

Исследование структуры и диэлектрических свойств нанокompозитов на основе полипропилена и наночастиц диоксида циркония

А. М. Магеррамов, М. А. Рамазанов, Ф. В. Гаджиева

*Бакинский государственный университет,
ул. 3. Халилов, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика,
e-mail: nanomaterials@bsu.az, mamed_r50@mail.ru*

Разработаны новые нанокompозиционные структуры на основе изотактического полипропилена и наночастиц диоксида циркония и исследовано распределение последних методом оптической (Motic AE 30/31) и сканирующей электронной микроскопии (SEM, Carl Zeiss). Показано, что при непосредственном введении нанопорошков в полимерную матрицу их частицы на первой же стадии перемешивания компонентов образуют кластерообразные фрактальные структуры в виде дендритов. Исследование образцов с помощью электронной микроскопии показывает, что разработанная технология изготовления нанокompозитов позволяет получить однородное распределение наночастиц диоксида циркония в матрице полипропилена. Изучены диэлектрические характеристики нанокompозитов на основе полипропилена и диоксида циркония. Установлено, что в нанокompозитах ПП+ZrO₂ изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты обуславливается низкочастотной поляризацией.

Ключевые слова: нанокompозиционные структуры, полипропилен, диоксид циркония, наночастицы.

УДК 537.226.83

ВВЕДЕНИЕ

Полимерно-неорганические композиты широко применяются в различных областях техники благодаря сочетанию свойств полимера и функционального наполнителя, что позволяет получать материалы с регулируемыми характеристиками в зависимости от соотношения компонентов, размера частиц наполнителя и условий синтеза. Эти свойства нанокompозитов дают возможность использовать достоинства полимерной матрицы (гибкость, устойчивость к механическим воздействиям) и изменение электрофизических свойств в широких диапазонах функциональных наполнителей, создавать гибкие технологии и снижать себестоимость изделий электронной техники. Варьирование состава матрицы и наполнителя, их соотношения, а также степени дисперсности и других характеристик наполнителя позволяет получать материалы с требуемым набором свойств.

Важнейшим элементом структуры полимерных нанокompозиционных материалов являются наполнители. Функции наполнителя в последних весьма разнообразны – от формирования комплекса механических свойств до придания материалу разнообразных специфических свойств. Он определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает его монолитность, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям. Свойства композитов во многом опреде-

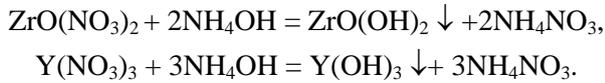
ляются, помимо других параметров, площадью поверхности раздела и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия между материалами матрицы и наполнителя. Поскольку размер частиц нанонаполнителя в основном менее 100 нм, то их более высокая удельная поверхность по сравнению с наполнителями с более крупными частицами позволяет существенно снизить степень наполнения композита. Переход к наноразмерности наполнителя при оптимизации параметров синтеза помогает не только сократить его удельный расход, но и получать материалы с более высокими эксплуатационными характеристиками [1].

В данной статье разработаны и изучены новые нанокompозиционные материалы на основе полипропилена и наночастиц диоксида циркония, исследованы структура и диэлектрические свойства синтезированных нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДИКА

Полимерной матрицей служил порошок изотактического полипропилена (ПП) с размером частиц 0,5–1,0 мкм, наполнителем – наночастицы диоксида циркония (ZrO₂) с размером частиц 21 нм, стабилизированного 3% оксидом иттрия (Y₂O₃). Для получения наночастиц ZrO₂ использовались растворы азотно-кислых солей, соответствующие стехиометрии конечного продукта. Осаждение проводилось в реакторе «Simax» при

комнатной температуре в течение часа в водном растворе аммиака. В процессе химической реакции растворов образуется осадок – полимерные частицы гидроксида циркония и иттрия:



Осадок многократно промывался дистиллированной водой и высушивался в СВЧ-печи [2–4].

Наноконпозиты полимер+ZrO₂ получали следующим образом: порошки изотактического полипропилена с размерами частиц 0,5–1,0 мкм при температуре 120⁰С растворяли в толуоле, органическом растворителе. Затем в исходную жидкую полимеризационную систему, не охлаждая раствор полимера, при температуре 120⁰С добавляли нанопорошки ZrO₂ – 3 мол.% Y₂O₃ с размерами частиц 21 нм. Для обеспечения седиментационной стабильности дисперсии оксида циркония в полимеризационной системе проводили смачивание нанопорошков в небольшом количестве толуола. Далее смесь нанопорошка диоксида циркония с толуолом вводилась в полимеризационную систему. Эта процедура обеспечивала равномерное и стабильное распределение порошкообразного наполнителя в исходной полимеризационной системе и в конечном материале. Методом горячего прессования при температуре плавления ПП и давлении 10 МПа из этих порошков готовили образцы наноконпозитов. Таким образом были синтезированы наноконпозиты с содержанием наполнителя ZrO₂ 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 7; 10 масс.%. Установлено, что предел заполнения полимера наполнителем составляет 10% ZrO₂.

Исследования микроструктуры образцов наноконпозитов выполнялись на оптическом микроскопе Motic AE 30/31. Морфология наноконпозитов, включая распределение наночастиц диоксида циркония по глубине полимерной матрицы, изучалась на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss).

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь наноконпозитов измерялись с помощью иммитанса МНИПИ Е7-20. Широкополосный измеритель – иммитанс Е7-20 – применялся и для измерения частотной зависимости емкостей и диэлектрических потерь при температуре $T = 293\text{К}$ в интервале частот $f = 25\text{--}10\text{ Гц}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом оптической микроскопии исследованы поверхности наноконпозитов на основе ПП+ZrO₂ при различных концентрациях ZrO₂ (рис. 1).

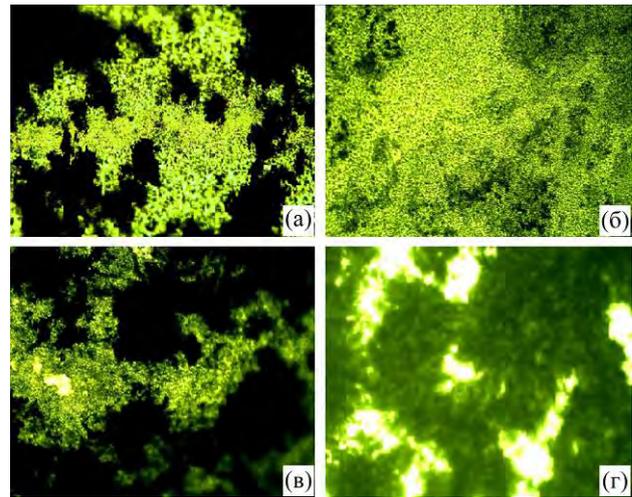


Рис. 1. Микроструктура наноконпозитов на основе ПП и диоксида циркония (оптический диапазон): (а) – ПП+0,5% ZrO₂; (б) – ПП+1% ZrO₂; (в) – ПП+5% ZrO₂; (г) – ПП+10% ZrO₂.

Установлено, что при непосредственном введении нанопорошков их частицы на первой же стадии перемешивания компонентов образуют кластерообразные фрактальные структуры в виде дендритов. Это объясняется тем, что в ходе механического перемешивания полимера с нанопорошками в присутствии частиц проходят нелинейные процессы самоорганизации наночастиц, которые приводят к появлению сложной упорядоченной структуры распределения частиц в матрице полипропилена. Для обеспечения седиментационной стабильности дисперсии оксида циркония в полимерной системе нанопорошок смачивали в небольшом количестве толуола. Затем смесь нанопорошка диоксида циркония с толуолом вводилась в полимеризационную систему. Эта процедура обеспечивала равномерное и стабильное распределение порошкообразного наполнителя в исходной полимеризационной системе и в конечном материале.

Высокая характеристическая вязкость полиолефинов, в том числе полипропилена, обеспечивает двойное преимущество: во-первых, она способствует увеличению сдвиговых напряжений, которые приводят к разрушению кластеров диоксида циркония в надмолекулярной структуре полипропилена; во-вторых, высоковязкая среда с низкой молекулярной подвижностью препятствует повторной агрегации нанонаполнителей диоксида циркония. Гомогенному распределению наночастиц в полимерной матрице способствует повышение адгезии между компонентами композиционного материала.

Электронно-микроскопическое исследование образцов наноконпозитов показывает, что разработанная технология изготовления наноконпозитов позволяет получать гомогенное и однородное распределение наночастиц диоксида циркония в

матрице полипропилена. Образцы нанокомпозитов исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (SEM, Carl Zeiss). На рис. 2–4 показаны электронно-микроскопические изображения нанокомпозитов на основе ПП+ZrO₂, сделанных при различных значениях энергии пучка электронов. Как следует из рисунков, при облучении поверхности нанокомпозитов на основе ПП+ZrO₂ пучком электронов с энергией 3 кэВ наночастицы в матрице полипропилена практически не видны. Однако при энергии пучка электронов выше 4 кэВ распределение наночастиц в полимере становятся видны и при достижении энергии пучка электронов 20 кэВ становятся четкими. Это свидетельствует о том, что наночастицы диоксида циркония распределены не на поверхности полимера, а непосредственно в объеме полимерной матрицы.

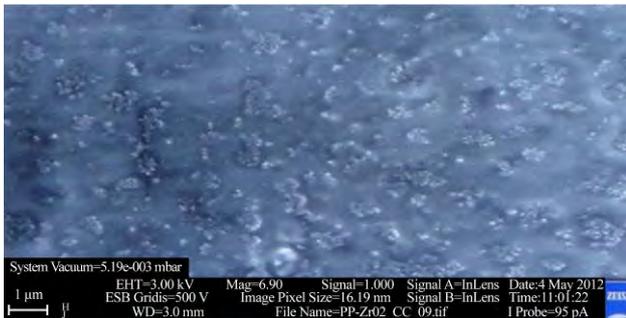


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение нанокомпозитов на основе ПП+ZrO₂ (облучение поверхности пучком первичных электронов с энергией 3 кэВ).



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение нанокомпозитов на основе ПП+ZrO₂ (облучение поверхности пучком первичных электронов с энергией 5 кэВ).

Данные приведены для распределения наночастиц ZrO₂ в матрице с массовыми концентрациями наночастиц 5%. Из рис. 4 видно, что для концентрации 5% ZrO₂ средний размер наночастиц в полимере составил 25 нм.

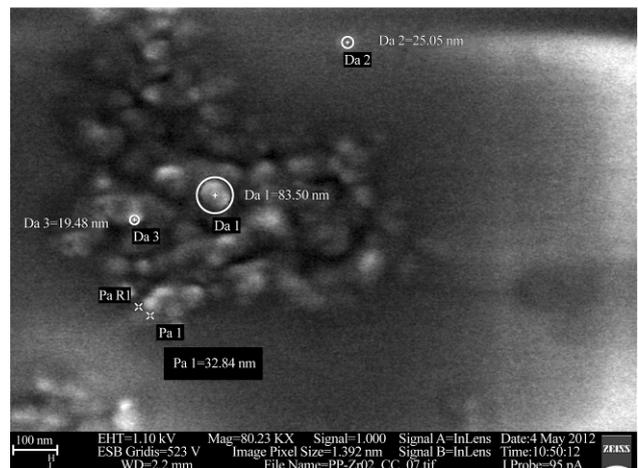
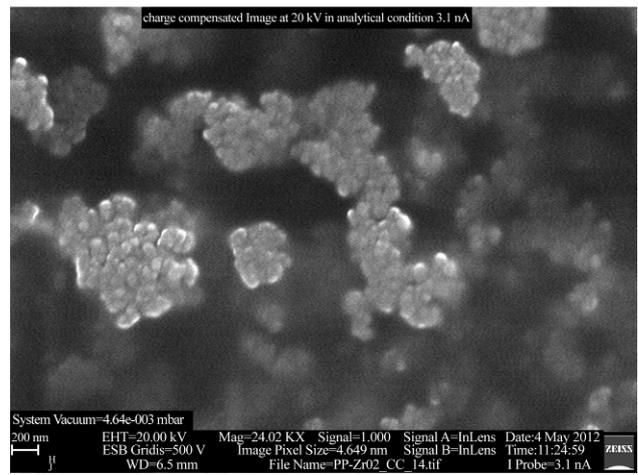
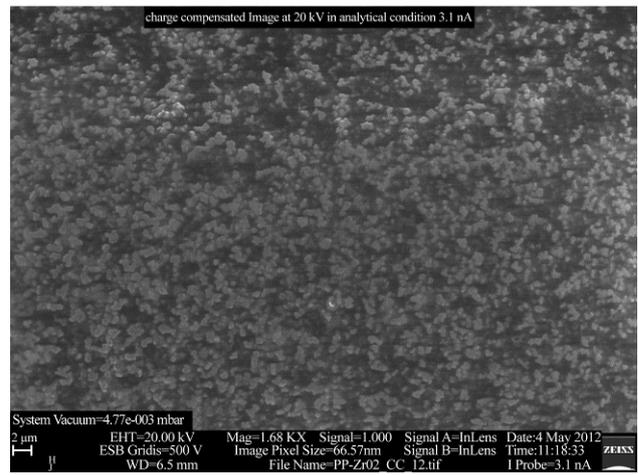


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение нанокомпозитов на основе ПП+ZrO₂ (облучение поверхности пучком первичных электронов с энергией 20 кэВ).

Изучены также диэлектрические характеристики нанокомпозиций на основе ПП+ZrO₂. Из рис. 5 и 6 видно, что с увеличением частоты значения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ нанокомпозитов уменьшаются. Уменьшение ϵ и $\text{tg}\delta$ нанокомпозитов с ростом частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации, то есть ухудшением поляризационного процесса. Следует обра-

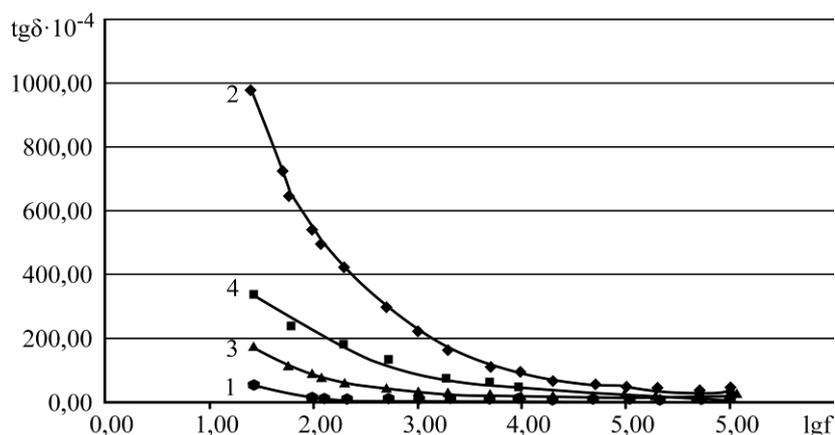


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь нанокompозита ПП+ZrO₂ от частоты. 1 – ПП; 2 – ПП+1% ZrO₂; 3 – ПП+2% ZrO₂; 4 – ПП+7% ZrO₂.

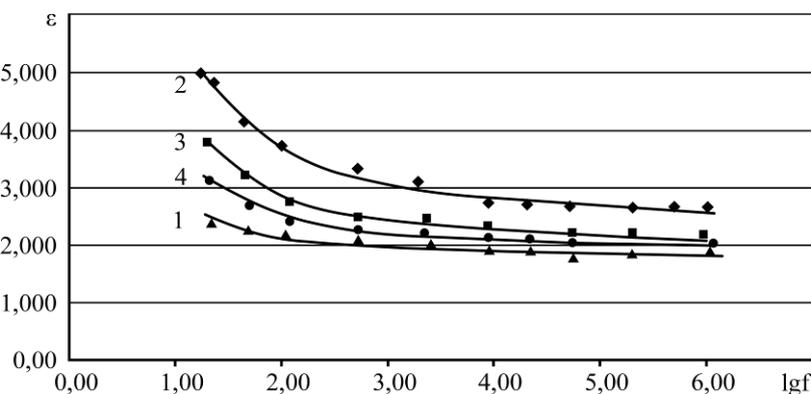


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости нанокompозита ПП+ZrO₂ от частоты. 1 – ПП; 2 – ПП+1% ZrO₂; 3 – ПП+2% ZrO₂; 4 – ПП+7% ZrO₂.

тратить внимание на то, что при малой концентрации наночастиц (1% ZrO₂) в высокочастотном диапазоне наблюдается повышенная диэлектрическая проницаемость по сравнению с образцами, полученными при их больших концентрациях: 2% и 7% ZrO₂. При маленьких концентрациях ZrO₂ и, следовательно, при малых размерах частиц неорганического материала объемная плотность дефектов значительно ниже, чем в образцах с большими размерами наночастиц ZrO₂, что сказывается не только на диэлектрических, но и других электрофизических свойствах [5–7].

Из экспериментальных фактов следует, что в нанокompозитах ПП+ZrO₂ изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты обусловливается низкочастотной поляризацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.
2. Константинова Т.Е., Пилипенко Н.П., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Даниленко И.А., Токий Н.В., Токий В.В., Дорошкевич А.С., Носолев И.К. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: збірник наукових праць*. 2004, **2**(2), 609–631.
3. Konstantinova T., Gorban O., Glasunova V., Doroshkevich A., Danilenko I., Volkova G., Synyakina S. Evolution of the Nanosized Powder System ZrO₂-Y₂O₃ at Crystallization. *Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites: abstracts*. Saint-Petersburg, 27–29 June, 2006. Saint-Petersburg, 2006. С. 58.
4. Дорошкевич А.С., Даниленко И.А., Константинова Т.Е., Глазунова В.А., Синякина С.А. Диагностика нанопорошковых систем на основе диоксида циркония методами просвечивающей электронной микроскопии. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. 2006, (13), 151–159.
5. Сажин Б.И. *Электрические свойства полимеров*. Л.: Химия, 1986. 224 с.
6. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Role of Phase Interactions in Formation of Photoluminescent and Dielectric Properties of Polymeric Nanocomposites PP+CdS. *The Journal of American Science*. 2009, **5**(6), 95–101.
7. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Hajiyeva F.V. Properties and Structure Formation of Cadmium Sulfide Nanocomposites with Polypropylene. *Journal Optoelectronics and Advanced Materials. Rapid Communications*. 2008, **2**(11), 743–745.

Поступила 20.07.12
После доработки 08.08.12

Summary

New nanocomposite structures on the base of isotactic polypropylene and nanoparticles of zirconium dioxide have been developed. The distribution of nanoparticles of zirconium dioxide have been studied by optical microscopy (Motic AE 30/31) and scanning electron microscopy (SEM, Carl Zeiss). It is demonstrated that even on the first stage of mixing components the direct introduction of nano powder into the polymeric matrix produces cluster-like fractal dendrite structures. Electron microscopy study

of the investigated samples shows that the developed technology of nanocomposite preparation allows for homogenous dispersion of the zirconium dioxide nanoparticles in the polypropylene matrix. Dielectric properties of the developed and prepared nanocomposites have been analyzed. It has been found out that in PP+ZrO₂ nanocomposites a change of a dielectric permittivity, depending on frequency, is due to low-frequency polarization.

Keywords: nanocomposite structures, polypropylene, zirconium dioxide, nanoparticles.