

06

Диэлектрические свойства нанокompозитов полипропилен/наноглин типа Na^+ -монтмориллонит в режиме нагрева—охлаждения

© А.М. Магеррамов,¹ Р.Л. Мамедова,² И.М. Исмаилов,³ Х.В. Багирбеков¹

¹ Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
AZ-1141 Баку, Азербайджан

² Институт физики НАН Азербайджана,
AZ-1141 Баку, Азербайджан

³ Азербайджанский университет архитектуры и строительства,
AZ-1073 Баку, Азербайджан
e-mail: arifm50@yandex.ru; Rasmiyya2011@mail.ru

(Поступило в Редакцию 19 октября 2016 г.)

Исследованы диэлектрические свойства композиций полипропилена и наноглин типа Na^+ -монтмориллонит в условиях нагрева—охлаждения. Диэлектрические измерения $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ проводились при частотах 10^3 – 10^6 Hz в режиме нагрева—охлаждения. Проведены сравнительный анализ изменения экспериментальных и расчетных значений ϵ , показано, что близкие к экспериментальным значениям ϵ дают модель Лихтенкера. Установлено, что значение ϵ понижается с повышением частоты до $6 \cdot 10^4$ Hz, а затем начинает возрастать, при этом диэлектрические потери $\text{tg } \delta(\nu)$ характеризуются кривыми с размытым максимумом в области 10^4 Hz, причем с увеличением доли наполнителя нано-монтмориллонита этот максимум возрастает. Показано, что при высоких содержаниях монтмориллонита в полипропилене увеличиваются как дипольно-релаксационные процессы и связанные с ними диэлектрические потери, так и проводимость образцов нанокompозита в целом.

DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44911.2067

Введение

Нанокompозиты (полимерная матрица, наполненная различными наночастицами) широко исследуются и применяются в различных областях техники [1–3]. При этом одним из важных требований к полимерным нанокompозитам является стабилизация их структуры и электрофизических свойств при воздействии на них радиации различной природы, а также при термических воздействиях в режиме нагрева—охлаждения. Использование недорогих доступных наноразмерных глин типа Na^+ -монтмориллонит приводит к улучшению физико-механических свойств полимерных композитов, в то же время позволяя понизить их стоимость [3–5].

В работах [4,5] было показано, что введение в расплав полипропилена (ПП) наноглин типа D_{k1} и D_{k2} в количестве 2 wt.% приводит к некоторому повышению механической прочности полимера. Однако в этих работах нет сведений о структуре этих наполнителей и о степени их совместимости с матрицей. Надо отметить, что в зависимости от месторождения монтмориллониты (ММТ) имеют различные модификации и различаются по размерам частиц. В работах [6,7] показано, что ММТ, модифицированный акрилатом, и метакрилат-гуанидином с толщиной частиц от 1 до 5 nm и длиной до 200 nm, оказывают влияние на структуры и релаксационные свойства нанокompозитов на основе полиэтилена (ПЭ). Некоторые улучшения свойств ПЭ (уменьшение механических потерь $\text{tg } \delta(T)$ ПЭ при добавке наноглин до 30 wt.%) авторы связывают с повышением адгези-

онных взаимодействий компонентов. Наблюдаемые изменения связываются с образованием эксфолированной надмолекулярной структуры (НМС) полимера, которое ответственно за улучшение механических характеристик композита [8–10].

Использование ММТ в качестве модификаторов для полимеров связано, во-первых, с наличием в них четвертичных аммониевых катионов гуанидина и, во-вторых, с хорошей адгезией глины с неполярными молекулами полиолефинов [7–11].

Смешивание в расплаве полимера наноразмерных наполнителей, в том числе слоистого силиката, по-видимому, приводит также к изменению НМС матрицы, например к измельчению размера сферолитов, повышению степени кристалличности и т.п. В ряде случаев экспериментальные и расчетные значения физико-механических характеристик полимерных нанокompозитов не совпадают. Это связано, с одной стороны, с размером, формой, степенью наполнения, а с другой — с типом связности, природой и зависимостью от молекулярного веса полимер—связующего [2,8,11].

Следует отметить, что в последние годы интенсивно ведутся работы по получению новых нанокompозиционных материалов с оригинальными свойствами. Однако влияние разных нанонаполнителей на процессы электризации и/или на электретные свойства остается малоизученным. Полимеры, наполненные наночастицами, могут проявлять неординарные электрофизические и электретные свойства. Кроме того, важной задачей является изучение устойчивости разных нанокompозиций

к влиянию различных видов ионизирующих излучений. Последнее обстоятельство имеет важное значение для космических летательных аппаратов [12].

В последние годы в качестве наполнителя часто используются природные ММТ с разной слоистой структурой, состоящие из кристаллитов-тактоидов со средним размером 30 nm [4,8]. Это связано с тем, что хотя бы в одном направлении ММТ имеют наноразмерную структуру и значения диэлектрической проницаемости ϵ при частоте 10^3 Hz не превышают 2.0–8.0. Нами была использована наноглина типа Na^+ -монтмориллонит (Na^+ -ММТ) со значением $\epsilon = 4.6$ при частоте 10^3 Hz.

В настоящей работе исследованы диэлектрические свойства композиций ПП и наноглин типа Na^+ -ММТ в условиях нагрева-охлаждения. Измерения ϵ и $\text{tg } \delta$ образцов Na^+ -ММТ в режиме нагрева-охлаждения позволяют исключить влияние абсорбированной влаги на диэлектрические характеристики образцов.

Получение и методы исследования

Композиции на основе ПП с порошкообразным наполнителем типа Na^+ -ММТ с толщиной частиц до 10 nm и длиной до 200 nm получены смешиванием компонентов в лабораторном смесителе при температуре 300 K, а затем путем горячего прессования при 500 K и давлении 15 МПа с последующей закалкой расплава при 273 K (в смеси лед-вода) были получены пленки толщиной 80–100 μm [13–15].

Диэлектрические измерения $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ проводились с помощью импеданса Е7-20 при частотах 10^3 – 10^6 Hz в режиме нагрева-охлаждения. Процесс нагрева-охлаждения осуществлен в непрерывном режиме без изменения расположения измерительных электродов. Надо отметить, что для расчета диэлектрической проницаемости ϵ_c композитов были предложены разные модели [9,10,16]. Расчетные значения ϵ_c и $\text{tg } \delta$ при частоте 10^3 Hz образцов нанокомпозиций по различным моделям приведены в таблице. Более приемлемыми моделями для расчетов диэлектрической проницаемости ϵ_c композитов являются следующие.

1. Модель, когда наполнитель имеет пластинчатую форму и электрическое поле перпендикулярно плоскости наполнителя, тогда значение ϵ_c имеет вид [16]

$$\frac{1}{\epsilon_c} = \frac{y_1}{\epsilon_1} + \frac{y_2}{\epsilon_2}, \quad (1)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — значения диэлектрической проницаемости компонентов, а y_1 и y_2 — доля компонентов.

2. Модель Лихтенкера, когда проводимость пластинчатого наполнителя превышает значения проводимости полимера; при этом расчет ϵ_c осуществляется как для статической смеси по формуле (2) [13]

$$\log \epsilon_c = y_1 \log \epsilon_1 + y_2 \log \epsilon_2. \quad (2)$$

3. В случае смесей кристаллических полимеров предложена формула типа

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon_1(\epsilon_2 + 2\epsilon_1) - 2\Phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2(\epsilon_1 + \epsilon_2) + \Phi(\epsilon_1 - \epsilon_2)}, \quad (3)$$

где Φ — доля второго компонента (полимера) в смеси [16].

4. Если наполнители имеют наноразмерную дисперсность и при их содержании $\varphi = 0.03$ – 0.05 vol% в смеси с полимером, то в [17] предложена феноменологическая формула типа

$$\epsilon_c = \epsilon_n \left[1 + \varphi \frac{(\epsilon_n + 2)}{3} \frac{d_{\max}^2}{3\epsilon_0 v_0 k T} \right], \quad (4)$$

где d_{\max} — максимальное значение дипольного момента, v_0 — свободный объем вокруг наночастиц $v_0 = \frac{4}{3}\pi r^3$, k — постоянная Больцмана.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные и расчетные значения ϵ_c и $\text{tg } \delta$ при 10^3 Hz в зависимости от содержания Na^+ -ММТ по разным моделям (1)–(4) сведены в таблицу.

Из таблицы видно, что расчетные значения ϵ_c и $\text{tg } \delta$ по модели (2) являются более близкими к их экспериментальным значениям. При содержании наноглин Na^+ -ММТ до 5–10 wt.% несколько заниженные величины ϵ_c дают формулы (3) и (4). Это может

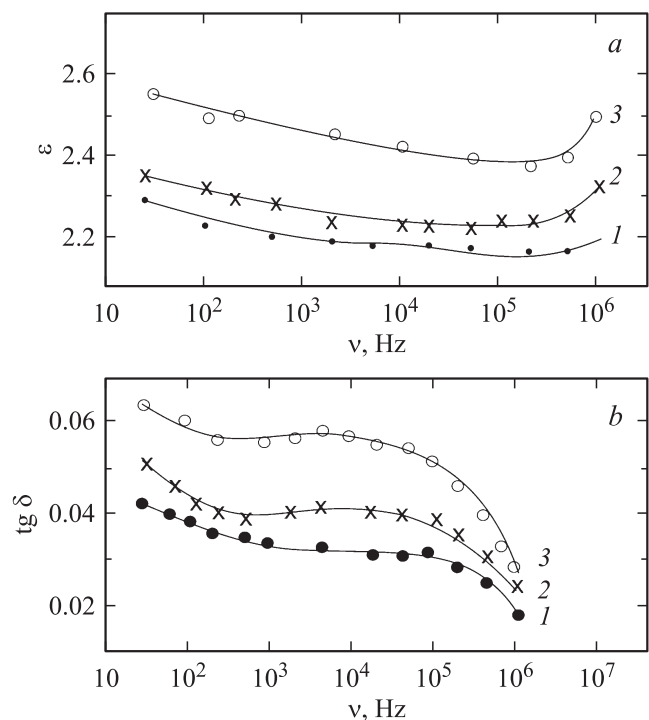


Рис. 1. Частотные зависимости $\epsilon(v)$ (a) и $\text{tg } \delta(v)$ (b) образцов ПП/ММТ при различных содержаниях ММТ: 1 — исх., 2 — 10, 3 — 20 wt.%.

Экспериментальные и расчетные значения диэлектрических параметров композитов

| Содержание Na^+ -ММТ в ПП, vol% | Эксперимент | | Расчет по (1) | Расчет по (2) | Расчет по (3) | Расчет по (4) |
|---|-------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | ϵ | $\text{tg } \delta$ | ϵ | ϵ | ϵ | ϵ |
| 0 | 2.30 | 0.57 | – | – | – | – |
| 3 | 2.86 | 2.15 | 4.30 | 4.26 | 2.36 | 2.46 |
| 10 | 4.10 | 2.34 | 3.89 | 4.25 | 2.47 | 2.48 |
| 20 | 3.74 | 2.63 | 3.84 | 3.93 | 2.65 | 2.65 |
| 30 | 3.46 | 3.52 | 3.45 | 3.51 | 2.84 | 2.94 |

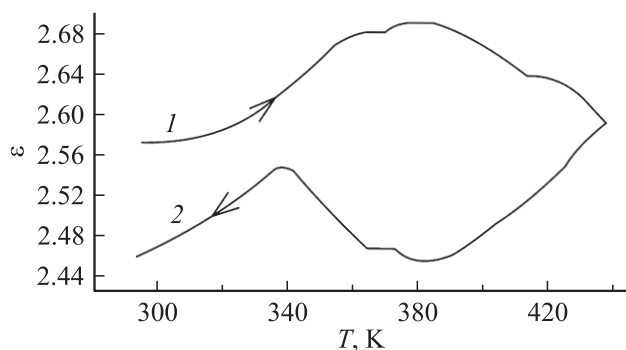


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости нанокомпозитов ПП/ Na^+ -ММТ (90:10 wt.%) в режиме нагрева (1) и охлаждения (2).

быть связано с тем, что в модели (3) смешиваемыми компонентами являются полимеры, тогда из-за близости значений их термодинамических потенциалов образования новых центров кристаллизации в матрице не происходит [13,14,16].

Из таблицы также видно, что с повышением содержания наполнителя ММТ значения $\text{tg } \delta$ возрастает, при 10 wt.% составляет 0.023. Повышение диэлектрических потерь сопровождается увеличением кристалличности ПП. Действительно, методом широкоугольной рентгеновской дифракции показано, что на дифрактограмме при угле рассеяния $2\theta = 24.8^\circ$ появляется новый рефлекс, т.е. наночастицы ММТ играют роль центров кристаллизации. Вместе с тем в работе [18] отмечают, что наночастицы ММТ в случае полиэтилен–матрицы, степень кристалличности не меняются.

На рис. 1 приведены частотные зависимости $\epsilon(\nu)$ и $\text{tg } \delta(\nu)$ нанокомпозитов при содержании ММТ до 10 и 20 wt.%. Видно, что значение ϵ понижается при частотах до $6 \cdot 10^4$ Hz, а затем начинает возрастать. При этом диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) характеризуются с кривыми с размытым максимумом в области 10^4 Hz, причем с увеличением доли наполнителя нано-ММТ этот максимум возрастает. Следовательно, при высоких содержаниях ММТ в ПП увеличиваются как дипольно-релаксационные процессы и связанные с ними диэлектрические потери, так и проводимость образцов нанокомпозита в целом.

Для уточнения природы диэлектрических потерь в композициях ПП/ММТ, в режиме нагрева–охлаждения на рис. 2, 3 показаны температурные зависимости $\epsilon(T)$ в режиме нагрева–охлаждения (кривые 1 и 2) нанокомпозитов ПП/ Na^+ -ММТ состава 90:10 и 80:20 wt.% соответственно. Видно, что с увеличением содержания ММТ в составе композиций наблюдается некоторый рост значений ϵ .

Видно также, что в режиме нагрева зависимость $\epsilon(T)$ характеризуется с кривыми с максимумом в области температур 360–400 К и с дальнейшим ростом температуры значение ϵ стабилизируется. Наблюдаемый рост ϵ в режиме нагрева свидетельствует о том, что это связано с ростом примесной проводимости пленок ПП/ММТ. Следует отметить, что примеси могут быть разной природы. Изменение ϵ в режиме охлаждения (кривые 2) показывает, что ее значения понижаются. Этот факт говорит о том, что уменьшение значений ϵ в режиме охлаждения обусловлено как структурными изменениями на уровне новых надмолекулярных образований в ПП, так и уменьшением влагосодержания в образцах композита. К структурным изменениям в ПП можно отнести уменьшение размеров надмолекулярной организации (увеличение кристалличности, уменьшение размеров сферолитов, релаксация структурных напряжений), а также увеличение доли межфазного слоя в дисперсно-наполненном полипропилене [18].

Важное значение имеет влияние нано-ММТ на электризуемость полиолефинов, в том числе пленок ПП.

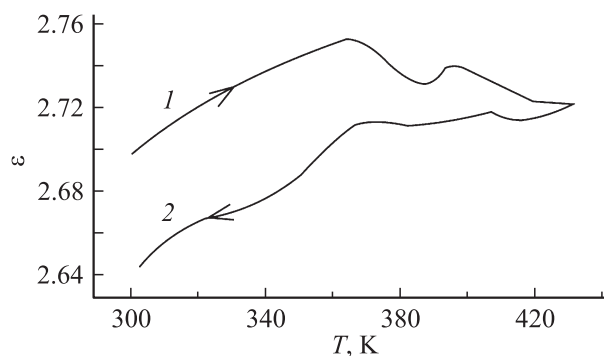


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости нанокомпозитов ПП/ Na^+ -ММТ (80:20 wt.%) в режиме нагрева (1) и охлаждения (2).

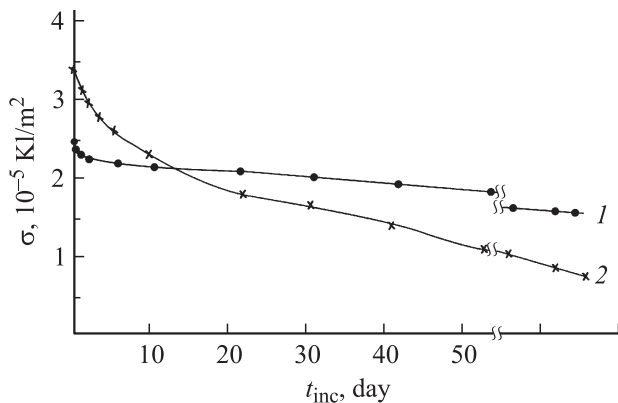


Рис. 4. Временные зависимости поверхностной плотности электретных зарядов от времени хранения при 293 К образцов изотропных пленок ПП (1) и ПП/Na⁺-ММТ (2) состава 95:5 wt.%. Напряжение коронирования 9 кВ, время зарядки 5 min.

Ранее было показано, что способность ПП к процессам электризации при воздействии коронного разряда определяется надмолекулярной структурой (НМС) полимера [13,19]. В этой связи можно ожидать, что введение ММТ в расплав ПП приведет к изменению электретных свойств полипропилена. Из пленочных образцов ПП + 4% ММТ путем действия коронного разряда был изготовлен короноэлектрет и по методике [13–15] исследована временная стабильность поверхностной плотности электретных зарядов σ . Результаты испытания короноэлектретных свойств композиций ПП/ММТ приведены на рис. 4.

Как следует из этих данных, добавка Na⁺-ММТ в количестве до 4–5 wt.% в расплав ПП приводит к возрастанию начальных значений плотности электретных зарядов (кривая 2), но вместе с тем после хранения $t_{inc} = 9–10$ суток значение σ у электретов из композиций наноММТ продолжает снижаться. Наблюдаемая медленная релаксация электретных зарядов пленок ПП при введении ММТ может быть связана также присутствием в композиции небольшого количества влаги.

Заключение

Из приведенных данных следует, что, хотя начальные значения плотности зарядов образцов ПП/наноММТ выше, чем у изотропных пленок ПП, их временная стабильность уступает последним. Характер зависимостей $\sigma(t_{inc})$ электретных образцов ПП/наноММТ свидетельствует о релаксационной природе снижения зарядов. В заключение также можно сказать, что температурные зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ образцов композиций ПП/наноММТ носят нелинейный характер, в режиме нагрева–охлаждения обнаруживается гистерезис. Экспериментальные значения ϵ композиций ПП/ММТ в зависимости от содержания нанонаполнителя ММТ

удовлетворительно описывается моделью Лихтенекера. Из существующих моделей (см. таблицу) двухкомпонентных полимерных нанокомпозитов ПП/наноММТ более приемлемым является модель Лихтенекера, в которой экспериментальные значения ϵ этих образцов более соответствуют теоретическим.

Список литературы

- [1] Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. // Перспективные материалы. 2015. № 6. С. 25–31.
- [2] Мамедова Р.Л., Багирбеков Х.В., Аббасова Н.М., Гаджиева Е.Г. // Матер. Рос. конф. Актуаль. Проблемы химии высоких энергий. М.: Изд. Граница, 2015. С. 244–246.
- [3] Герасин В.А., Гусева М.А., Ребров А.В., Королев Ю.М., Антипова Э.М. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 454–468.
- [4] Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мамедова Р.Л., Расулова А.А. // Электронная обработка материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 5–7.
- [5] Расулова А.А., Рамазанов М.А., Мамедова Р.Л., Абасов С.А. // Проблемы энергетики. Баку. 2010. № 2. С. 47–49.
- [6] Харкова Е.М., Менделеев Д.И., Аулов В.А., Шклярчук Б.Ф., Герасин В.А., Пнрязов А.А., Антипов А.Е. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2014. Т. 56. № 1. С. 78–79.
- [7] Магомедов Г.М., Хаширова С.Ю., Рамазанов Ф.К., Беспляева З.Л., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2014. Т. 56. № 5. С. 542–552.
- [8] Микитаев А.К., Леднев О.Б., Микитаев М.А. // Пластические массы. 2004. № 12. С. 45–50.
- [9] Автореф. канд. дис. Хадыева А.А. Прочностные и электрофизические свойства композитов на основе полипропилен/наноглин D_{K1} . Баку: Институт физики НАНА, 2015. 20 с.
- [10] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A. // J. Polym. Sci. Part A. 1993. Vol. 31. P. 983–986.
- [11] Козлов Г.В. // УФН. 2015. Т. 185. № 1. С. 35–64.
- [12] Гочжун Цаоин Ван. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. Пер. с англ. М.: Научный мир, 2012. С. 515.
- [13] Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С., Эйдельмант М.П., Койков С.Н., Шуваев В.П., Борисова М.Э. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1977. Изд. 2-ое. 192 с.
- [14] Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Ахмедов Ф.И., Рустамова Д.Ф. // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 1. С. 57–60.
- [15] Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электронных и пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001. 327 с.
- [16] Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. С. 165–195.
- [17] Ализаде Р.А. // Физ. химия, 2010. Т. 84. № 9. С. 1722–1727.
- [18] Петрюк И.П. // Пластические массы. 2014. № 5–6. С. 7–9.
- [19] Магеррамов А.М., Никольский В.Г., Миронов Н.А., Багиров М.А. // Способ исследования структуры полимеров. А.с. СССР № 1017983 от 14.01.1983 г.