

06

Влияние гамма-облучения на диэлектрические свойства композита полипропилен + Na⁺-монтмориллонит

© Р.Л. Мамедова¹, Р.С. Мадатов²¹ Карабахский университет, Ханкенди, Азербайджан² Институт радиационных проблем Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

E-mail: rasmiyyamammadova70@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 12 марта 2025 г.

Принято к публикации 3 апреля 2025 г.

Исследовано влияние гамма-облучения на диэлектрические свойства полимерных композитов на основе полипропилена с наночастицами Na⁺-монтмориллонита (ММТ). Обнаружено, что гамма-облучение в интервале доз 100–200 kGy приводит к незначительным ухудшениям в зависимостях $\varepsilon = f(T)$ и $\text{tg } \delta = f(T)$ композита на основе полипропилена с наполнителем Na⁺(ММТ). Предполагается, что ухудшение диэлектрических свойств при облучении в композитах происходит за счет изменения процессов сшивки и деструкции в полимерной матрице и на межфазной границе полимер–наполнитель. Показано, что за счет гамма-облучения полимерных композитов можно управлять их диэлектрическими и электрофизическими свойствами.

Ключевые слова: полипропилен, Na⁺-монтмориллонит, гамма-облучение, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая потеря энергии.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60699.20227

Одним из перспективных направлений материаловедения является создание новых композиционных полимерных материалов с уникальными свойствами. Введение наполнителя в матрицу полипропилена (ПП) существенно модифицирует структуру и свойства композиционных материалов за счет межфазных взаимодействий и образования граничного нанослоя вблизи частиц наполнителя. Использование полимерных материалов обеспечивает возможность создания принципиально новых конструкций разнообразных видов изделий, способствует снижению их веса, эксплуатационных и транспортных расходов, улучшению качества и внешнего вида [1–4].

Как известно, полимерные композиты очень чувствительны к воздействию различных ионизирующих излучений [5–8]. Изучение литературы в этом направлении показывает, что низкие дозы радиационного облучения приводят к относительному улучшению физических свойств, в то время как высокие дозы вызывают деструкцию материалов, ухудшая их физические свойства. В этом аспекте изучение электрофизических свойств полимерных композитов до и после воздействия гамма-облучения является актуальным. Воздействие ионизирующей радиации приводит к изменению свойств надмолекулярной структуры матрицы и приграничного слоя в результате происходящих процессов сшивки, деструкции и окисления. Это приводит к изменению электроактивных свойств композитов, а именно их электрофизических характеристик: температурных и частотных зависимостей электропроводности (σ) и диэлектрических параметров (ε и $\text{tg } \delta$) [8–12].

Анализ литературных данных показал, что введение в полипропилен наноглин типа Дк₁ и Дк₂ в количестве

2% объемного содержания приводит к некоторому улучшению его физико-механических свойств. Однако в этих работах нет сведений о структуре указанных наполнителей и о степени их совместимости с матрицей. Тем не менее отметим, что в зависимости от месторождения монтмориллониты (ММТ) имеют различные модификации и различаются по размерам частиц. Использование Na⁺(ММТ) в качестве модификаторов обусловлено, во-первых, количеством в них четвертичных аммониевых катионов гуанина и, во-вторых, высокой адгезией глины к полярным молекулам полиолефина [13,14].

В связи с этим данное исследование направлено на изучение диэлектрических свойств и релаксационных процессов в исходных и облученных полимерных композитах ПП + Na⁺(ММТ). Несмотря на всестороннее изучение характеристик Na⁺(ММТ), диэлектрические свойства и особенности межфазных явлений в его композитах с полимерами остаются малоизученными. Считаем, что исследования в данном направлении позволят создать электроактивные композитные материалы с новыми функциональными характеристиками и разработать преобразователи на их основе.

При получении композитов были использованы полипропилен и наноразмерные частицы Na⁺(ММТ). Кристаллы Na⁺(ММТ) имеют размер зерен менее 100 nm и обладают сложной структурой с наличием отрицательных и положительных зарядов, что обеспечивает способность материала связывать как катионные, так и анионные вещества. Неионное вещество часто связывается с монтмориллонитом через побочную валентность. Монтмориллонит обладает свойством связывать в большом количестве своей поверхностной площадью

и пространством между слоями кристалла различные вредные вещества.

Образцы композитов в виде диска получали из гомогенной смеси порошков ПП + x vol.% $\text{Na}^+(\text{MMT})$ с размером частиц до 100 nm. Измерение диэлектрических характеристик произведено измерителем иммитанса E7-20 в диапазоне частот 25–10⁶ Hz.

На представленных зависимостях для сравнения с облученными образцами отражены результаты для исходного полимера и композита на его основе. Полипропилен, являясь полярным полукристаллическим полимером, обладает значительным дипольным моментом, что проявляется в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$).

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\epsilon = f(T)$ (a) и $\text{tg } \delta = f(T)$ (b) для композита полипропилена с наполнителями 0, 0.5, 2, 3, 5, 7 vol.% $\text{Na}^+(\text{MMT})$ до облучения, измеренные при частоте $\nu = 1$ kHz. Из рис. 1, a видно, что диэлектрическая проницаемость ϵ исходного ПП изменяется незначительно в интервале температур 320–450 K. Кроме того, в зависимости $\epsilon = f(T)$ наблюдались мелкие максимумы в области температур 330–333, 370–380 и 430–433 K, обусловленные неоднородностью образца. Как видно из рис. 1, a, кривая 2 демонстрирует, что при введении Na (0.5 %) в полимер значения диэлектрической проницаемости ϵ остаются практически неизменными в диапазоне температур 300–350 K, но незначительно возрастают при дальнейшем повышении температуры. На рис. 2, a после облучения дозой 200 kGy ранее наблюдавшиеся максимумы в областях 370–380 и 430–433 K исчезают, что может быть связано с увеличением подвижности полимерной цепи. Из рис. 1, a видно, что с увеличением содержания Na (2, 3 и 7 vol.%) в полимере значения ϵ возрастают в интервале 328–428 K.

На рис. 1, b представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ композита ПП + 0, 0.5, 2, 3, 5, 7 vol.% $\text{Na}^+(\text{MMT})$ до облучения, измеренные при частоте $\nu = 1$ kHz. Из зависимостей видно, что введение $\text{Na}^+(\text{MMT})$ в полимер приводит к достаточно выраженному максимуму $\text{tg } \delta$ у исходного композита, который связан с диэлектрическими потерями при дипольной релаксации и релаксации накопленного заряда в межфазной границе раздела аморфных и кристаллических фаз в полимерной матрице и матрице с $\text{Na}^+(\text{MMT})$ [15]. Сравнение кривых показывает, что наблюдаемый максимум в зависимости $\epsilon = f(T)$ и соответствующее плечо в зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ композита можно считать результатом релаксации заряда, накопленного на межфазной границе раздела фаз полимера с наполнителем, который освобождается при плавлении полимерной матрицы [16].

Для изучения влияния гамма-облучения на диэлектрические свойства в композитах ПП + $\text{Na}^+(\text{MMT})$ были исследованы зависимости $\epsilon = f(T)$ и $\text{tg } \delta = f(T)$ при $T = 300$ K для различных доз облучения. На

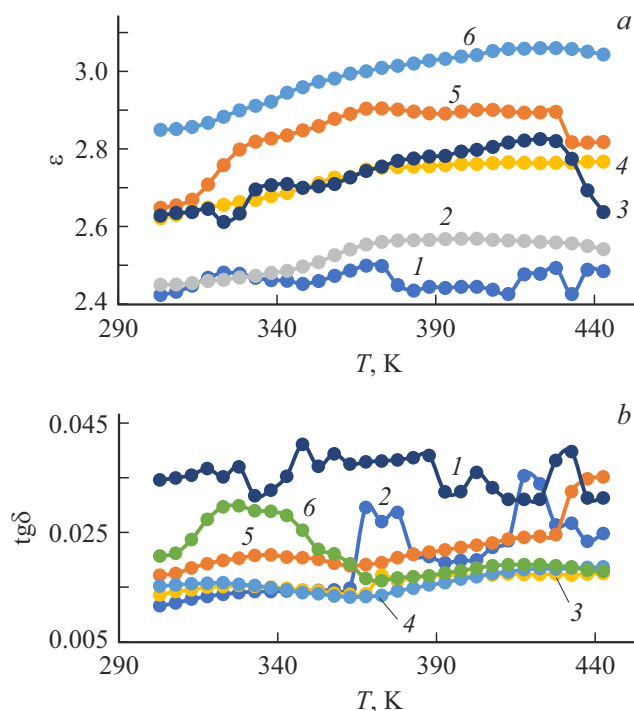


Рис. 1. Температурные зависимости $\epsilon = f(T)$ (a) и $\text{tg } \delta = f(T)$ (b) композита ПП+ $\text{Na}^+(\text{MMT})$ до облучения при частоте $\nu = 1$ kHz. $\text{Na}^+(\text{MMT})$, vol.-%: a) 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 7, 4 — 5, 5 — 3, 6 — 2; b) 1 — 2, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 7, 5 — 0.5, 6 — 0.

рис. 2, a представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon = f(T)$ для композитов ПП + 0, 0.5, 2, 3, 5 vol.% $\text{Na}^+(\text{MMT})$, облученных дозой 200 kGy, при частоте $\nu = 1$ kHz. Видно, что при дозе облучения 200 kGy рост $\epsilon = f(T)$ при температуре 440 K наблюдается только для кривых 1, 2 и 5. На рис. 2, b представлена температурная зависимость $\text{tg } \delta = f(T)$ для композита ПП + 0, 0.5, 2, 3, 5 vol.% $\text{Na}^+(\text{MMT})$ после облучения дозой 200 kGy при частоте $\nu = 1$ kHz. На рис. 2, b показано, что в образцах, облученных дозой 200 kGy, значение $\text{tg } \delta$ увеличивается в диапазоне 310–330 K и затем остается постоянным. В диапазоне 350–420 K оно не меняется, а при дальнейшем повышении температуры ($T > 440$ K) наблюдается его резкий рост, после чего значение $\text{tg } \delta$ снова остается постоянным, что указывает на ухудшение свойств композитного материала и начало деградации. Это свидетельствует о том, что при $T > 440$ K из-за взаимодействия полимерной матрицы с радиационными дефектами и наночастицами наполнителя начинается процесс деструкции полимера.

Для изучения влияния облучения на релаксационные процессы в композите ПП + $\text{Na}^+(\text{MMT})$ был проведен сравнительный анализ частотных зависимостей $\epsilon = f(\nu)$ и $\text{tg } \delta = f(\nu)$ при $T = 298$ K. Эти зависимости позволяют оценить интенсивность молекулярной подвижности различных процессов релаксации. На рис. 3, a и b пред-

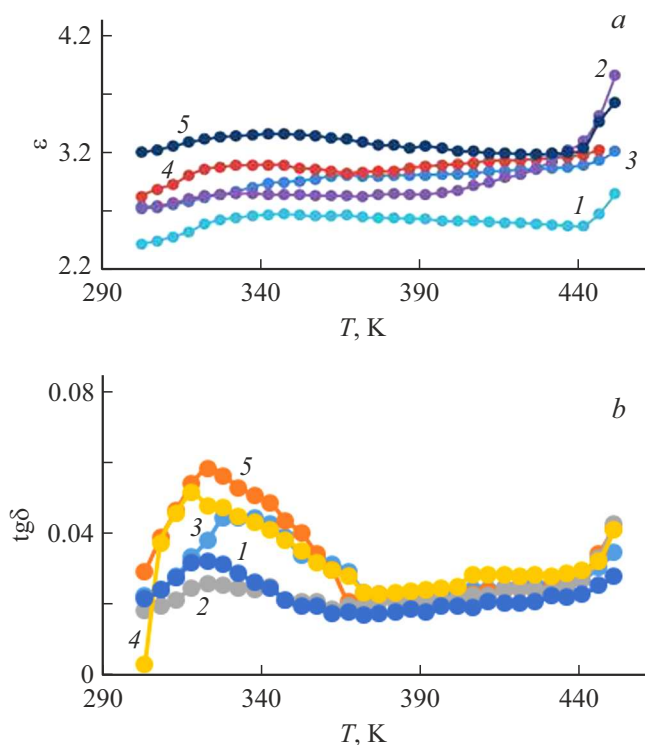


Рис. 2. Температурные зависимости $\varepsilon = f(T)$ и $\text{tg } \delta = f(T)$ композита ПП+Na⁺(ММТ) после облучения дозой 200 кГу при частоте $\nu = 1$ кГц. Na⁺(ММТ), vol.%: а) 1 — 0, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 5, 5 — 0.5; б) 1 — 0.5, 2 — 5, 3 — 3, 4 — 2, 5 — 0.

ставлены частотные зависимости $\varepsilon = f(\nu)$ и $\text{tg } \delta = f(\nu)$ после облучения дозой 100 кГу, измеренные при температуре $T = 298$ К. В работе [17] указано, что переход полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластичное состояние в системе полимер–наполнитель приводит к уменьшению ориентационной стабильности диполей и повышению подвижности полимерной цепи, а релаксационные свойства композита в значительной степени зависят от этих процессов и температуры измерения. При температуре $T \sim 298$ К (рис. 3, а и б) релаксационные максимумы в зависимости $\text{tg } \delta = f(\nu)$ для облученных образцов композитов ПП + Na⁺(ММТ) не обнаруживаются, и в измеренном частотном диапазоне наблюдается только рост при высоких частотах.

Полученные результаты показывают, что после облучения образованные активные центры, радикалы и дефекты структуры полимера, взаимодействуя с наночастицами наполнителя, приводят к уменьшению подвижности полимерной цепи и соответственно к понижению значений ε и $\text{tg } \delta$ композита. Из литературы [18–20] также известно, что введение наполнителей в полимерную матрицу в композитах приводит в основном к понижению подвижности макромолекул полимерной цепи. Во время воздействия гамма-излучения при сшивании полимерных цепей взаимодействие их с поверхностью наполнителя усиливается, а при деструкции уменьшает-

ся. На зависимостях $\text{tg } \delta = f(\nu)$ видно, что максимумы образцов при дозе облучения 100 кГу смещаются в сторону низких частот относительно исходных, что связано со сшиванием и уменьшением подвижности полимерных цепей.

Полученные результаты позволяют проследить влияние радиации на релаксацию объемных зарядов, накопленных в межфазной границе полимер–наполнитель. На зависимости $\text{tg } \delta = f(\nu)$ для исходного композита ПП + Na⁺(ММТ), измеренной при температуре $T \sim 298$ К, наблюдаемый пологий максимум состоит из двух составляющих: относительно низкочастотная соответствует релаксации объемного заряда в межфазной границе, а высокочастотная — релаксации диполей в матрице.

Таким образом, сравнивая полученные результаты для температурных и частотных зависимостей электрофизических свойств исходного и облученного гамма-излучением композита ПП + Na⁺(ММТ), можно заключить, что наблюдаемые изменения в этих свойствах определяются соотношением процессов сшивки и деструкции, происходящих в полимерной матрице и в межфазной границе полимера с наполнителем. Показано, что гамма-облучение полимерных композитов позволяет

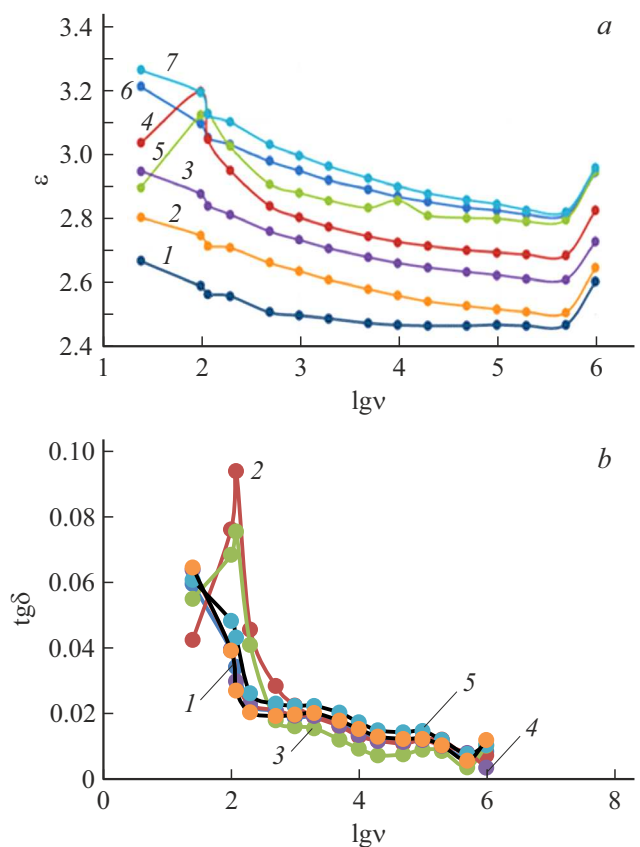


Рис. 3. Частотная зависимость $\varepsilon = f(\nu)$ и $\text{tg } \delta = f(\nu)$ композита ПП+Na⁺(ММТ) после облучения дозой 100 кГу при температуре $T = 298$ К. Na⁺(ММТ), vol.%: а) 1 — 2, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 6, 5 — 7, 6 — 0.5, 7 — 0; б) 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 7, 4 — 5, 5 — 2.

эффективно управлять их диэлектрическими и электрофизическими свойствами, что открывает возможности для разработки принципиально новых видов изделий.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W.K. Busfield, J.H. Odonnell, Eur. Polym. J., **15** (4), 379 (1979). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305779901575>
- [2] R.L. Clough, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **185** (1-4), 8 (2001). DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00966-1
- [3] А.М. Магеррамов, *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов* (Элм, Баку, 2001), с. 226–235.
- [4] Е.П. Шешин, Л.В. Денисова, Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова, № 12, 170 (2016). <http://dspace.bstu.ru/jspui/handle/123456789/1454>
- [5] А.В. Ванников, В.К. Матвеев, В.П. Сичкар, А.П. Тютнев, *Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства* (Наука, М., 1982).
- [6] A. Dutta, A.K. Ghosh, Rad. Phys. Chem., **144**, 149 (2018). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.11.007
- [7] M.M. Guliyev, N.Sh. Aliyev, A.M. Maharramov, R.S. Ismayilova, M.N. Bayramov, J. Rad. Res., **2** (1), 35 (2015). https://jradres.az/storage/621/irp_journal_of_radiation_research_vol.2_n_1_pp_35-43.pdf
- [8] Д.Ф. Рустамова, А.М. Магеррамов, Х.Б. Багирбеков, М.А. Нуруев, Электронная обработка материалов, **49** (2), 87 (2013). <https://com.ifa.md/ru/journal/shortview/711>
- [9] А.М. Магеррамов, М.А. Нуриев, Ф.И. Ахмедов, И.М. Исмаилов, Электронная обработка материалов, **45** (5), 105 (2009).
- [10] Ф.И. Ахмедов, С.М. Эюбова, А.Д. Кулиев, Физика и химия обработки материалов, № 1, 14 (2015). https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=ru&user=2lZnZvUAAAAJ&citation_for_view=2lZnZvUAAAAJ:Se3iqnhoufwC
- [11] R.F. Khankishiyeva, S.M. Mammadov, M.A. Ramazanov, H.N. Akhundzada, Z.A. Aslanli, A.A. Abbasli, J. Rad. Res., **4** (2), 5 (2017).
- [12] A.A. Bakhsh, Energies, **14** (9), 1 (2021). DOI: 10.3390/en14092724
- [13] М.А. Рамазанов, С.А. Абасов, Р.Л. Мамедова, А.А. Расулова, Электронная обработка материалов, **47** (6), 5 (2011). <https://com.usm.md/index.php/journal/article/view/1231/1128>
- [14] А.М. Магеррамов, Р.Л. Мамедова, И.М. Исмаилов, Х.В. Багирбеков, ЖТФ, **87** (9), 1367 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44911.2067 [A.M. Magerramov, R.L. Mamedova, I.M. Ismailov, Kh.V. Bagirbekov, Tech. Phys., **62** (9), 1377 (2017). DOI: 10.1134/S106378421709016X].
- [15] N.Sh. Aliyev, M.M. Guliyev, A.M. Maharramov, R.S. Ismayilova, Am. J. Phys. Appl., **3** (2), 15 (2015). DOI: 10.11648/j.ajpa.20150302.11
- [16] Э.М. Годжаев, Р.Л. Мамедова, А.М. Ахмедова, С.Н. Гарибова, ЖТФ, **92** (6), 810 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52509.308-21 [E.M. Gojaev, R.L. Mammadova, A.M. Akhmedova, S.N. Garibova, Tech. Phys., **67** (6), 683 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.06.54413.308-21].
- [17] И.М. Нуруев, А.М. Магеррамов, Р.Н. Мехтиева, М.А. Нуруев, Электронная обработка материалов, **54** (4), 14 (2018). DOI: 10.5281/zenodo.1345704
- [18] В.Г. Шевченко, *Основы физики полимерных композиционных материалов* (Наука, М., 2010). <https://koha.lib.tsu.ru/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=140757>
- [19] И.Ю. Дмитриев, С.В. Гладченко, Н.В. Афанасьева, В.К. Лаврентьев, V. Bukošek, J. Baldrian, Г.К. Ельяшевич, Высокомолекуляр. соединения А, **50** (3), 424 (2008).
- [20] В.В. Кочервинский, Успехи химии, **65** (10), 936 (1996). [V.V. Kochervinskii, Russ. Chem. Rev., **65** (10), 865 (1996). DOI: 10.1070/RC1996v065n10ABEH000328].