

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ γ -ОБЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф.Агаева, 9, Аз-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, musa_nuriev@mail.ru*

Изучение процессов радиационного модифицирования полимерных материалов и изделий представляет интерес для электронной, кабельной и электромеханической промышленности. К этим материалам предъявляются определенные требования, такие как радиационная и тепловая стойкость, низкие диэлектрические потери и т.п. [1, 2]. Воздействие радиации не всегда приводит к ухудшению некоторых свойств полимерных материалов [1–3]. Радиационно–сшитые полиолефины нашли применение в кабельной технике. Не менее важными являются вопросы радиационного модифицирования композитных материалов на основе полимеров, диспергированных оксидами BeO , ZrO_2 , TiO_2 и аэросилом А-380 [1–3, 6, 7]. Изучение особенностей стабилизации зарядов, межфазных и поляризационных явлений в этих композитных материалах также актуально при прогнозировании их эксплуатационных свойств. С помощью наполнителей различного рода типа алунд «А», мусковит и т.п. получены композиционные полимерные материалы со стабильными диэлектрическими параметрами и влагостойкостью при СВЧ полях до 10^{10} Гц [4]. Следует отметить, что эффективность воздействия мелкодисперсных наполнителей указанных оксидов металлов на полипропилен (ПП) или другие полиолефины существенно зависит также от условий кристаллизации и способа получения (экструзия, прессование) композита. Композиции, полученные в условиях глубокой закалки расплава при $T=273\text{K}$, обладают более однородной структурой [4–6, 19] и легко перерабатываются, а также отличаются высокой механической [1–3, 10] и электрической прочностью [19].

Не менее важной является задача прогнозирования степени радиационного изменения структуры и свойств полимеров. В этих целях широко применяется метод радиотермолюминесценции (РТЛ) [6]. По кривым высвечивания РТЛ и по положению β -максимума (начало температур расстеклования) в наполненных полимерах судят о степени воздействия электронов и γ -облучения на структуру полимера.

Цель данной работы – изучение радиационной стойкости и особенностей стабилизации избыточных зарядов в композитах на основе полипропилена (ПП) и влияния оксидных наполнителей BeO , ZrO_2 и TiO_2 на эти свойства.

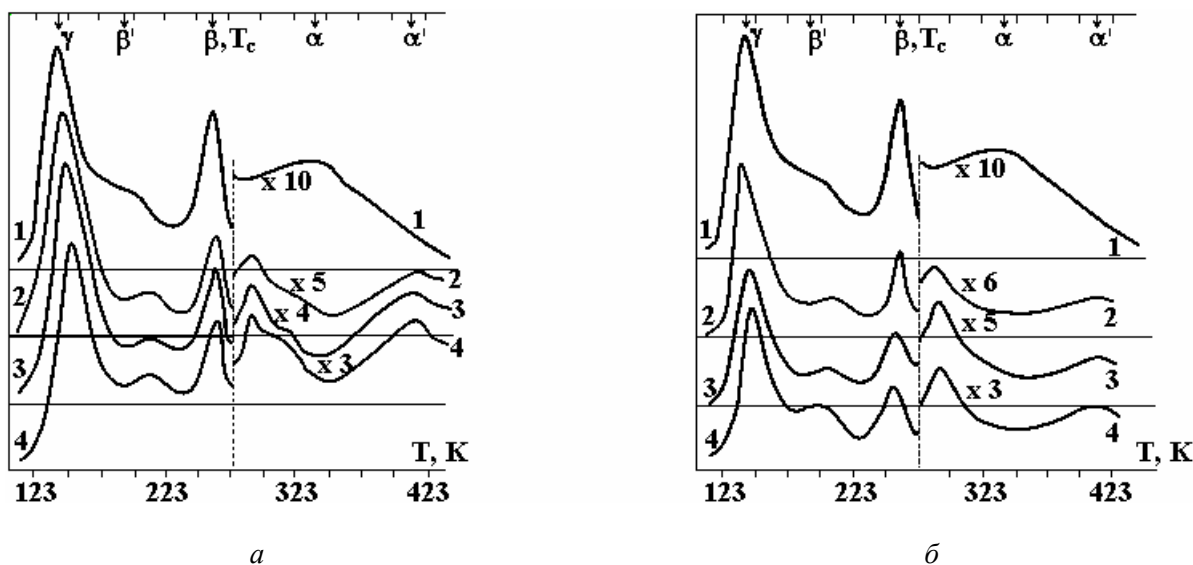
Экспериментальная часть

Образцы композитов в виде пленок толщиной 200 ± 10 мкм были получены путем горячего прессования (при давлении 15 МПа в течение 5 минут и при температуре на $10\text{--}20^\circ$ выше $T_{\text{пл}}$ полимерной матрицы) предварительно смешанных порошков полимера и наполнителя. Содержание наполнителя в композите составляло до 10–15 об.%. Наполнителями служили порошки с размерами $1 < d \leq 10$ мкм оксида бериллия (BeO), диоксида циркония (ZrO_2) и титана (TiO_2). Эти технические керамики являются радиационно-устойчивыми [8]. Термолюминесцентные исследования проводились на установке ТЛГ-69М. Образцы облучали при 77 К в предварительно вакуумированных при $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па ампулах источником γ -излучения Co^{60} на установке РХМ- γ -25.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а приведены кривые РТЛ образцов композиций ПП/ BeO при различных содержаниях BeO . Видно, что для чистого ПП (кривая 1) характерный β -релаксационный пик при $267\pm 0,5$ К с увеличением содержания BeO смещается в область низких температур. При содержании BeO в композите $\varphi = 10$ об.% значение смещений составляет 5–6 К. Другой важной особенностью является высокотемпературная часть кривых РТЛ, где наблюдаются пики при температурах 289–305 К, плечо при 320 ± 2 К и четко выраженный пик при $\sim 410\text{--}420$ К. Видно, что интенсивность этих пиков возрастает с увеличением содержания BeO в ПП. Кроме того, наблюдается возрастание интенсивности свечения при $T > 425$ К, связанной с наполнителем. Ранее было показано [12], что для чистого BeO кривые РТЛ содержат в основном четыре пика при температурах 155, 203, 276 К (наиболее интенсивный

пик) и небольшой пик при 290 К. Однако, по данным работы [9, 15], в области 77–300 К кривые термовысвечивания характеризуются двумя основными пиками при 155 и 290 К с энергиями активаций 0,59 и 0,87 эВ соответственно. Для композиций ПП/BeO соответствующие пики свечения, как видно из рис. 1,а, совпадают с областью свечения ПП, связанного с β -релаксационными процессами полимера, и в температурной области 250–290 К, связанные с BeO. Причем с увеличением содержания BeO в композиции наблюдается рост интенсивности свечения РТЛ в высокотемпературных областях при $T > 260$ К. Кроме того, при температуре 415 ± 2 К наблюдается четкий максимум с дальнейшим спадом интенсивности свечения. По данным [9, 15], пик при 290 К с энергией активации 0,87 эВ связан с собственными и гетеровалентными примесными дефектами в BeO и сосредоточен в полосе 4,9 эВ. В случае композиций данный пик РТЛ проявляется при 289 К, причем с повышением объемного содержания его интенсивность возрастает.



Спектры РТЛ образцов композиций ПП/оксид металлов для различных содержаний BeO(а) и ZrO₂ (б): 1 – ПП; 2 – 3%; 3 – 5%; 4 – 10%

Спектры рентгенолюминесценции диоксида циркония в области 300–750 нм содержат ступенчатый максимум при 389 нм, а при возбуждении УФ-лазером (337 нм) наблюдается свечение в области 450–520 нм [17]. Сравнение полученных спектров РТЛ (рис. 1,б) со спектрами фото- и рентгенолюминесценции, а также РТЛ из источников литературы показывает, что природа и механизм этих свечений при различных возбуждениях существенно различаются. Видимо, пики при температурах 289 ± 1 К и 412 К, наблюдаемые в спектрах РТЛ, связаны с наполнителем ZrO₂, а низкотемпературные пики – преимущественно с ПП. Характерно, что введение ZrO₂ в ПП приводит к снижению значений T_c (положение β -перехода) в сторону низких температур на 2–3 К, а положение самого низкотемпературного пика – в сторону высоких температур на 5–7 К. С увеличением содержания ZrO₂ в ПП интенсивность пика при 285 К возрастает приблизительно по линейному закону и для этого композита тоже наблюдается высокотемпературный, размытый максимум. В настоящее время природа этих пиков точно не установлена. Самый высокотемпературный и размытый пик при 410–415 К для этих композитов, по нашему мнению, связан с процессами, происходящими в межфазном слое полимерной матрицы с наполнителем. Анализируя полученные спектры РТЛ композитов, можно сказать, что максимум, воспроизводимый при температуре 289–290 К, соответствует свечению наполнителя. Максимум, соответствующий температуре 319–320 К, по нашему мнению, является результатом свечения в поверхностных ловушках композита, а максимумы, воспроизводимые при температуре 413–415 К, скорее всего, являются результатом происходящих электронно-ионных процессов в межфазном слое полимерной матрицы с наполнителем после возбуждения γ -облучением. В таблице приведены значения энергии активации W , соответствующей каждому максимуму свечения полимера и композита. Расчет W произведен как методом начальных скоростей [6], так и способом парциальной полуширины пика [20] по следующей формуле:

$$W = G_{-} \frac{\kappa T_m (T_m - \Delta T_{-})}{\Delta T_{-}}$$

где коэффициент $G_{-}=1,45$; $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, ΔT_{-} – полуширина пика свечения на участке возрастания интенсивности, T_m – температура максимума свечения.

Температурный интервал ΔT_{max} и значение энергии активации W (эВ) композитов на основе ПП при различных содержаниях наполнителей

T_{max} , К	ПП	3%		5%		10%	
		BeO	ZrO ₂	BeO	ZrO ₂	BeO	ZrO ₂
197–213	0,155	0,17	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10
259–264	0,68	0,55	0,66	0,45	0,39	0,37	0,28
289–305	-	0,34	0,28	0,325	0,29	0,26	0,26
315–341	0,19	0,38	-	0,37	-	0,18	-
413±2	-	0,31	0,38	0,28	0,36	0,23	0,31

Из таблицы видно, что увеличение содержания наполнителя Ф приводит к снижению энергии активации W соответствующего релаксационного процесса ПП. Наблюдаемое уменьшение W может быть связано с увеличением перенапряжений на аморфных участках ПП. При низких содержаниях наполнителя (5 об.%) радиационная сшивка (при дозе 10^4 Гр) обуславливает медленное изменение энергии активации W , а наполнители играют роль структурообразователя.

Модифицирующее действие наполнителей (как BeO, так и ZrO₂) на ПП (по снижению значений T_c полимера) может быть связано с изменениями в надмолекулярной структуре полимера (с уменьшением размера сферолитов), а также снижением внутренних напряжений. Композиции ПП с оксидов металлов типа TiO₂, ZnO, ZrO₂, Al₂O₃, BeO хорошо перерабатываются и обладают повышенной морозостойкостью (до 250÷253К) [1, 2, 10–12]. Сравнительные данные на рис. 1,а и б показывают, что оба наполнителя существенно влияют на β^1 , β - и α -релаксационные пики в ПП. В случае композиции ПП/ BeO также наблюдается существенное изменение РТЛ в области α -процесса, где четко прослеживается пик свечения при 300–320 К (кривые 2–4). Из рис. 1,а видно, что этот пик является промежуточным между α - и β -пиками ПП, то есть он связан наполнителем BeO.

Таким образом, введение наполнителей типа BeO, ZrO₂ в ПП приводит к изменению интенсивности и температуры реализации β^1 -, β -, α - и α^1 -пиков на кривых РТЛ, которые могут быть использованы для прогнозирования электроактивных, диэлектрических и физико-механических свойств композитов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен. М.: Химия, 1974. С. 272.
2. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1985. С. 175.
3. Садовничий Д.Н. и др. Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 436–441.
4. Магеррамов А.М., Лобанов А.М. и др. Влияние влаги на диэлектрические свойства при сверхвысоких частотах высоконаполненных композитов на основе полипропилена // Пластические массы, 1993. № 5. С. 19–21.
5. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем TlInSe₂ // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 84–88.
6. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991. С. 128.
7. Магеррамов А.М., Даидамиров М.К., Исмаилов И.М. и др. Радиотермолюминесценция электроактивных композитов полимер-пьезокерамика // Изв. Бакинского гос. университета, сер. физ.-мат. наук, 2006. № 1. С. 158–168.
8. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. С. 236.
9. Кружалов А.В., Огородников И.Н., Кудряков С.В. Излучательная релаксация низкоэнергетических электронных возбуждений и точечные дефекты в оксиде бериллия // Известия вуз, Физика, 1996. № 11. С. 76–93.

10. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б. и др. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена // Высокомолек. соед. Сер. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 468–475.
11. Магеррамов А.М., Ахмедов Ф.И., Нуриев М.А., Багирбеков Х.В. Влияние γ -облучения на диэлектрические свойства композитов на основе полиолефинов с наполнителем BeO // Тез. докл. на 6-й Международ. конф. “Ядерная и радиационная физика”. Алматы, 2007. С. 210–211.
12. Gadzhieva N.N., Nuriev M.A., Maqerramov A.M. The Features of radiothermoluminescence of the thermally processed beryllium oxide / Abst. 8th Intern. Conf. “Solid st. physics” Almaty, 2004. P. 317–318.
13. Бабин П.А., Гаврилов А.В., Козленкова Н.А. Люминесцентные свойства оксида циркония / Докл. на 9-й Международ. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2004. Т. 1. С. 330–331.
14. Алиев М.М., Зеленкова Е.А. Влияние размеров гранул ZrO₂ на УФ-спектры отражения / Докл. на 9-й Международ. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». Кемерово, 2004. Т. 1. С. 320–322.
15. Огородников И.Н., Кружалов А.В., Маслов А.В. Особенности термостимулированной люминесценции BeO в области трансформации автолокализованных экситонов // ЖТФ. Т. 64. № 3. 1994. С. 100–108.
16. Огородников И.Н., Кирна В.И., Кружалов А.В. Спонтанная эмиссия BeO. Флуктационная перестройка структуры // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 5. С. 70–80.
17. Чистофорова Н.В., Раджабов Е.А., Яровой П.Н., Еськина И.М. Сравнительные характеристики фото- и рентгенолюминесценции оксидных носителей катализаторов // Физико-химические процессы в неорг. материалах. Материалы 9-й Международ. конф. Кемерово, 2004. Т. 2. С. 90–92.
18. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы М., 2005.
19. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2007. 325 с.
20. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.

Поступила 30.06.09

Summary

The features of stabilization of excess charges in composites based on PP and disperse metal oxides are investigated by using radiothermoluminescent (RTL) method. It is shown, that introduction of fillers of types of BeO and ZrO₂ in to PP leads to change of intensity and temperature realization of β^1 , β , α^1 peaks on RTL curves and this can be used for prediction of electro active, dielectric and physic-mechanical properties of composites of their base.
