

# Влияние гамма-облучения на электропроводность полимерных композитов полипропилена с оксидами алюминия и железа

Ф. И. Ахмедов, А. Д. Кулиев, Р. Б. Ахвердиев, А. С. Самедова, М. Б. Гусейнова

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА,  
пр. Ходжалы, 30, г. Баку, AZ-1025, Азербайджанская Республика, e-mail: [fazil9@rambler.ru](mailto:fazil9@rambler.ru)*

Исследовалось влияние гамма-облучения на электропроводность композитов полипропилена (ПП) с различным процентным содержанием наполнителей  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Обнаружено, что чувствительность к радиации зависит как от дозы облучения, так и от количества наполнителя  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которое отражается на зависимостях логарифмического значения удельного сопротивления от температуры. Установлено, что, изменяя процентное содержание наполнителей и дозы облучения, можно модифицировать, а также управлять физическими свойствами указанных композитных материалов.

*Ключевые слова:* электрет, композит, полипропилен, оксиды алюминия и железа, электропроводность,  $\gamma$ -облучение.

УДК 541.64

## ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные системы (ГС), в том числе композитные материалы (КМ), широко используются в разных отраслях промышленности. Под гетерогенными (гетерофазными) понимаются системы, состоящие из двух или более фаз, различающихся по свойствам или химическому составу [1]. Необходимым условием гетерогенности обычно считают наличие поверхностей раздела, на которых скачком изменяется одно или несколько свойств системы.

Использование одновременно двух наполнителей связано с тем, что в гетерогенных системах чем больше фаз, тем разнообразнее свойства, проявляемые системой. При этом наполнители должны отличаться как по размеру, так и по удельному сопротивлению, которое у нас соблюдено.

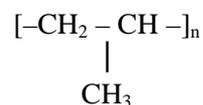
Электрические свойства ГС служат основой для разработки многочисленных приборов, используемых в электротехнике [2, 3] и электронике [4–6]. Особый интерес композиты представляют для микросенсорики [7–9].

Получение и применение КМ, их радиационное модифицирование и стойкость всегда были актуальной проблемой науки и техники. Научные открытия последних лет в направлении модификации композитных материалов ионизирующими лучами сделали эти направления более актуальными. Радиационные модифицированные полимерные материалы широко применяются в электронной, кабельной и электрохимической промышленности. Цель данной работы – изучение влияния гамма-облучения на электропроводность полимерных композитов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы композитов в виде пленок толщиной  $115 \pm 5$  мкм были получены путем горячего прессования (при давлении 10 МПа и температуре на 5–10 выше  $T_{\text{пл}}$  полимера) в течение 5 мин предварительно смешанных порошков полимера и наполнителей. При этом в качестве матрицы из класса полиолефинов использовался изотактический неполярный полимер полипропилен (ПП).

Химическая формула ПП:

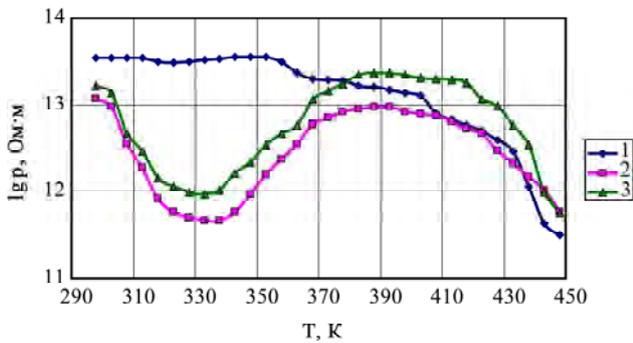


Температура плавления  $T_{\text{пл}} = 438\text{K}$ , плотность  $\rho = 0,936$  г/см. Наполнителями в виде порошка служили  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 25$  мкм) и  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d = 10$  мкм), удельные сопротивления которых  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10^{11}$  Ом·см,  $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 10^7$  Ом·см.

Облучение образцов до 70 кГр проведено на установке MRX-Г-25М на основе изотопа  $\text{Co}^{60}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости электропроводности вышеуказанных композитов от температуры показаны на рис. 1. Согласно литературным источникам, 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.

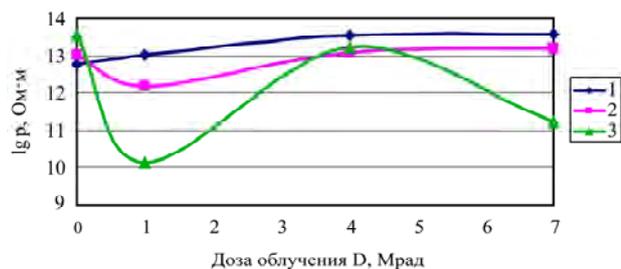


**Рис. 1.** Зависимости логарифмического значения удельного сопротивления от температуры исходных полимерных композитов с различным содержанием наполнителей, облученных при 40 кГр: 1 – ПП-96%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3%); 2 – ПП-90%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7%); 3 – ПП-93%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5%).

При температуре, превышающей температуру стеклования вследствие значительной подвижности звеньев цепи, подвижность ионов увеличивается, а это приводит к увеличению электропроводности полимера [10]. Экспериментально полученные нами результаты хорошо согласуются с интерпретацией вышеизложенной теории.

Температурные зависимости удельного сопротивления исходного и облученного композитов дозой 40 кГр (рис. 1) показывают, что композиты под номерами 2 и 3 проявляют позисторный эффект.

Для выяснения отличительного значения этого эффекта была построена кривая зависимости логарифмического значения удельного сопротивления от дозы облучения (рис. 2).



**Рис. 2.** Зависимость логарифмического значения удельного сопротивления от дозы облучения  $D$ : 1 – ПП-96%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3%); 2 – ПП-93%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5%); 3 – ПП-90%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7%).

Как видно из рисунка, электропроводность у композита под номером 1 уменьшается при всех облученных дозах. Это обстоятельство объясняется тем, что малое содержание наполнителя у композитов увеличивает стойкость к воздействию облучения [11]. Электропроводность композита 2 при облучении до 10 кГр увеличивается незначительно, дальнейшее облучение (до 40 кГр) приводит к уменьшению электропроводности, и при последующем увеличении дозы облучения (до 70 кГр) электропроводность остается постоянной. Иначе ведет себя композит 3. Элек-

тропроводность этого композита после облучения дозой 10 кГр увеличивается более чем на три порядка. Последующее увеличение дозы облучения (до 40 кГр) приводит к уменьшению электропроводности композита до исходного значения. После облучения 40 кГр электропроводность этого композита вновь увеличивается, но сравнительно медленнее, чем при облучении до 10 кГр. Как известно из литературных источников, у облученных композитных материалов происходят как сшивка, так и деструкция цепей. Это соотношение изменяется с увеличением как процентного содержания наполнителя, так и дозы облучения. Предположительно при дозе облучения до 10 кГр у композита, содержащего более 4% наполнителя (то есть у композитов 2 и 3), преобладает деструкция над сшивкой цепей, в то время как при дозе облучения от 10 до 40 кГр, наоборот, процесс сшивки преобладает над деструкцией цепей. Это обстоятельство говорит о том, что, изменяя процентное соотношение наполнителей и дозы облучения, можно модифицировать, а также управлять физическими свойствами композитных материалов. При сравнении зависимости удельного сопротивления от дозы облучения при всех дозах облучения композита ПП-90%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7%) с поведением композита ПП/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который исследован в [12], видно, что при 7%  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  этот композит проявляет стойкость к радиации. Композит ПП-90%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7%) обнаруживает при этом иной характер. Можно предположить, что в композите ПП-90%/( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3% +  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7%) чувствительность к радиации связана с количеством наполнителя  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которое отражается на зависимостях.

Для изучения структурных особенностей пленок полипропилена с различным содержанием  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до и после облучения радиацией в данной работе применялся метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре 640 IR (фирма Varian) в диапазоне волновых чисел 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Для определения дефектов в исследуемых пленках использовалась характеристическая частота около 1700  $\text{cm}^{-1}$  (карбонильная группа). Этот метод позволяет получить информацию о структуре пленок и их дефектах [14].

В ИК-спектрах пленок на основе полипропилена с различным содержанием  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до облучения радиацией наблюдаются полосы поглощения (при 757,01  $\text{cm}^{-1}$ ), ответственные за маятниковые колебания метиленовых групп, а также полосы поглощения деформационных (при 1375,77  $\text{cm}^{-1}$ ) и валентных колебаний (при 2867,73, 2950,08  $\text{cm}^{-1}$ ), характерных

для метильных групп. Полосы поглощения деформационных (при  $1453,92 \text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний (при  $2837,89 \text{ см}^{-1}$ ) соответствуют метиленовым группам. Кроме того, в спектре имеются полосы деформационных (при  $1327,74 \text{ см}^{-1}$ ) и валентных (при  $2917,16 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний, характерных для СН-групп. В спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области  $3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$  с максимумами при  $3376,30 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса, по-видимому, относится к ОН-группам молекул воды, адсорбированным на поверхности оксидов металлов, и интенсивность ее растет с увеличением процентного содержания оксидов металлов в полипропилене. Кроме перечисленных полос поглощения, в спектрах наблюдаются полосы поглощения (при  $972,51$  и  $997,78 \text{ см}^{-1}$ ) практически одинаковой интенсивности, что возможно лишь в том случае, если цепи изотактического пленочного полипропилена имеют структуру как спирали, так и плоского зигзага [13]. Отметим, что в пленке полипропилена без добавления оксидов металлов также имеются полосы поглощения (при  $972,51$  и  $997,78 \text{ см}^{-1}$ ) практически одинаковой интенсивности. Согласно литературным данным [14, 15], принято считать, что в полипропилене, изготовленном стандартным способом, преобладает изотактическая конфигурация молекул (более 95%) с конформацией спирали 1-3/1.

Таким образом, анализ ИК-спектров пленок полипропилена с различным содержанием  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  показал, что введение в пленку ПП оксидов металлов не изменяет ее структуру и не приводит к дефектам.

ИК-спектры пленки (ПП+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (93+2+5)%) после облучения дозой 10 кГр идентичны с ИК-спектром этой пленки до облучения.

В то же время в ИК-спектре пленки (ПП +  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  +  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (93+2+5)%) после облучения дозой 40 и 70 кГр наблюдается широкая полоса поглощения в области  $1700\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $1712 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к карбонильным группам. Появление этой полосы свидетельствует о начале деструкции пленки и образовании в ней дефектов в виде карбонильных групп.

Полученные результаты по ИК-спектрам подтверждают вышеизложенные высказывания о влиянии облучения на электропроводность указанных композитов.

### ВЫВОДЫ

Исследование влияния гамма-облучения на электропроводность полимерных композитов ПП/( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  +  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с различным количеством наполнителей  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  получены следующие закономерности.

Композиты ПП-93%/( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 2% +  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 5%) и ПП-90%/( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 3% +  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – 7%) проявляют позисторный эффект.

Обнаружено, что чувствительность к радиации связана с количеством наполнителя  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которое отражается как на зависимостях логарифмического значения удельного сопротивления от температуры, так и от дозы облучения. Установлено, что, изменяя процентное соотношение наполнителей и дозы облучения, можно модифицировать, а также управлять физическими свойствами указанных композитных материалов.

В ИК-спектрах композитов, облученных дозами 40 и 70 кГр, наблюдаются полосы поглощения в области  $1700\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$  с максимумом  $1712 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии дефектов в виде карбонильных групп.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Физическая энциклопедия*. Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. 704 с.
2. Петров В.М., Гагулин В.В. Радиопоглощающие материалы. *Неорганические материалы*. 2001, **37**(2), 135–141.
3. Врублевский М.Е., Зайцев Ю.В., Тихонов А.И. *Силовые резисторы*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 256 с.
4. Likarev K.K. Single B – Electron Devices and their Applications. *Prose Endings of the IEEE*. 1999, **87**(4), 606–632.
5. *Аморфные и поликристаллические полупроводники*. Под ред. В. Хейванга. М.: Мир, 1987. 160 с.
6. Мильвидский М.Г., Чалдшев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. *ФТП*. 1998, **32**(5), 513–522.
7. Гаськова А.М., Румянцев М.Н. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров. *Неорганические материалы*. 2000, **36**(3), 369–378.
8. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Куприянов Л.Ю. Особенности микроструктуры и сенсорные свойства нанонеоднородных композитных пленок. *Журнал физической химии*. 2000, **74**(3), 459–465.
9. Герасимов Г.Н. Влияние света и адсорбции газов на электропроводность наногетерогенных металл-полимерных материалов. *Химическая физика*. 1998, **17**(6), 168–173.
10. Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Викторovich А.С., Гороховатский И.Ю., Карулина Е.А., Тазенков Б.А., Темнов Д.Э., Чистякова О.В. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектролитов-волоконистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена. *Известия РГПУ А.И. Герцена. Естественные и точные науки*. 2009, (11), 47–61.
11. Пинчук Т.Н., Диденко Т.П., Дмитренко О.П., Кулиш Н.П. и др. Радиационная модификация

физико-механических свойств изотактического полипропилена с многостенными углеродными нанотрубками. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2009, (4–2), 275–278.

12. Магеррамов А.М., Ахмедов Ф.И., Нуриев М.А. Влияние  $\gamma$ -облучения на электрофизические свойства композитов ПП/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. АМЕА Хəбərləri. 2012, (2), 72–75.
13. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье КР и Фурье ИК-спектры полимеров. Справочник. М.: Физматлит, 2001. 656 с.
14. Тарутина Л.И., Познякова О.Ф. *Спектральный анализ полимеров*. Л.: Химия, 1986. 248 с.
15. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. *Полипропилен (свойства и применение)*. М.: Химия, 1974. 272.

Поступила 14.03.13  
После доработки 23.07.13

### Summary

The effects of gamma irradiation on the electrician conductivity of composites of polypropylene (PP) with various percentages of fillers  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been investigated. It has been established that the senility to radiation is associated with the amount of filler  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is reflected as the dependence of logarithmic values of resistivity on temperature and on the radiation dose. It has been found out that by changing the composition percentage of fillers and dose the irradiation can be modified and physical properties of the composite materials under study can be controlled.

*Keywords: electret, resin, polypropylene, aluminum oxide, iron oxide, electro conductivity,  $\gamma$ -radiation.*