

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, Az-1143, Республика Азербайджан, musafir_g@rambler.ru,
rafiqa55@rambler.ru*

Введение. Несмотря на большие успехи, достигнутые в области синтеза полимеров с собственной проводимостью, проблема получения электропроводящих композиционных материалов (ЭКМ), обладающих сочетанием разнообразных свойств, не теряет своей актуальности, поскольку невысокая механическая прочность и химическая нестабильность синтезированных полимеров ограничивают возможности их практического использования [1]. Наиболее простой способ их получения – введение в полимерную матрицу твердых нерастворимых наполнителей неорганической природы в виде дисперсных частиц. Дисперсные наполнители способны вызывать поляризационные явления за счет наличия границ раздела наполнитель – полимерное связующее. Это обстоятельство, как правило, в значительной мере влияет на структуру исходного полимера, что при воздействии различных факторов определяет свойства композиционных материалов. В свете интенсивно развиваемых в настоящее время теоретических представлений о взаимосвязи молекулярных движений и свойств полимерных материалов [2, 3] представляет интерес исследования влияния дисперсных наполнителей на закономерности изменения их свойств. Известно также [4–6], что одним из эффективных способов модифицирования полиолефинов является применение ионизирующего излучения. Каждый из названных способов модифицирования полиолефинов производит изменения в определенном направлении конкретного свойства или ограниченной группы свойств полимерного материала. Более универсальный характер имеет способ модифицирования полиолефинов путем воздействия ионизирующего излучения на композиционные материалы. Такой способ открывает новые возможности в направленном регулировании структуры и свойств полимеров. При этом возможно как суммарное воздействие на полимеры модифицирующих факторов, так и их неаддитивный вклад.

В настоящей работе представлены первичные результаты экспериментального исследования концентрационных, дозовых и температурных зависимостей электропроводности полимерных композитов в постоянном и переменном электрических полях.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использовали композиты на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 20806-024 с окисью меди (Cu_2O) и бария (BaO). Композиции, содержащие объемной концентрации до 50% указанных добавок, были получены из гомогенной смеси порошков ПЭВП и наполнителя с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 433 К и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации: закалка – охлаждение образца в смеси вода – лед. Размер частиц наполнителей составлял менее 50 мкм.

В экспериментах использовали образцы в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 100–150 мкм. Ввиду высокой липкости поверхности образцов надежный электрический контакт электродов обеспечивался применением накладных электродов диаметром 30 мм из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Пленочные образцы композитов подвергали γ -излучению при комнатной температуре на установке с источником излучения ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы $3,3 \cdot 10^3$ Гр/ч.

Объемную электропроводность на постоянном токе σ_{ac} измеряли тераометром Е6-13А двухэлектродным методом в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образца. Электропроводность σ_{ac} , диэлектрическую проницаемость ϵ_{ac} и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в переменных полях определяли в направлении, перпендикулярном плоскости прессования образца с использованием измерителя иммитанса типа Е7-20 в диапазоне частот $25 \cdot 10^6$ Гц и температур 293–413К.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены зависимости электропроводности от поглощенной дозы (D) γ -облучения для ПЭВП (кривая 1) и композиций на его основе (кривые 2 и 3).

Как видно, увеличение D до $50 \cdot 10^3$ Гр практически не влияет на σ_{dc} чистого полиэтилена. Предполагаем, что неизменность σ_{dc} ПЭВП с ростом D в исследованном диапазоне обусловлена тем, что большинство электронов, порожденных при каждом акте ионизации, не выходя за пределы сферы кулоновского поля своих ионов, рекомбинируют с ними и не могут участвовать в процессе проводимости.

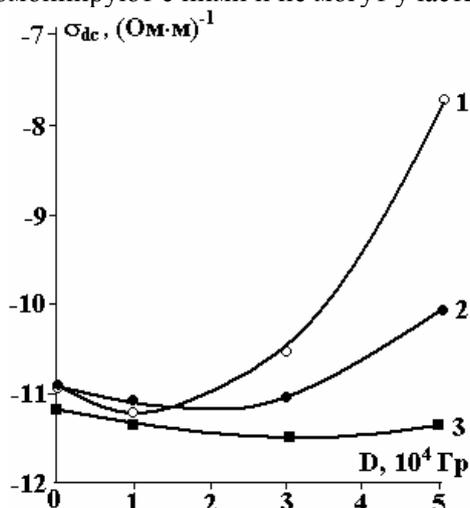


Рис. 1. Зависимость электропроводности на постоянном токе от поглощенной дозы γ -излучения полимерных композитов на основе ПЭВП (1) и наполнителей BaO (2) и Cu₂O (3)

При переходе от чистого ПЭВП к наполненным системам, содержащим 5% об. Cu₂O и BaO, наблюдается увеличение σ_{dc} . Следует отметить, что степень увеличения σ_{dc} композита с наполнителем Cu₂O заметно выше, чем в случае BaO. Определяющее влияние химической природы наполнителей на электропроводность композитов однозначно свидетельствует о том, что именно наполнители, а не основной материал являются донорами носителей тока.

На рис. 2 приведены зависимости электропроводности на постоянном токе от объемного содержания наполнителя для композиций на основе ПЭВП и дисперсных оксидов Cu₂O и BaO до (кривые 1, 2) и после (кривые 3, 4) γ -облучения. Видно, что введение в ПЭВП до 5% об. Cu₂O и BaO приводит к незначительному увеличению его электропроводности. Сопоставление концентрационных зависимостей электропроводности показывает, что γ -излучение по-разному влияет на значение σ_{dc} композитов и меняет ход зависимости $\sigma_{dc}=f(\Phi)$. В случае наполнителя Cu₂O электропроводность системы ПЭВП+ Cu₂O в исследованном диапазоне концентрации возрастает более чем на один порядок. А в случае BaO с увеличением Φ электропроводность системы незначительно уменьшается, при $\Phi=3\%$ об. достигает минимума, а затем также незначительно растет. Предполагаем, что это связано с появлением тока обратной полярности у этих композитов при γ -облучении. Следует отметить, что и в этом случае степень изменения электропроводности σ_{dc} композита с дисперсным наполнителем Cu₂O заметно больше, чем с BaO.

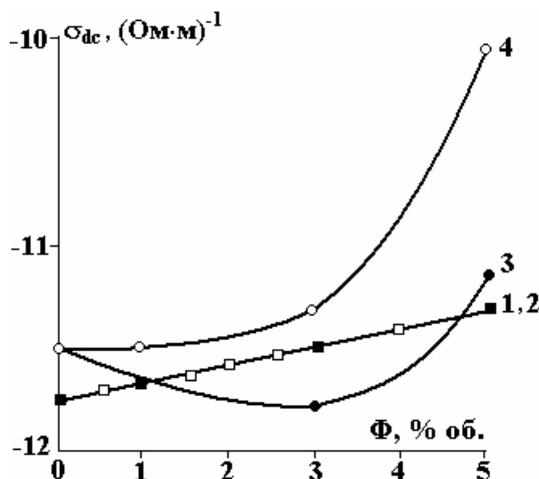


Рис. 2. Концентрационные зависимости электропроводности на постоянном токе для композитов на основе ПЭВП и наполнителей BaO и Cu₂O до (1,2) и после (3,4) γ -облучения. Поглощенная доза $3 \cdot 10^4$ Гр

Исследованы и зависимости электропроводности на постоянном токе от температуры для ПЭВП и композитов на его основе с наполнителями Cu_2O и BaO . Типичные кривые этих зависимостей на примере композита ПЭВП + 5% об. Cu_2O до (кривая 1) и после (кривые 2, 3) γ -облучения представлены на рис. 3. Во всех случаях электропроводность σ_{dc} необлученных образцов практически не изменяется. Температурные зависимости электропроводности облученных образцов более сложны и немонотонны, а именно величина σ_{dc} с увеличением температуры (до 353–363 К) растет, а затем уменьшается почти до уровня электропроводности необлученных композитов. Падение σ_{dc} с ростом температуры показывает, что зависимость электропроводности от температуры меняет знак. Это может быть связано с изменением электрических свойств компонентов и разностью коэффициентов теплового расширения полимера и наполнителя. В результате чего при нагревании происходит разрыв проводящих цепочек, по которым идет транспорт носителей тока.

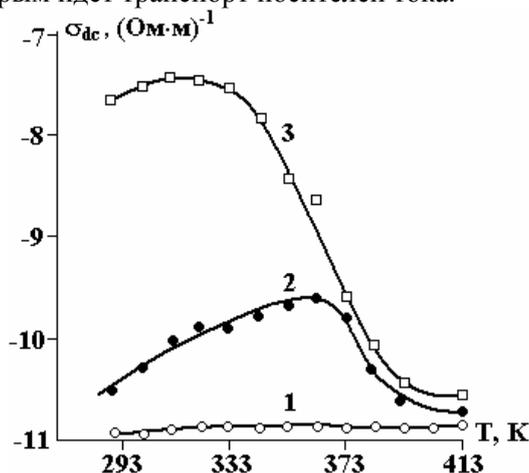


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе образцов ПЭВП + 5% об. Cu_2O при разных поглощенных дозах γ -излучения D , Гр: 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^4$; 3 – $5 \cdot 10^4$

Использование в последние годы композитов в электронных и радиотехнических устройствах вызывает потребность в материалах со строго заданными электрическими свойствами в переменных электрических полях, что стимулирует проведение экспериментальных работ, посвященных электрическим свойствам [1, 7, 8].

На рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности исследуемых материалов на частоте 1 кГц. Видно, что в переменных полях сохраняется та же зависимость от температуры, что и на постоянном токе. Известно, что электропроводность в переменных полях является суммой двух составляющих – сквозной электропроводности (как правило, совпадает с электропроводностью на постоянном токе) и релаксационной части:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \sigma_{rel},$$

σ_{rel} определяется релаксационными процессами в полимере, наполнителе и на межфазной границе. Значение σ_{rel} композитов в основном определяется интенсивностью процесса межфазной поляризации [9, 10].

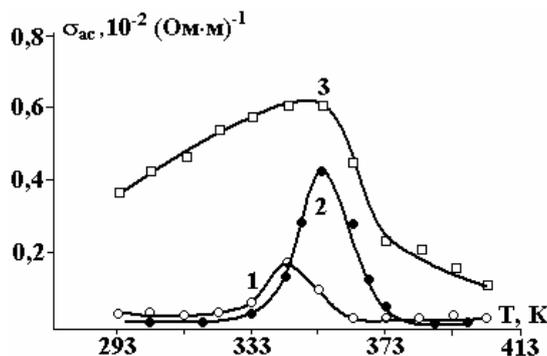


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности при частоте 1 кГц для ПЭВП (1), ПЭВП + 5% об. Cu_2O (2) и ПЭВП + 5% об. BaO (3) и при дозе облучения $D = 5 \cdot 10^4$ Гр

Следует отметить, что в отличие от предыдущих случаев степень изменения электропроводности композитов ПЭВП+5%об. ВаО в переменном электрическом поле в исследованном температурном интервале выше, чем для композитов ПЭВП + 5% об. Cu_2O .

Установленные экспериментальные зависимости еще не позволяют сделать заключительный вывод о конкретном механизме электропроводности в исследованных γ -облученных композитных материалах.

Вопрос определения механизма транспорта носителей зарядов в γ -облученных композиционных материалах в широком диапазоне концентрации наполнителя, поглощенной дозы и температуры требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., McQueen D.H. Высокомолекулярные соединения. А., 2004. Т. 46. № 6. С.1061.
2. Хатинов С.А., Жугаева Ю.Р., Сичкарь В.П. Высокомолекулярные соединения. Б. 1998. Т. 40. №12. С. 2068.
3. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Высокомолекулярные соединения. А., 2000. Т. 42. № 12. С.16.
4. Гардиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наук.думка. 1986, 176 с.
5. Гардиенко В.П., Вапиров Ю.М., Ковалева Г.Н. Пластические массы. 2008. № 4. С.6.
6. Маггеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001. С. 327.
7. Карулина Е.А., Ханин С.Д. // Межд.конф. "Электрическая изоляция-2002". Санкт-Петербург, 2002. С. 190.
8. Khanin S.D., Karulina E.A. // Proc.10-th Int.Symp. on Electrets. Greece, Athens. 1999. P.517.
9. Ryvkina N.G., Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., McQueen D.H. // Proc.Int.Symp.EUROFILLERS. Villeurbanne, 1999. (4 pp.on CD).
10. Рывкина Н.Г., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т. // Изв. РАН.Сер.физ.2000. Т. 64. № 9. С.1750.

Поступила 02.03.09

Summary

The electrical properties of polymer composition materials with dispersed fillers were investigated. The dependence of the conductivity on the concentration, absorbed doze of γ -irradiation and temperature was studied. The narrow connection of the electroconductivity of the compositions and the chemical natural of the fillers was shown. It has been determined that the change caused by the interaction of γ - radiation with the fillers isle to considerably increase electroconductivity of polymeric composition.
