

УДК 661.715.1+537.311.3

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2022 г. М. М. Михайлов<sup>а</sup>, \*, В. А. Горончко<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
Томск, 634000 Россия

\*e-mail: Membrana2010@mail.ru

\*\*e-mail: W\_Goronchko@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2021 г.

После доработки 17.12.2021 г.

Принята к публикации 28.12.2021 г.

В работе представлены результаты исследований влияния модифицирования полипропилена наночастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  на электропроводность до и после облучения потоком электронов ( $E = 30$  кэВ,  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Описана методика изготовления нанокompозитов на основе полипропилена с добавлением наночастиц. В результате исследований выявлено увеличение электропроводности до 34% при введении наночастиц в объем полимера. Облучение потоком заряженных частиц так же приводит к небольшому увеличению электропроводности, на 5–6%. Подобные материалы находят применение в качестве экранирования электромагнитного излучения, антистатических покрытий приборов.

**Ключевые слова:** нанокompозиты, нанопорошки оксидных соединений, полипропилен, электропроводность полимеров, модифицирование полимеров, изготовление нанокompозитов, поверхностное сопротивление полимеров.

**DOI:** 10.31857/S1028096022060115

### ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе полимеров, в объеме которых содержатся наночастицы или группы наночастиц относят к числу материалов, актуальных для изучения в настоящее время. Модифицирование полимеров наночастицами позволяет добиться улучшения собственных характеристик, а также возможно получить материалы с совершенно новыми свойствами. Введение наночастиц приводит к увеличению стойкости полипропилена к воздействию излучения частиц высоких энергий, к увеличению механической прочности [1, 2]. Большой интерес представляют полимерные материалы с высокой электропроводностью. Они находят применение для экранирования электромагнитного излучения и в качестве антистатических покрытий приборов и устройств [3–6].

Целью настоящей работы является исследование поверхностной электропроводности образцов полипропилена (ПП), модифицированных наночастицами оксидных соединений разной концентрации, определение влияния облучения потоком электронов с энергией 30 кэВ на электропроводность исследуемых образцов.

### МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали нанопорошки  $\text{TiO}_2$  (размер наночастиц 50–70 нм, удельная поверхность 150 м<sup>2</sup>/г),  $\text{SiO}_2$  (размер наночастиц 10–12 нм, удельная поверхность 180–220 м<sup>2</sup>/г) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер наночастиц 20–40 нм, удельная поверхность 100–130 м<sup>2</sup>/г) полученные плазмохимическим синтезом и полипропилен марки РРН030GP, представленный в виде гранул шарообразной формы прозрачного цвета, диаметром 2–4 мм.

Изготовление образцов нанокompозитов проводили на установке пластографе Брабендера. Полимер в виде гранул засыпали на приводимые в движение шнеки. С изменением крутящего момента шнеков, температура достигала температуры плавления (160°C). После расплавления в полимер вводили необходимое количество нанопорошков. Равномерное распределение наполнителя осуществлялось перемешиванием расплава до образования однородной массы. После 15 мин нагрев отключали. Готовый образец запекали при температуре 165°C под давлением в прессе. Было приготовлено 13 образцов в виде прямоугольных бло-

**Таблица 1.** Зависимость поверхностного сопротивления  $R_s$  (МОм) чистого и модифицированного ПП от типа и концентрации наночастиц до и после облучения электронами

Тип образца	ПП + $n\text{SiO}_2$		ПП + $n\text{TiO}_2$		ПП + $n\text{Al}_2\text{O}_3$	
	$R_s$ (МОм) до облучения	$R_s$ (МОм) после облучения	$R_s$ (МОм) до облучения	$R_s$ (МОм) после облучения	$R_s$ (МОм) до облучения	$R_s$ (МОм) после облучения
0	35	33	35	33	35	33
1	34	32	31	29	30	29
2	33	30	29	27	28	27
3	31	30	27	24	25	24
5	30	29.5	25	22	23	19

ков  $0.1 \times 3 \times 5$  см с концентрацией наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  0, 1, 2, 3 и 5 мас. % [7, 8]. Медные контакты на поверхность всех образцов наносили методом термического испарения, расстояние между ними составляет 1 см.

Облучение осуществляли электронным потоком в установке – имитаторе условий космического пространства “Спектр-1”. Энергия электронов составляла  $E = 30$  кэВ, электронный поток  $\varphi = 5 \times 10^{12}$  см $^{-2}$  с $^{-1}$ , флуенс электронов  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  см $^{-2}$ , вакуум  $5 \times 10^{-7}$  Торр при  $T = 300$  К [9].

В данном исследовании измерялось поверхностное сопротивление образцов при помощи широкополосного анализатора иммитанса E7-28 при  $T = 300$  К. Принцип действия прибора следующий: напряжение рабочей частоты от генератора поступает через измеряемый объект на преобразователь, который формирует два синусоидальных напряжения (пропорциональное току, протекающему через объект, и пропорциональное напряжению на объекте), преобразующиеся в цифровую форму. Значение измеряемых параметров определяется расчетным путем и отображается на дисплее.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости поверхностного сопротивления (МОм) модифицированного полипропилена от типа и концентрации наночастиц до и после облучения электронами образцов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что с увеличением концентрации наночастиц от 1 до 5 мас. % сопротивление модифицированных образцов уменьшается. Уменьшение происходит без экстремальных значений. У не модифицированного образца оно составляет 35 МОм. После модифицирования уменьшается до 30, 25 и 23 МОм для наночастиц  $n\text{SiO}_2$ ,  $n\text{TiO}_2$  и  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно. Наибольшее изменение сопротивления происходит у образцов, модифицированных наночастицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

наименьшее – при модифицировании наночастицами  $\text{SiO}_2$ .

После облучения электронами сопротивление уменьшается для всех образцов. В зависимости от концентрации наночастиц наименьшие изменения происходят в образце, модифицированном наночастицами  $n\text{SiO}_2$  – от 33 до 29.5 МОм. Затем следуют образцы, модифицированные наночастицами  $\text{TiO}_2$  – от 33 до 22 МОм. Наибольшие изменения характерны для образцов, модифицированных наночастицами  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  – от 33 до 19 МОм.

Графические зависимости сопротивления от концентрации наночастиц исходных и модифицированных образцов полипропилена (ПП) до и после облучения показаны на рис. 1. Для образца ПП +  $n\text{SiO}_2$ , как до, так и после облучения заметны два участка в зависимости сопротивления от концентрации наночастиц. Скорость уменьшения сопротивления на первом участке существенно больше, чем на втором. До облучения изменение скорости происходит при концентрации 3 мас. %, после облучения – при 2 мас. %.

Для образца ПП +  $n\text{TiO}_2$  до облучения в первом приближении можно принять, что в зависимости от концентрации наночастиц сопротивление уменьшается по закону, близкому к экспоненте. После облучения уменьшение сопротивления происходит почти линейно с ростом концентрации наночастиц.

В зависимости сопротивления от концентрации наночастиц до и после облучения образца ПП +  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  близки к зависимостям, для образца, модифицированного наночастицами  $n\text{TiO}_2$ : в первом приближении по закону, близкому к экспоненте до облучения и почти линейно в облученном образце.

Таким образом, зависимости сопротивления от концентрации наночастиц исходных и облученных образцов ПП +  $n\text{TiO}_2$  и ПП +  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  являются линейными. Для образца ПП +  $n\text{SiO}_2$  они близки к экспоненциальной. Отличие абсолютных значений исходных модифицированных об-

разцов ПП не большие. Максимальное различие происходит у образца ПП +  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  – от 35 до 23 МОм. После облучения также наблюдаются изменение поверхностного сопротивления. Максимальное значение характерно для того же образца ПП +  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  – от 33 до 19 МОм.

Полимерные цепи не участвуют в переносе электрических зарядов. Электропроводность может повышаться за счет контактных явлений на границе наполнитель-полимер и наличия низкомолекулярных примесей, которые являются источниками свободных ионов [3].

При модифицировании ПП наночастицами больших концентраций проводимость может быть увеличена на 8–10 порядков. Это достигается путем увеличения концентрации наночастиц до порога перколяции, при достижении которого рост проводимости имеет скачкообразный характер [4]. Концентрация наночастиц в объеме ПП будет составлять примерно 30 мас. %. Это крайне негативно отразится на механических и поверхностных свойствах композитов. Если же концентрация наночастиц в композитах не большая ( $C \leq 5$  мас. %), то модифицирование приводит к повышению стойкости на растяжение и к действию электронов с энергией 30 кэВ.

Отличия проводимости образцов, модифицированных различными типами наночастиц, может быть обусловлено формой наночастиц (например, при введении нанотрубок в полимере образуются проводящие каналы) и распределением наночастиц в объеме полимерной матрицы [5, 6, 10]. Но наибольший вклад вносит размер наночастиц [11]. В нашем случае нанопорошки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются диэлектриками с низкой электропроводностью, для них характерен квантовый размерный эффект. Он проявляется в появлении дискретных электронных уровней, связанных с ограничением длины свободного пробега электронов, что приводит к уменьшению электропроводности. Нанопорошок  $\text{TiO}_2$  является полупроводником  $n$ -типа проводимости. Все типы наночастиц характеризуются электронным типом проводимости [12].

На проводимость исследуемых композитов может влиять и фазовое состояние нанопорошков: наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  обладают кристаллической структурой, наночастицы  $\text{SiO}_2$  – находятся в аморфном состоянии [13].

При воздействии излучения на образцы ПП наблюдается увеличение проводимости (рис. 1). Это связано с тем, что полипропилен является преимущественно сшивающимся полимером, в образцах происходит разрыв полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов и ненасыщенных связей [14, 15]. Также при облучении в полимере, вероятнее все-

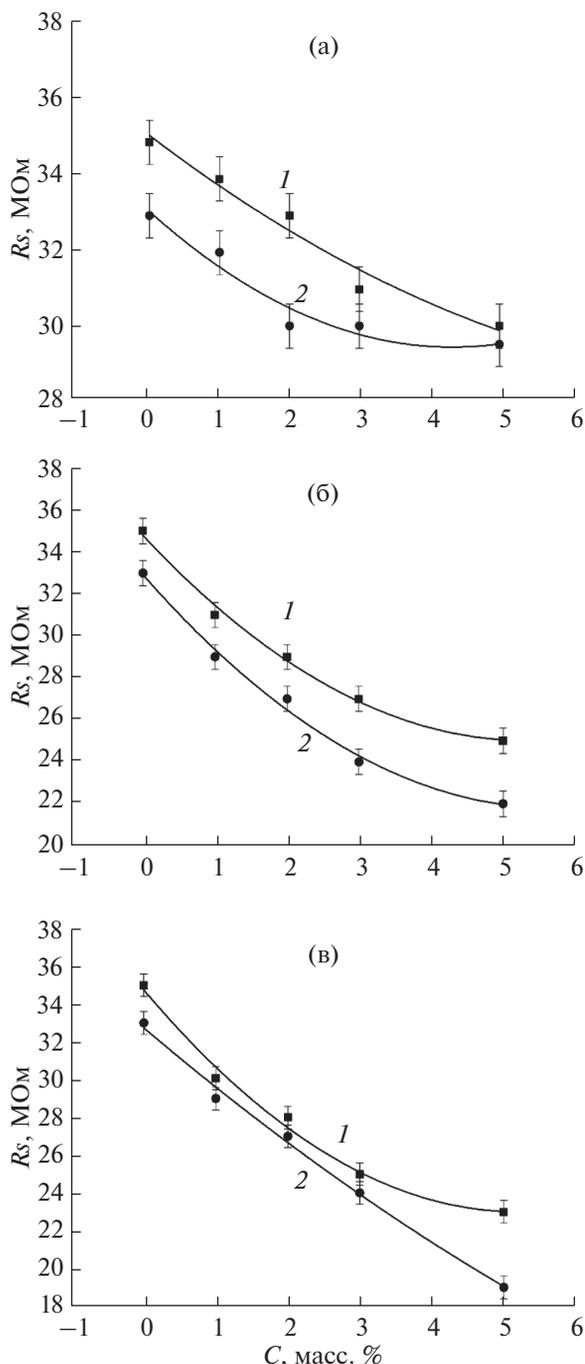


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления от концентрации наночастиц в объеме ПП: 1 – до облучения, 2 – после облучения электронами ( $E = 30$  кэВ,  $\phi = 5 \times 10^{12}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>): а – ПП +  $n\text{SiO}_2$ , б – ПП +  $n\text{TiO}_2$ ; в – ПП +  $n\text{Al}_2\text{O}_3$ .

го, происходит образование сопряженных двойных связей, которое обуславливает возникновение повышенной проводимости у облученных полимерных композитов [16–18]. Во время действия излучения в полимерах может возникать наведенная проводимость, которая зависит от

интенсивности излучения по корневому закону, т.е. при малых значениях дозы она может быть больше статистической на несколько порядков. После прекращения облучения наведенная проводимость спадает по гиперболическому закону и уравнивается со статической проводимостью [19].

Малое изменение проводимости после облучения электронами определяется тем, что ее измеряли не вовремя, а после облучения и пребывания облученных образцов в атмосфере. За это время, равное нескольким суткам, в образцах могли пройти релаксационные процессы, а также могло осуществиться взаимодействие газов атмосферы с образованными при облучении свободными электронами, радикалами и другими дефектами. Свободные электроны могли быть захвачены дефектами, молекулами атмосферы, а свободные радикалы превратиться в перекисные. Поэтому настоящие результаты, вероятнее всего, отличаются от результатов, полученных при измерении проводимости таких структур непосредственно во время облучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что введение наночастиц приводит к увеличению поверхностной проводимости полипропилена. С увеличением концентрации вводимых наночастиц до 5 мас. % происходит увеличение проводимости: на 15% для ПП +  $n\text{SiO}_2$ , на 28% для ПП +  $n\text{TiO}_2$  и на 34% для ПП +  $n\text{Al}_2\text{O}_3$ . После облучения электронами модифицированных образцов ПП проводимость увеличивается незначительно, в среднем на 5–6%. Увеличение проводимости обусловлено тем, что в полипропилене при воздействии излучения происходит разрыв полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов и ненасыщенных связей, также происходит образование сопряженных двойных связей, из-за которого появляется повышенная проводимость.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90096.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhailov M.M., Lebedev S.M., Sokolovskiy A.N., Goronchko V.A.* // Polym. Compos. V. 40. P. 3050. <https://doi.org/10.1002/pc.25148>
2. *Горончко В.А.* Изучение механических свойств полиэтилена, модифицированного наночастицами диоксида кремния // Сб. тез. Докл. Международной молодежной научной конференции XLVII

“Гагаринские чтения” 2021. М.: Московский авиационно-технологический университет, 2021. С. 996.

3. *Akhmedov F.I., Asadova A.Z., Guseinova M.E., Kulliev A.D.* // Surface Engineering and Appl. Electrochem. 2011. V. 47. № 5. P. 388. <https://doi.org/10.3103/S1068375511050024>
4. *Azeev O.A., Varzaprev Yu.H., Smirnov V.A.* // Известия ЮФУ. Технические науки. 2011. № 4(117). С. 77.
5. *Moučka R., Mravčáková M., Vilčáková J., Omastová M., Sába P.* // Materials & Design. V. 32. I. 4. 2011. P. 2006.
6. *Karbovnyk I., Olenych I., Aksimentyeva O.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11(1). P. 84. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1293-0>
7. *Whelan A.* Polymer Technology Dictionary. Springer Science & Business Media. 2012. 555 p.
8. *Ahamad A., Chaudhari A., Patil C., Mahulikar P., Hundiwale D.* // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2012. V. 51:8. P. 786. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.663045>
9. *Kositsyn L.G., Mikhailov M.M., Kuznetsov N.Ya., Dvoretiskii M.I.* // Instrum. and Experim. Techn. 1985. V. 28. P. 929.
10. *Coetsee D., Venkataraman M., Militky J., Petru M.* // Polymers (Basel). 2020. V. 12(4). P. 742. Published 2020 Mar 27. <https://doi.org/10.3390/polym12040742>
11. *Huseynov E.* // Phys. Lett. A. V. 380. I. 38. 2016. P. 3086.
12. *Chereches E.I., Minea A.A.* // Nanomaterials (Basel). 2019 Aug 29. V. 9(9). P. 1228. <https://doi.org/10.3390/nano9091228>
13. *Neshchimenko V., Li C., Mikhailov M., Lv J.* // Nanoscale. 2018. 10. 22335. <https://doi.org/10.1039/C8NR04455D>
14. *Singh N.L., Sharma A., Shrinet V., Rakshit A.K., Avasthi D.K.* // Bull. Mater. Sci. 2004. V. 27. P. 263. <https://doi.org/10.1007/BF02708515>
15. *Svoboda P., Trivedi K., Stoklasa K., Svobodova D., Ougizawa T.* // R. Soc. Open Sci. 2021. <https://doi.org/10.1098/rsos.202250>
16. *Ахмедов Ф.И.* // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 1. С. 14.
17. *Irfan M., Ali S., Tahir M., Rafique M.* // Polymers and Polymer Composites. 2019. V. 27(3). P. 103. <https://doi.org/10.1177/0967391118809437>
18. *Wang J., Kazemi Y., Wang S., Hamidinejad M., Mahmud M.B., Pötschke P., Park C.B.* // Composites Part B: Engineering. 2020. V. 183.
19. *Бекман И.Н.* Измерение ионизирующих излучений: курс лекций. М.: МГУ. Химический факультет, каф. радиохимии, 2006.

## Change in the Electrical Conductivity of Polypropylene Modified with Nanoparticles of Oxide Compounds

M. M. Mikhailov<sup>1, \*</sup>, V. A. Goronchko<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>*Tomsk State University of Control Systems & Radioelectronics, Tomsk, 634000 Russia*

*\*e-mail: Membrana2010@mail.ru*

*\*\*e-mail: W\_Goronchko@mail.ru*

The paper presents the results of studies of the effect of polypropylene (PP) modification with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on electrical conductivity before and after irradiation with an electron flow ( $E = 30$  keV,  $\Phi = 2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>). A procedure for the preparation of PP-based nanocomposites with the addition of nanoparticles is described. As a result of the research, an increase in electrical conductivity of up to 34% was revealed when nanoparticles were introduced into the volume of the polymer. Irradiation with a stream of charged particles also leads to a slight increase in electrical conductivity, by 5–6%. Such materials are used as shielding of electromagnetic radiation, antistatic coatings for devices.

**Keywords:** nanocomposites, nanopowders of oxide compounds, polypropylene, electrical conductivity of polymers, modification of polymers, fabrication of nanocomposites, surface resistance of polymers.