

Влияние гамма-облучения на диэлектрические свойства композита поливинилиденфторида с нанокремнием

*И. М. Нуруев, А. М. Магеррамов, Р. Н. Мехтиева, М. А. Нуриев

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика,
e-mail: nuruyev_ibrahim@mail.ru

Изучено влияние гамма-облучения на диэлектрические свойства полимерных композитов на основе сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТеФЭ) с наночастицами кремния (нано-Si). Показано, что введение частиц нанокремния в полимерную матрицу понижает подвижность сегментов полимерной цепи и соответственно изменяет релаксационные характеристики диэлектрических свойств композита. Наблюдаемые перемены в электрофизических свойствах (ϵ , $\text{tg}\delta$ и Igr) исходных и облученных композитов (П(ВДФ-ТеФЭ)/1%нано-Si) определяются соотношением процессов сшивки и деструкции в полимерной матрице и на межфазной границе полимер-наполнитель и изменением проводимости наполнителя после облучения.

Ключевые слова: П(ВДФ-ТеФЭ), нано-Si, полимерный композит, диэлектрические свойства, гамма-облучение, подвижность, межфазная граница.

УДК 537.312; 539.122.04

DOI: 10.5281/zenodo.1345704

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня полимеры и композиты на их основе широко применяются в различных областях науки и техники. Дисперсные наполнители различного назначения, введенные в полимеры, изменяя их электроактивные (электретные, пьезоэлектрические, сенсорные), электрические и эксплуатационные характеристики, позволяют получать материалы с новыми свойствами [1–7]. Введенные частицы наполнителя, выступая в роли зародышей структурообразования, изменяют надмолекулярную структуру (НМС) матрицы и приграничного слоя полимера с наполнителем. Имеющий особую структуру приграничный слой насыщен разноэнергетическими центрами захвата, в которых стабилизируются заряды и в результате изменяются электроактивные свойства композита [8–11]. Кроме этого, имеется возможность изменения этих свойств воздействием различных внешних факторов, таких как термообработка или ионизирующая радиация. Воздействия ионизирующей радиации приводят к изменению свойств НМС матрицы и приграничного слоя в результате происходящих процессов сшивки, деструкции и окисления и соответственно к изменению электроактивных свойств композитов, что сводится к изучению их электрофизических свойств, то есть температурных и частотных зависимостей электропроводности (σ) и диэлектрических характеристик (ϵ и $\text{tg}\delta$) [11–15].

В связи с этим представленная работа посвящена изучению электрофизических свойств и релаксационных процессов в исходных и облу-

ченных полимерных композитах П(ВДФ-ТеФЭ)/1%нано-Si. Несмотря на широко-масштабное изучение характеристики кремния, малоизученными остаются диэлектрические, электрофизические свойства и особенности межфазных явлений в его композитах с полимерами. Считаем, что исследования в этом направлении закончатся в будущем созданием электроактивных композитных материалов с новыми характеристиками и преобразователями на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении композитов были использованы порошок сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТеФЭ), производимый на предприятии «Пласт-полимер» в Санкт-Петербурге, и наноразмерные частицы кремния (нано-Si, 50 нм) производства американской компании Sky Spring Nanomaterials, Ins. (2935 Westhollow Dr., Houston, TX 77082). Композиты П(ВДФ-ТеФЭ)/нано-Si были получены из смеси растворов компонентов в ацетоне с дальнейшим смешением их сначала в вибростенде марки «Vortex-6» в течение 30 минут, а потом до часа в магнитной мешалке при комнатной температуре. После этого полученную смесь оставили для осаждения и через два дня верхнюю часть раствора залили в предварительно очищенные чашки Петри и оставили для высыхания. В дальнейшем из высушенных образцов для исключения дефектов структуры, термопрессованием получили исследуемые пленки П(ВДФ-ТеФЭ) и П(ВДФ-ТеФЭ)/нано-Si.

Измерение диэлектрических характеристик произведено измерителем иммитанса E7-20 в диапазоне частот $\sim 25\text{--}10^6$ Гц. Количество нано-Si, определенное по разности веса исходного полимера и композита, составило $\sim 1,0$ объемных процента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\varepsilon = f(T)$ (а) и $\text{tg}\delta = f(T)$ (б) исходного и облученного полимеров П(ВДФ-ТеФЭ), а на рис. 2 зависимости $\varepsilon = f(T)$ (а) и $\text{tg}\delta = f(T)$ (б) исходного и облученного композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si, измеренные при частоте $f = 1$ кГц. Видно, что зависимости имеют несколько максимумов в области температур 313–333 К, 413–443 К и 453–473 К. Ранее нами было дано объяснение относительно изменений и процессов, происходящих в электрофизических свойствах исходного П(ВДФ-ТеФЭ) и П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si [16]. В представленных зависимостях для сравнения с облученными образцами отражены результаты исходного полимера и композита на его основе. Известно, что П(ВДФ-ТеФЭ) является полярным, поликристаллическим полимером, обладает определенным дипольным моментом, что и отражается в температурных зависимостях ε и $\text{tg}\delta$.

Из зависимостей видно, что введение нано-Si 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 аморфных и кристаллических фаз в полимерной матрице и матрице с нано-Si [16, 21]. С ростом температуры в зависимости $\varepsilon = f(T)$ полимера наблюдается повышение значения ε , но в нанокompозите П(ВДФ-ТеФЭ) с наночастицей Si есть еще один максимум в области температур ~ 463 К. Наблюдаемый максимум ε и соответствующее плечо в зависимости $\text{tg}\delta = f(T)$ композита считаем результатом релаксации заряда, накопленного на межфазной границе раздела фаз полимера с наполнителем, который освобождается при сплавлении полимерной матрицы [17, 18, 21].

Как видно из рис. 1 и 2, гамма-облучение приводит к существенным изменениям в зависимостях $\varepsilon = f(T)$ и $\text{tg}\delta = f(T)$ полимера П(ВДФ-ТеФЭ) и композита П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si на его основе. У полимерной пленки, облученной дозой 100 кГр, наблюдается некоторый рост ε и $\text{tg}\delta$, связанный с увеличением кристалличности и радикалообразованием, который приводит к повышению полярных групп в полимерной цепи матрицы. В дальнейшем с увеличением дозы

облучения происходящая межцепочечная сшивка в полимере, уменьшая подвижность макромолекул, приведет к понижению значений ε и $\text{tg}\delta$ [12, 22, 23].

Из зависимостей видно, что воздействие гамма-облучения на композит П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si несколько отличается от полимерной матрицы. Считаем, 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 [12, 22, 24]. Но при значении дозы облучения 500 кГр ухудшаются свойства межфазной прослойки в результате начинающейся деструкции, которая и приводит к незначительному повышению значений ε и $\text{tg}\delta$.

Все вышесказанное подтверждает сравнительный анализ температурной зависимости удельного сопротивления $\lg\rho = f(1/T)$ в координатах Аррениуса полимера П(ВДФ-ТеФЭ) (рис. 3) и композита П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si (рис. 4), измеренной при переменном напряжении. Известно, что наблюдаемые прямолинейные участки наклонов этих зависимостей говорят о числе релаксационных процессов, происходящих в измеренных образцах [17, 20]. Из зависимостей видно, что исходный (рис. 3, кривая 1) и облученные образцы П(ВДФ-ТеФЭ) (рис. 3, кривые 2–4) имеют два участка прямолинейной части с разными наклонами в измеренном температурном интервале. Первый, в относительно низкотемпературной ($\sim 353\text{--}433$ К) области, связанной с релаксацией диполей в полимерной матрице, а второй – в высокотемпературной ($\sim 433\text{--}483$ К) области, связанной с релаксацией освобожденного заряда при разрушении межфазного граничного слоя кристаллических и аморфных фаз полимерной матрицы при предплавлении. Кроме этого, значения глубины и ширины наблюдаемого минимума в низкотемпературном интервале (393–373 К) у исходного полимера с увеличением дозы облучения уменьшается при относительно высоких дозах и исчезает. Минимум, по нашему мнению, связан с десорбцией сорбированной влаги при нагреве, который приводит к спаду с дальнейшим возрастанием значения сопротивления полимера [21, 25]. Максимумы в низкотемпературной части зависимости $\varepsilon = f(T)$ и $\text{tg}\delta = f(T)$ полимера П(ВДФ-ТеФЭ) тоже подтверждают вышеизложенное. Сравнения зависимостей показывают, что начало спада в значении удельного сопротивления смещается в сторону низких температур и исчезает. Считаем, что такой ход зависимости является результатом процессов, происходящих в полимере после воздействия гамма-облучения. Изменения наклона прямолинейной части кривых и исчезновения минимума

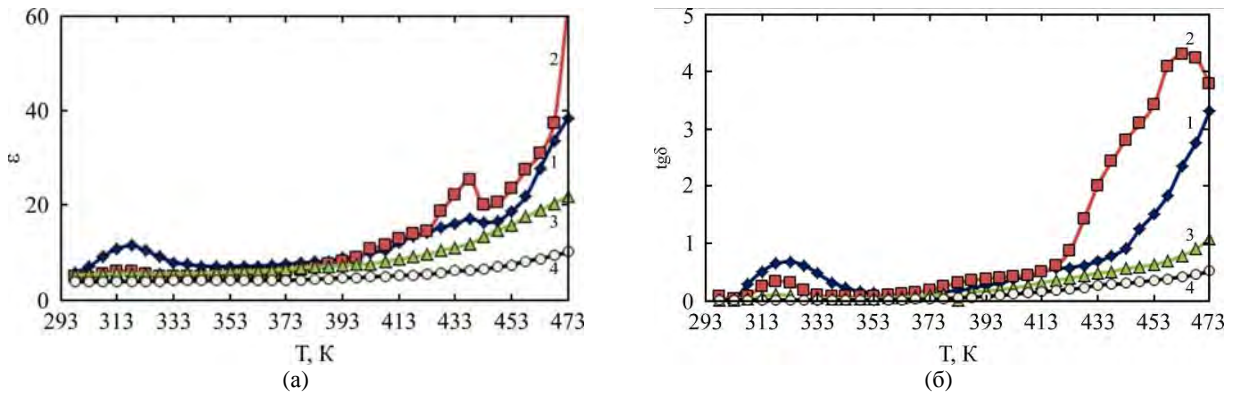


Рис. 1. Температурная зависимость $\epsilon = f(T)$ (а) и $\text{tg}\delta = f(T)$ (б) исходного и облученного П(ВДФ-ТеФЭ): 1 – исх.; 2 – 100 кГр; 3 – 300 кГр; 4 – 500 кГр.

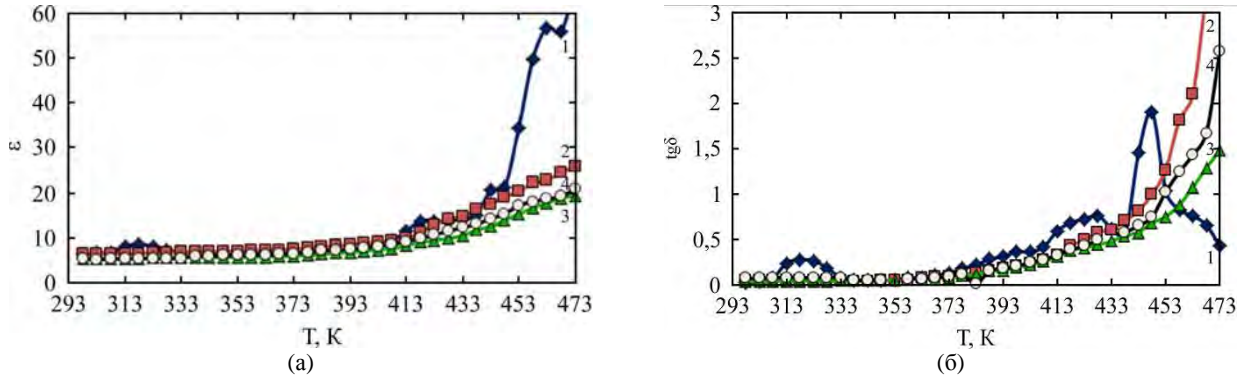


Рис. 2. Температурная зависимость $\epsilon = f(T)$ (а) и $\text{tg}\delta = f(T)$ (б) исходного и облученного композита П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si: 1 – исх.; 2 – 100 кГр; 3 – 300 кГр; 4 – 500 кГр.

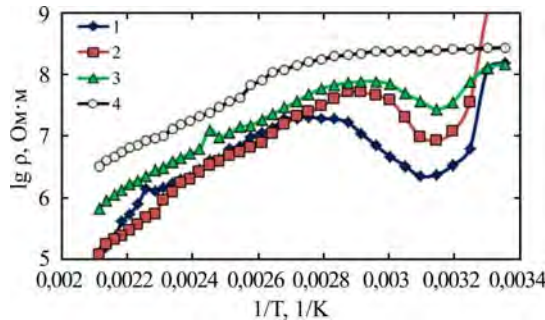


Рис. 3. Температурная зависимость $\lg R = f(1/T)$ исходного и облученного П(ВДФ-ТеФЭ) в координатах Аррениуса: 1 – исх.; 2 – 100 кГр; 3 – 300 кГр; 4 – 500 кГр.

в зависимости считаем связанными с преобладанием процесса сшивки в П(ВДФ-ТеФЭ). Увеличивающиеся после облучения низкоэнергетические локальные состояния или центры захвата приводят к росту освобождения зарядов при относительно низких температурах, и начало спада смещается в сторону низких температур, а процессы сшивки ведут к ухудшению сорбции влаги, с одной стороны, и уменьшению подвижности молекулярных единиц полимерной цепи в матрице – с другой, что и изменяет наклон зависимости. Думаем, что параллельное смещение зависимостей $\lg R = f(1/T)$ в сторону относительно высоких сопротивлений тоже происходит в результате поперечной сшивки в макромолекулах полимерных цепей, которое приводит к росту кристалличности с повышением дозы облучения.

В дальнейшем были проанализированы зависимости $\lg R = f(1/T)$ исходного (рис. 4, кривая 1) и облученного композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si (рис. 4, кривые 2–4), измеренные при переменном напряжении. Показано, что исходный и облученный композиты с дозой 100 кГр имеют три участка, а образцы, облученные дозой 300 и 500 кГр, – два участка прямолинейной части с различными наклонами в зависимости $\lg R = f(1/T)$. Первый наклон, как и для исходного полимера, связан с релаксацией диполей полимерной матрицы в композите. Второй наклон для композита П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si считаем связанным с увеличением подвижности молекул в межфазном слое полимерной матрицы с нанокремнием и освобождением заряда, накопленного в межфазном слое [26, 27]. Видно, что дальнейший нагрев для

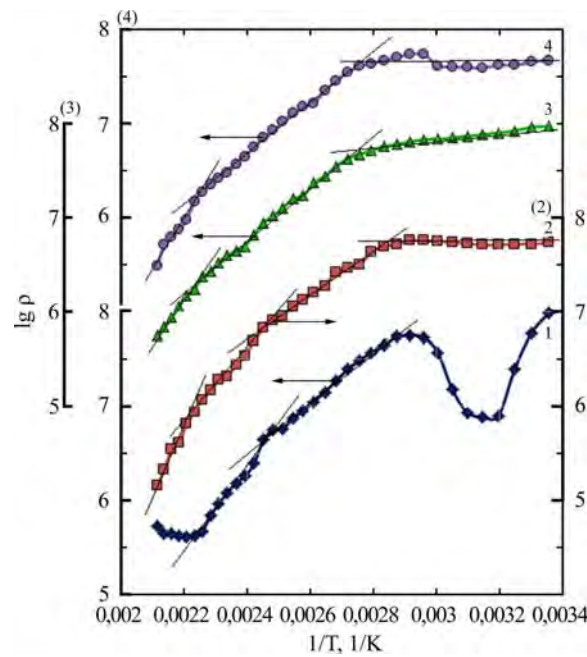


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg \rho = f(1/T)$ исходного и облученного композита П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si в координатах Аррениуса: 1 – исх.; 2 – 100 кГр; 3 – 300 кГр; 4 – 500 кГр.

исходного композита сопровождается стабилизацией значения ρ , определяемой электропроводностью нанокремния, а для облученных композитов в этой области обнаруживается острый, третий наклон. Наблюдаемый острый наклон в высокотемпературной части зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ облученных композитов является, скорее всего, результатом изменения проводимости частиц нанокремния после воздействия гамма-радиации. Известно, что воздействие радиации приводит к повышению проводимости полупроводников и кремния в том числе [28]. При высоких температурах понижается сопротивление полимерной матрицы, и пониженное после облучения сопротивление наполнителя композита, по нашему мнению, приводит к наблюдаемому изменению в зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ [27].

Как видно из температурной зависимости ρ необлученного образца П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si, в низкотемпературной части кривых имеется минимум, связанный с десорбцией сорбированной влаги при нагреве, который приводит к спаду с дальнейшим возрастанием значения сопротивления композита. В облученных композитах наблюдаемый минимум не обнаруживается. Считаем, что этому способствуют процессы сшивки, происходящие в приповерхностной части между цепями полимерной матрицы и в межфазной границе полимерной матрицы с наночастицами кремния. Сравнения угла наклонов зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ на рис. 4 в области температур 343–443 К позволяет отметить, что воздействие радиации сначала приводит к сшиванию полимерных цепей в матрице (100 кГр), уменьшая их подвижность. А с увели-

чением дозы радиации происходят деструкция полимерной матрицы и увеличение взаимодействия связи его с наполнителем, которое сопровождается переходом наблюдаемых двух наклонов для исходного и облученного дозой 100 кГр композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si к одному, облученному дозой 300 и 500 кГр [12, 26, 27].

Для изучения влияния облучения на релаксационные процессы в композите П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si был проведен сравнительный анализ их частотных зависимостей $\lg \epsilon = f(\nu)$ и $\lg \delta = f(\nu)$ при двух различных температурах. Эти зависимости позволяют оценить интенсивность молекулярной подвижности различных процессов релаксации. На рис. 5 представлены зависимости $\lg \epsilon = f(\nu)$ (а и в) и $\lg \delta = f(\nu)$ (б и г), измеренные при температурах $T = 298$ К (а и б) и $T = 473$ К (в и г). Известно [20, 21, 26], что переход полимерной матрицы из стеклообразного к высокоэластичному состоянию в системе полимер-наполнитель приводит к уменьшению ориентационной стабильности диполей и повышению подвижности полимерной цепи. А релаксационные свойства композита очень сильно зависят от этих процессов и температуры измерения. При низких температурах (~ 298 К, рис. 5а,б) релаксационные максимумы в зависимости $\lg \delta = f(\nu)$ исходных и облученных образцов композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/1% нано-Si не обнаруживаются и в измеренном частотном диапазоне наблюдается только рост при высоких частотах. Релаксационные максимумы в зависимости $\lg \delta = f(\nu)$ относительно ярко выражаются при проведении измерений в высоких температурах (~ 473 К, рис. 5в,г). Из этих зависимостей

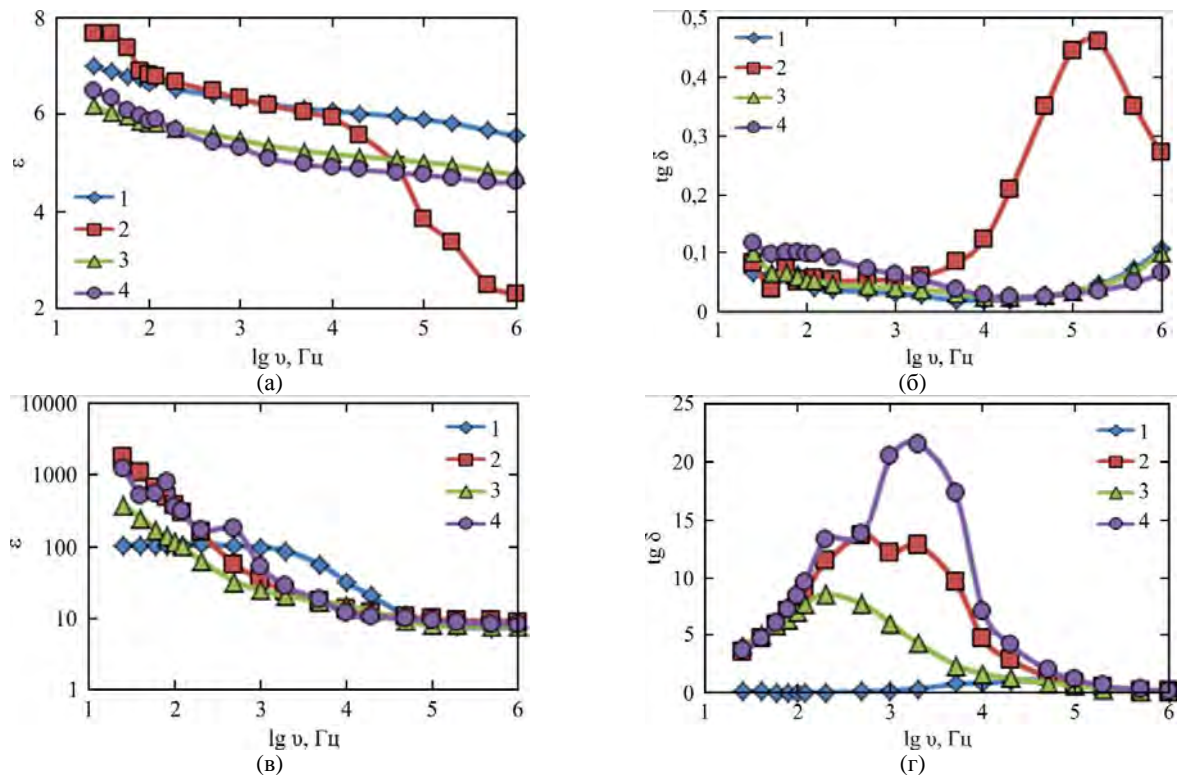


Рис. 5. Частотная зависимость ϵ и $\text{tg}\delta$ композита П(ВДФ-ТеФЭ)/1%нано-Si, облученного при различных дозах: 1 – исходный; 2 – 100 кГр; 3 – 300 кГр; 4 – 500 кГр; $T_{\text{изм.}} = 298$ К (а и б), $T_{\text{изм.}} = 473$ К (в и г).

видно, что максимум $\text{tg}\delta$ и спад ϵ совпадают по частоте, что подтверждает их релаксационный характер [20, 21]. Наночастицы кремния в композите П(ВДФ-ТеФЭ)/1%нано-Si понижают подвижность сегментов полимерной цепи в результате взаимодействия их с поверхностью наполнителя. Из литературы [12, 27, 29] 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 – уменьшается. Из зависимости $\text{tg}\delta = f(\nu)$ видно, что максимумы образцов при дозе облучения 100 и 300 кГр смещаются в сторону низких частот относительно исходного, что связано со сшиванием и уменьшением подвижности полимерных цепей. А при дозе облучения 500 кГр превалируют процессы деструкции, относительно повышается подвижность молекулярных единиц матрицы, и максимум смещается обратно в сторону высоких частот.

Кроме того, полученные результаты позволяют проследить влияние радиации на релаксацию объемных зарядов, накопленных в межфазной границе полимер-наполнитель [12, 13]. В зависимости $\text{tg}\delta = f(\nu)$ для исходного композита П(ВДФ-ТеФЭ)/1%нано-Si, измеренной при высоких температурах, наблюдаемый пологий максимум состоит из двух составляю-

щих: относительно низкочастотный из них соответствует релаксации объемного заряда в межфазной границе, а высокочастотный – релаксации диполей в матрице [16]. Как видно из зависимости $\text{tg}\delta = f(\nu)$ композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/1%нано-Si, облученных дозой 500 кГр, радиационная деструкция, разрушая полимерные цепи, приводит к увеличению их подвижности и к росту проводимости матрицы. Кроме того, воздействие радиации приводит к увеличению проводимости наполнителя. В результате усиливается релаксация объемного заряда в межфазной границе, который приводит к повышению диэлектрической потери композита.

ВЫВОДЫ

В заключение, сравнивая результаты температурных и частотных зависимостей электрофизических свойств (ϵ , $\text{tg}\delta$ и ρ) исходных и облученных гамма-излучением полимерных композитов П(ВДФ-ТеФЭ)/1%нано-Si, можно сказать, что наблюдаемые изменения в этих свойствах определяются соотношением процессов сшивки и деструкции, происходящих в полимерной матрице и в межфазной границе полимера с наполнителем, и изменением проводимости наночастиц кремния после воздействия гамма-радиации до дозы 500 кГр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leandro Alfredo Ramajoa, Miguel Angel Ramírezb, Paulo Roberto Buenob, María Marta Reboredo et al. *Mater Res.* 2008, **11**(1), 85–88.

2. Mohsin Ganaie, Shabir Ahmad and Shama Islam M. Zulfeqar. *IJPA*. 2014, **2**(2), 51–64.
3. Yu Chao Li, Robert Kwok Yiu Li and Sie Chin Tjong. *J Nanomater*. Volume 2010, Article ID 261748, 10 pages, doi:10.1155/2010/261748
4. Fajun Wang, Dongxiang Zhou and Shuping Gong. *Phys Status Solidi RRL*. 2009, **3**(1), 22–24. doi 10.1002/pssr.200802232; www.pss-rapid.com
5. Мурадов М.Б., Эйвазова Г.М., Нуриев М.А., Гаджимамедов Р.Г. *Прикладная физика*. 2008, (4), 135–138.
6. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. и др. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2001, **42**(5), 325–331.
7. Muradov M.B., Nuriev M.A., Eivazova G.M. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2007, **43**(6), 512–515.
8. Godzhaev A.M., Magerramov A.M., Safarova M.A., Nuriev R.S. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **44**(6), 480–483.
9. Zha J.-W., Yang T., Dang Z.M. et al. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2012, **19**(4), 1312–1317.
10. Thomas P., Satapathy S., Dwarakanath K., Varma K.B.R. *EXPRESS Polym Lett*. 2010, **4**(10), 632–643.
11. Магеррамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: Элм, 2001. 327 с.
12. Гордиенко В.П. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Киев: Наукова думка, 1986. 176.
13. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Милехин Ю.М., Хатилов С.А. *Химия высоких энергий*. 2003, **37**(6), 436–441.
14. Гудь В.Н., Колупаев Б.С., Малиновский Е.В. *ЭОМ*. 2012, **48**(2), 67–71.
15. Jorlandio F. Felix, Diego L. da Cunha, Mohsin Aziz, Eronides F. da Silva Jr. et al. *Radiat Meas*. 2014, **71**, 402–406. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.05.014>
16. Магеррамов А.М., Мехтиева Р.Н., Нуруев И.М. *Известия НАН Азербайджана, Серия физико-математических и технических наук*. 2015, (2), 43–47.
17. Лушайкин Г.А. *Полимерные пьезоэлектрики*. М.: Химия, 1986.
18. Shafee E.El., Behery S.M. *Mater Chem Phys*. 2012, **132**, 740–746.
19. *Anelastic and dielectric effect in polymeric solids*. Eds. McCrum N.G., Read B.E. and Williams G. 1st edition. London, New York: John Wiley & Sons Ltd, 1967. 634 p.
20. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Eds. Barsoukov Evgenij, Macdonald J. Ross. 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., 2005. 616 p.
21. Шевченко В.Г. *Основы физики полимерных композиционных материалов*. М.: МГУ, 2010. 98 с.
22. Кочервински В.В. *Успехи химии*. 1996, **65**(10), 936–987.
23. Дмитриев И.Ю., Гладченко С.В., Афанасьева Н.В., Лаврентьев В.К. и др. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2008, **50**(3), 424–433.
24. Ефимова А.И. *Инфракрасная спектроскопия наноструктурированных полупроводников и диэлектриков*. М.: Физфак МГУ, 2014. 41 с.
25. Магомедов Г.М., Абакаров С.А., Магомедов М.Р. *Известия ДГПУ. Естественные и точные науки*. 2007, (1), 11–15.
26. Сажин Б.И. *Электрические свойства полимеров*. Ленинград: Химия, 1986. 224 с.
27. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. *Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства*. М.: Наука, 1982. 272 с.
28. Березин А.В., Волков Ю.А., Марков М.Б., Тараканов И.А. *Mathematica Montisnigri*. 2015, **XXXIII**, 69–87. <http://www.montis.pmf.ac.me/vol33/5.pdf>.
29. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология*. Под ред. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.

Поступила 29.12.17

После доработки 18.06.18

Summary

Under study was the effect of gamma irradiation on the dielectric properties of polymer composites based on the polyvinylidene fluoride copolymer with tetrafluoroethylene P(VDF-TePE) with silicon nanoparticles (nano-Si). It is shown that the introduction of nanosilicon particles into the polymer matrix lowers the mobility of polymer chain segments and, accordingly, changes the relaxation characteristics of the dielectric properties of the composite. The observed changes in the initial and irradiated composites (P(VDF-TePE)/nano-Si) in the electro-physical properties (ϵ , $\text{tg}\delta$ and Igr) are determined by the ratio of the crosslinking and degradation processes in the polymer matrix and of interphase boundary the polymer-nanoparticles and by the change in the conductivity of the filler after irradiation.

Keywords: P(VDF-TePE), nano-Si, polymer composite, dielectric properties, gamma irradiation, mobility, interphase boundary.