

УДК: 541.64:539.26:537.529

## ЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ ЭЛЕКТРОФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ γ-ОБЛУЧЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СВМПЭ/α-SiO<sub>2</sub>

Р.С.ИСМАЙЛОВА<sup>1</sup>, М.М.КУЛИЕВ<sup>1,2</sup>, А.Н.НАБИЕВА<sup>1</sup>, А.М.АЛЕСКЕРОВ<sup>1</sup>

Министерство науки и образования, Институт Радиационных Проблем<sup>1</sup>

AZ1143, Азербайджан, Баку, ул.Б.Вагабзаде,9

Азербайджанский Технический Университет<sup>2</sup>

AZ 1078, Азербайджан, Баку, пр. Г.Джавида, 25

ismayilovarafiq5@gmail.com, guliyevmusafir60@gmail.com

Получена: 06.06.2023

Принята к печати: 02.10.2023

### РЕФЕРАТ

Исследовано влияние  $\gamma$ -излучения на электрофизические свойства ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\sigma$ ) нанокомпозитных пленок СВМПЭ/α-SiO<sub>2</sub>, также обсуждаются влияние концентрации наполнителя от 1 до 50%. Приведены результаты измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ), коэффициента диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ), электропроводности на переменном токе ( $\sigma$ ) в диапазоне частот 25÷10<sup>6</sup>Гц, температуры 295÷393К и поглощенной  $\gamma$ -дозы 0-200кГр.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, электропроводность, частота.

### ВВЕДЕНИЕ

В качестве диэлектрической матрицы нанокомпозита все чаще рассматриваются полимеры, привлекающие все большей научный интерес из-за их возможных электрических применений [1]. В современной технике и технологии существует тенденция к переходу от традиционных материалов к полимерам и композитам на их основе, которые способны выдерживать экстремальные условия эксплуатации (низкие температуры, воздействие агрессивных сред, высокую влажность, деформационные нагрузки и т.д.). К таким материалам можно отнести высокомолекулярный полимер (СВМПЭ), обладающий высокой износостойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам и агрессивным средам, имеющий широкий температурный диапазон эксплуатации (от криогенных температур до 100°C). Этот полимер широко применяется в различных областях техники и медицине [2-3]. Его мировое производство непрерывно растет, поэтому даже незначительное улучшение свойств материала неизбежно приведет к расширению сфер его

использования. Повышение прочностных и диэлектрических характеристик СВМПЭ является наиболее значимой задачей. При ее решении широко используется метод введения в полиэтилен различных наполнителей [4-6] (углеродные нанотрубки, графены, керамические и оксидные наночастицы и др.), позволяющие в ряде случаев повысить предел прочности полимера более чем в 5 раз.

В последнее время неуклонно растет интерес к композитам на основе полимерной матрицы и оксидных наночастиц [6-8]. Введение добавок ультрадисперсных наноразмерных неорганических частиц, диоксида кремния (α-SiO<sub>2</sub>), сопровождается улучшением физико-механических свойств полимеров [9]. При этом повышается стойкость к стиранию, к растрескиванию, изменяется ряд других параметров.

При разработке новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) необходимо иметь информацию о температурной и частотной дисперсии действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) части комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), тангенсе угла диэлектрических

потерь ( $\tan \delta$ ), об удельной электропроводности при постоянном ( $\sigma_{dc}$ ) и переменном ( $\sigma_{ac}$ ) полях и основных закономерностях структурной релаксации при введении в полимерную матрицу микро- и нанонаполнителя [10].

Полимерные композиты неуклонно приобретают все большее значение в течение последнего десятилетия. Дополнительная информация о структуре таких материалов была получена благодаря изучению электропроводности. Важную роль в электрическом поведении такого полимера [11] играет  $\gamma$ -излучение. Облучение полимерных материалов ионизирующим излучением (гамма-лучи, рентгеновские лучи, ионные пучки и др.) приводит к образованию очень реакционноспособных промежуточных продуктов (возбужденных состояний, ионов и свободных радикалов), которые приводят к перегруппировкам или образованию новых облигаций. Различные полимеры имеют разные реакции на излучение, неразрывно связанные с химической структурой полимеров. Радиационное воздействие на диэлектрические свойства представляет особый интерес для науки и техники и имеет множество применений в современном машиностроении [12].

С целью поиска возможностей управления свойствами композитных материалов на основе наночастиц аморфного диоксида кремния  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в матрице СВМПЭ в настоящей работе изучены частотные зависимости вещественной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) части комплексной диэлектрической проницаемости а. с. электропроводности ( $\sigma$ ) до и после  $\gamma$ -облучения при различных температурах. Выбор СВМПЭ в качестве матрицы для получения объекта исследований объясняется его использованием во многих областях промышленности, как материала с уникальными физико-механическими свойствами [13-14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы выбирали порошкообразный сверхвысокомолекулярный полиэтилен со средней молекулярной массой  $1,55 \cdot 10^6$  г/моль, степенью кристалличности

65%, температурой плавления 190 °C, плотностью 940 кг/м<sup>3</sup>.

В качестве наполнителя применялся аморфный диоксид кремния  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (Sky Spring Nanomaterials, Inc. Hauston, USA) с размером сферических частиц 20 нм. Интерес к аэросилу связан с тем, что он, как все ультрадисперсные соединения, является структурно-активным веществом с развитой удельной поверхностью, обладает повышенной реакционной способностью [15].

При изготовлении пленочных образцов применялась технологическая схема:

- смешивание в фарфоровой ступке порошков СВМПЭ и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>;
- прессование гомогенной смеси порошков компонентов в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 15 МПа с выдержкой при 190 °C в течение 5 мин. и получение образцов композитов в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 100-160 мкм;
- для обеспечения надежного электрического контакта между образцом и электродами из нержавеющей стали впрессовывались на обе рабочие поверхности образцов электроды из тонкой алюминиевой фольги толщиной 7 мкм с последующим охлаждением в смеси вода-лед (режим закалки). Облучение образцов композита проводилось на источнике  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Со на установке МРХ- $\gamma$ -25 с мощностью дозы излучения  $5,65 \cdot 10^3$  Гр/ч.

При получении композитных образцов варьировалась концентрация исходных композитов. Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры для основного количества образцов при одной и то же концентрации. Отдельные образцы, которые имели параметры отличные от параметров основной группы (количество их было невелико), не учитывались при анализе. Предполагается, что наполнитель распределен в композите достаточно равномерно.

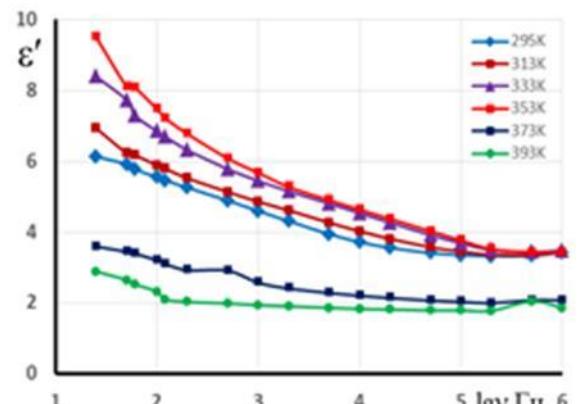
Значение  $\epsilon$  и  $tg\delta$  определяли по двухэлектродной системе в диапазоне частот от 25-10<sup>6</sup>Гц и температуре 20<sup>0</sup>С и при напряжении U=1V с применением специальной экранированной и заземленной обогреваемой измерительной ячейки типа «сэндвич», имеющей систему измерительного и потенциального электродов диаметром 15мм и 30мм, соответственно. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами из нержающей стали. Измерение емкости  $C$  и  $tg\delta$  образцов осуществляли с помощью широкополосного прецизионного измерителя иммитанса типа Е7-20.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

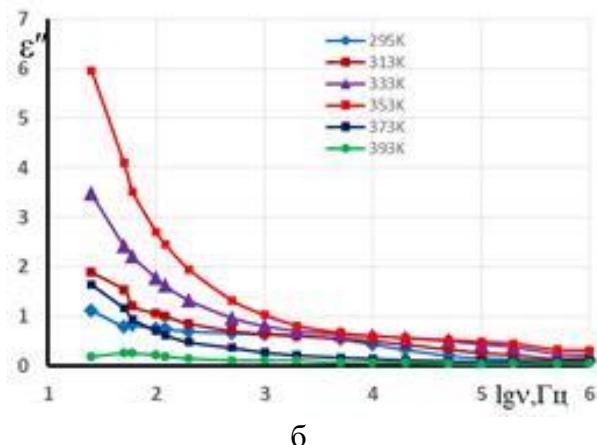
Зависимости от частоты действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) части комплексной диэлектрической проницаемости для композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, измеренные при разных температурах представлены на Рис.1(а,б). Измерения проводились в диапазоне температур от 295 до 393К. При температуре 295К, когда поляризационные явления определяются только  $\beta$ -релаксационным процессом, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  слабо зависит от частоты для композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Как видно из Рис.1(а), для композитов с концентрацией 5%об.  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с увеличением частоты значения  $\epsilon'$ , измеренные при низких (295-353К) температурах сравнительно быстро уменьшаются, а затем при частотах выше 2·10<sup>4</sup>Гц практически остаются постоянными. Измеренные значения  $\epsilon'$  оказались меньше по сравнению с значениями  $\epsilon'$ , измеренными при высоких температурах (373-393К), а низкочастотное максимальное значение  $\epsilon'=9,5$  ( $f=25$ Гц) в конце частотной шкалы уменьшается  $\epsilon'=3,4$ , т.е. примерно 2,8 раза, что объясняется увеличением электропроводности композитов с ростом температуры [16].

Наибольшее значение параметра  $\Delta\epsilon=(\epsilon_c-\epsilon_\infty)$ , где  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_\infty$  соответственно низкочастотная и высокочастотные диэлектрические проницаемости, описывающего полную ширину дисперсии, оказывается равным 6,1.

На Рис.2(а,б) показаны частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь композитов, измеренные при различных температурах (295-393К) и поглощенной дозы (200кГр). Из рисунка видно, что с ростом температуры до 353К значение  $\epsilon'$  увеличивается (от 5,6 до 23), а затем увеличение температуры до 373К приводит к уменьшению  $\epsilon'$  14,9 ( $\Delta\epsilon=8,1$ ).



а



б

Рис.1

Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> при различных температурах (до облучения)

Из Рис.2(б) видно, что с увеличением температуры до 373К  $\epsilon''$  увеличивается от 1,3 до 14,7, а характер зависимости  $\epsilon''=f(v)$  не изменяется, т.е. остается прежним.

Из сравнения Рис.1 и Рис.2 можно прийти к выводу, что  $\gamma$ -облучение композитов СВМПЭ+5%  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> до 200кГр увеличивает

значение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , а характер зависимостей  $\epsilon'=f(v)$  и  $\epsilon''=f(v)$  не меняется.

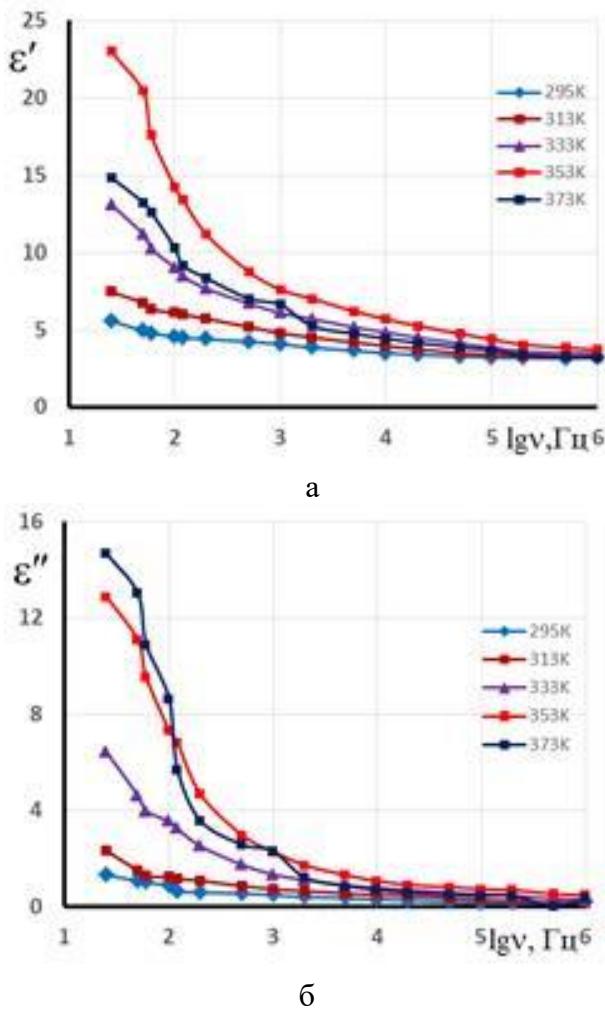


Рис.2

Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> при различных температурах после  $\gamma$ -облучения (D=200кГр)

На Рис.3 приведены зависимости  $\epsilon'$  от поглощенной дозы (D)  $\gamma$ -облучения при 295К для композитов СВМПЭ+% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Как видно, увеличение D до 100кГр увеличивает  $\epsilon'$  образцов с концентрациями 0,1 и 3% наполнителя до 3,81; 4,14; 5,58, соответственно, а затем до конца дозовой шкалы  $\epsilon'$  уменьшается до 4,75 в случае СВМПЭ+3% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, а для остальных практически не меняется. Максимальное значение  $\epsilon'$  композитов СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> наблюдается при D=50кГр ( $\epsilon'=6,8$ ), затем до конца шкалы (до 200кГр) уменьшается до 5,95.

На Рис.3(б) приведены электропроводности на переменном токе от поглощенной дозы (D  $\gamma$ -облучения для ПЭВП (кривая 1) и композиций на его основе (кривые 2-4). Для образцов 0,1 и 5%об. наполнителя ход зависимости  $\lg\sigma=f(D)$  аналогичный, а именно: при D=50кГр проводимость проходит через минимум, затем при D=100кГр увеличивается проводимость, и до конца дозовой шкалы уменьшается. Для образцов с наполнителем 3%об.  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с увеличением дозы проводимость до конца дозовой шкалы увеличивается.

Из сравнения Рис.3(а,б) можно прийти к выводу, что электропроводность композитов однозначна, что, именно, наполнитель, а не основной материал (матрица) является донором носителей тока [15].

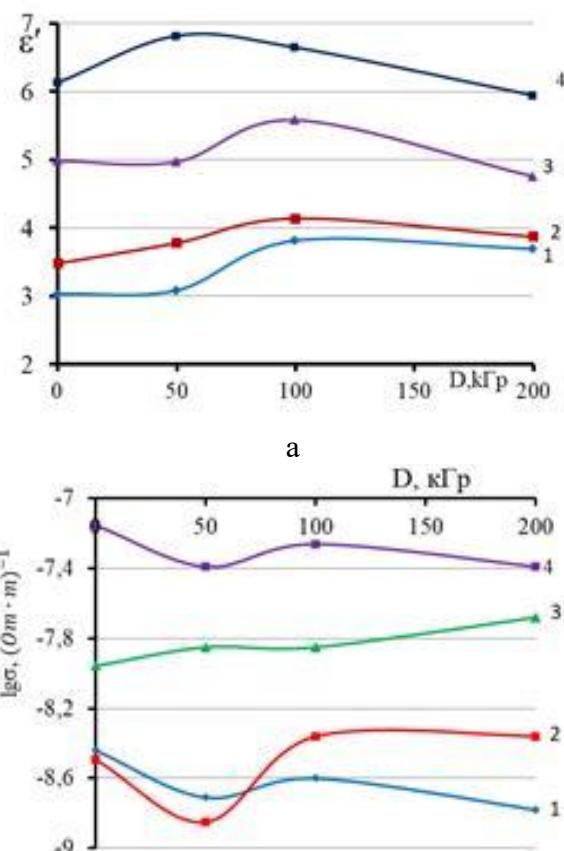


Рис.3

Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и электропроводности ( $\sigma$ ) от дозы (D)  $\gamma$ -облучения СВМПЭ (1) и композитов :2-1%; 3-3%; 4-5%.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для всех образцов нанокомпозитов СВМПЭ/α-SiO<sub>2</sub> диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$ , фактор диэлектрических потерь  $\epsilon''$  и электропроводность в переменном электрическом поле  $\sigma$  с ростом поглощенной  $\gamma$ -дозы растет.

Следует отметить, что полученные нами результаты хорошо согласуются с результатами других авторов [11]. Мы придерживаемся мнения этого автора и считаем, что увеличение  $\epsilon'$  с ростом поглощенной  $\gamma$ -дозы D(0-200кГр) может быть связано с окислительной деградацией и присутствием кислорода в воздухе при облучении, а увеличение проводимости из-за облучения, которое объясняется разрывом полимерных цепей, и в результате отсутствия дисперсии диэлектрической проницаемости на высоких частотах предполагает, что механизм

проводимости основан на электронных прыжках, создающих энергичные электроны, ионы и свободные радикалы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние поглощенных  $\gamma$ -доз на электрофизические свойства нанокомпозитов СВМПЭ/α-SiO<sub>2</sub> при различных концентрациях. Диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери на переменном токе и значения а.с. проводимости определяли методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот 25-10<sup>6</sup>Гц для необлученных и облученных образцов. Обнаружено, что электрофизические свойства этих композитов чувствительны к изменению концентрации наполнителя, температуры, частоты внешнего поля и дозы  $\gamma$ -облучения.

1. M.A.Кудряшов, А.И.Машин, А.А.Логунов, G.Chidichimo, G.De.Filpo. Частотная зависимость проводимости в нанокомпозитах Ag/PAN, *ЖТФ*, 82 (2012) 69-74.
2. Li.Wei, D.Xiong, X.Zhao, L.Sun, J.Liu. *Dynamic stab resistance of ultra-high molecular weight polyethylene fabric impregnated with shear thickening fluid*. Materials & Design, **102** (2016) 162-167.
3. Gu Juan, Xian-Cong Huang, Yan Li, Xin-ling Wang, Mei-Wu Hi. *Improving the stab resistance performance of ultra-high molecular weight polyethylene fabric intercalated with nano-silica-fluid*, **19** (2013)102-109.
4. A.V.Maksimkin, S.G.Nematulloev, D.I.Chukov, V.D.Danilov, F.S.Senatov. *Bulk Oriented UHMWPE/FMWCNT Films for Tribological Applications*. Polymers (Basel). Nov; **9** (11) (2017) 629, Published online (2017) Nov.19. doi: 10.3390/polym9110629.
5. S.V.Panin, L.A.Kornienko, Q.Huang, D.G.Buslovich, S.A.Bochkareva, V.O.Alexenko, I.L.Panov, F.Berto. *Effect of Adhesion on Mechanical and Tribological Properties of Glass Fiber Composites, Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Powders with Various Initial Particle Sizes*. Materials (Basel).; **13**(7) (2020 Apr); 1602. Published online (2020) Apr.1; doi: 10.3390/ma13071602.
6. Saqlain Saqib Mukhtar, Malik Sayyad Mehmood, Syed Asad Maqbool, Bilal Ghafoor, Mansoor A Baluch, Nasir Siddiqui and Tariq Yasin. *Effect of  $\gamma$ -irradiation on the thermal properties of UHMWPE/MWCNTs nanocomposites: a comparative study of incorporating unmodified and  $\gamma$ -ray -modified MWCNTs*. Bull. Mater. Sci., **41** (2018)1-8.
7. N.Guo, A.Sara, Di.Benedetto, P.Tewari, T.Michael, Lanagan, Mark A. Ratner, Tobin Marks J. *Nanoparticle. Size, Shape and Interfacial Effects on Leakage Current Density, Permittivity and Breakdown Strength of Metal Oxide- Polyolefin Nanocomposites: Experiment and Theory*. Chem. Mater., **22** (2010) 1567-1578.
8. Ю.А.Гороховатский, Л.Б.Анискина, В.В.Бурда, М.Ф.Галиханов, И.Ю.Гороховатский, Б.А.Тазенков, О.В.Чистякова. *О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO<sub>2</sub>*, *Известия Российской педагог. университета им. А.И.Герцена, Научный журнал. Санкт-Петербург*, **5** (2009) 63-66.
9. G.E.Selyutin, V.A.Voroshilov, Yu.Yu.Gavrilov, V.A.Poluboyarov, V.A.Zakharov, V.E.Nikitin, D.V.Tsupirin. *Influence of modifier mechanical activation on wear resistance of ultrahigh-molecular-weight polyethylene plates*, V Int. Conf.

- on Mechanochemistry and Mechanical Alloying Novosibirsk, (2006) 266-267.
10. О.СГефле, С.М.Лебедев, Ю.П.Похолков. Частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости композиционных диэлектриков на основе поливинилхлорида, Изв. Томского политех. универ., **310** №1 (2007) 87-91.
11. S.Fores. Frequency dependence of the electrical and dielectric constants of polycarbonate (Makrofol-E) film under the effects of  $\gamma$ -radiation. Nat.Center of Radiation Research and Technology (NSRR), AEA, Nasr City, Egypt, **3** (2011) 1034-1039.
12. H.Plesa, P.V.Notingher, S.Schlogl, Ch.Sumereder, M.Muhr. Properties Of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications, *Polymers*, **8** (2016) 173; doi:103390/polym.8050173, pp.1-63.
13. Н.А.Дрокин, Г.А.Кокоуров, Г.А.Глущенко, И.В.Осипова, А.Н.Масленников, Г.Н.Чурилов. Влияние материала электродов на импедансные спектры структур метал-полиэтилен с углеродными нанотрубками, *ФТТ*, **54** (2012) 791-796.
14. J.Varghese, D.R.Nair, P.Mohan, M.Th.Sebastian. Dielectric, thermal and mechanical properties of zirconium silicate reinforced high density polyethylene composites for antenna applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** (2015) 14943-14951; DOI: 10.1039/C5CP01242B.
15. R.S.Ismailova, A.M.Magerramov, M.M.Kuliev, G.A.Akhundova. Electrical Conductivity and Dielectric Permittivity of  $\gamma$ -Irradiated Nanocomposites Based on Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Filled with  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, ISSN 1068-3755, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **54** (2018) 6-11.
16. О.А.Москалюк, А.Н.Алешин, Е.С.Цобкалло, А.В.Крестинин, В.Е.Юдин. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями. *ФТТ*, **54** (2012) 1993-1998.

## **$\gamma$ -ŞÜALARLA ŞÜALANMIŞ İYMPE / $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>NANOKOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNİN TEZLİK DİSPERSİYASI**

**R.S.ISMAYILOVA, M.M.QULİYEV, A.N.NABIYEVA, A.M.ALESKEROV**

İYMPE/ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> nanokompozit nümunələrin xassələrinə  $\gamma$ -şüalanmanın təsiri tədqiq edilmişdir. Məqalədə 0-5% həcmində doldurucunun konsentrasiyasının və udulma dozasının elektrofiziki xassələrə təsiri də müzakirə olunur. Dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ), dielektrik itki faktoru ( $\epsilon''$ ), AC elektrik keçiriciliyi ( $\sigma$ ) ( $25 \div 10^6$ Hz) tezlik diapazonunda, (295 $\div$ 393K) temperaturda və (0-200kGy) udulma dozasi diapozonunda ölçülmüşdür.

## **FREQUENCY DISPERSION OF THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES $\gamma$ -IRRADIATED UHMWPE/A-SiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES**

**R.S.ISMAYILOVA, M.M.GULIYEV, A.N.NABIEVA, A.M.ALESKEROV**

Irradiation effects of  $\gamma$ -radiation on the electrophysical properties of UHMWPE/ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> nanocomposite films has been studied. The influence of filler concentration, between 1 and 5vol.% and the irradiation effects on the dielectric properties have been also discussed. The dielectric constant ( $\epsilon'$ ), dielectric loss factor ( $\epsilon''$ ), the AC electrical conductivity ( $\sigma$ ) have been measured in the frequency range ( $25 \div 10^6$ Hz), temperature (295 $\div$  393K) and absorbed  $\gamma$ -doze (0-200kGy).