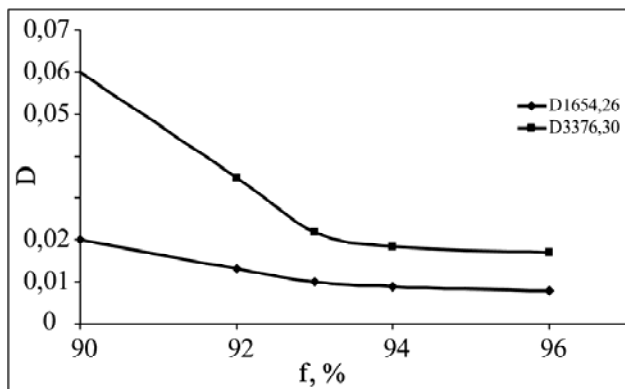


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полос поглощения от процентного количества наполнителя. В легенде указаны волновые числа.

Для идентификации изменений в структуре ПП при введении $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были вычислены значения оптических плотностей D полос

поглощения при $1654,26$ и $3376,30\text{ см}^{-1}$, а также построена зависимость D от f (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, у композита, содержащего 96% ПП, 1% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 3% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, повышается сопротивление – возможно, из-за увеличения жесткости звеньев полимера. А у композита 93% ПП, 2% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ число контактов на границе наполнитель-полимер является преобладающим, что приводит к значительному увеличению его электропроводности.

Согласно данным по ИК-спектроскопии с увеличением процентного количества наполнителей оксидов алюминия и железа (III) увеличиваются оптические плотности полос поглощения при $1654,26$ и $3376,30\text{ см}^{-1}$ в композитах. Установлено также, что при этом структура композита не изменяется. Это предположение хорошо согласуется с результатами электропроводности, полученными экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В.Е., Шенфель Л.З. Электропроводящие полимерные композиции М.: Химия, 1984. С. 12.
2. Прямова Т.Д., Ролдугина В.И. Проводимость металлонаполненных полимерных пленок вблизи порога протекания. *Коллоидная химия*. 1992, **54**(5), 109–113.
3. Харитонов Е.В. *Диэлектрические материалы с неоднородной структурой*. М.: Радио и связь, 1983. 47 с.
4. Соцков В.А. Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик–проводник, диэлектрик–полупроводник. *ФТП*. 2005, **39**(2), 269–275.
5. Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.-П. Влияние распределения гранул по размерам и притяжения между гранулами на порог перколяции в гранулированных сплавах. *ФТП*. 2002, **44**(9), 1537–1539.
6. Шкловский Б.И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях. *ФТП*. 1979, **13**(1), 93–97.
7. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Иностранная литература, 1963. 580 с.
8. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. *Полипропилен*. М.: Химия, 1974. 270 с.
9. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров*. М.: Химия, 1968. 275 с.
10. *Энциклопедия полимеров*. Т.3. М.: Советская энциклопедия, 1977. 960 с.
11. Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. Электрические свойства аморфных композитов. *ФТП*. 2004, **46**(11), 2076–2087.
12. Кожевникова Н.О., Гороховатский И.Ю. О природе электретного состояния в тонких пленках и

волокнигах на основе ПП. *Материаловедение*. 2005, (1), 10–17.

13. Akhmedov F.I., Asadova A.Z., Guseinova M.E., Kuliev A.D. A Study of the Electret Conductivity of Dielectric Polypropylene (PP) – Semiconductor α -(Fe₂O₃) Macrosystems. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(5), 388–389.

Поступила 29.06.12

После доработки 26.12.12

Summary

The article deals with the investigation of the effect of the concentration of fillers – oxides Al₂O₃ and Fe₂O₃, on the electrical conductivity of polypropylene (PP). It is shown that a larger quantity of a filler leads to an increase in optical density value of the absorption bands. Based on the comparative analysis of infrared spectra and tempera-

ture dependence of the resistivity of the investigated composites it is revealed that the introduction of polypropylene oxides of aluminum and iron (III) does not change the structure of the matrix. It is assumed that the composite containing 1% α -Al₂O₃ and 3% α -Fe₂O₃ gets an increased rigidity of the polymer units, leading to an increased resistance in the high temperature range. With higher concentrations of the filler (2% α -Al₂O₃ and 5% α -Fe₂O₃) the number of contacts on the boundary filler - polymer is predominant, which leads to a significant increase in electrical conductivity of this composite. An optimal ratio has been determined between the composite filler and matrix, due to which there is a significant increase in electrical conductivity.

Keywords: composite, polypropylene, electrical conductivity, polymer.