

# Электропроводность и диэлектрическая проницаемость $\gamma$ -облученных нанокompозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителем $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>

\*Р. С. Исмаилова<sup>а</sup>, А. М. Магеррамов<sup>а</sup>, М. М. Кулиев<sup>а</sup>, \*\*Г. А. Ахундова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика,

\*e-mail: [rafika55@rambler.ru](mailto:rafika55@rambler.ru), [arif.m50@yandex.ru](mailto:arif.m50@yandex.ru)

<sup>б</sup>Азербайджанская государственная морская академия,

ул. З. Алиева, 18, г. Баку, Az-1000, Азербайджанская Республика, \*\*e-mail: [gulakhundova@gmail.com](mailto:gulakhundova@gmail.com)

Из гомогенной смеси порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и диоксида кремния ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) методом горячего прессования получены композиты СВМПЭ/SiO<sub>2</sub>. Изучены температурная зависимость (20–170°C) их удельной электропроводности  $\sigma_{dc}$  до и после  $\gamma$ -облучения ( $D = 200$  кГр), влияние поглощенной дозы на значение  $\sigma_{dc}$  (дозовая зависимость), а также поведение функции  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$  в условиях нагрева-охлаждения и частотные зависимости (25–10<sup>6</sup> Гц) вещественной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости. Показано, что зависимость  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$  в обоих случаях имеет сложный характер: наблюдаются «изломы», связанные с фазовыми переходами. С увеличением концентрации  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в матрице возрастают значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  ( $\text{tg}\delta$ ), а зависимости этих величин от частоты отвечают экспоненциальному закону.

*Ключевые слова:* сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), композит СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, частота,  $\gamma$ -облучение.

УДК 541.64:539.26:537.529

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большие успехи, достигнутые в области синтеза полимеров с собственной проводимостью, проблема получения электропроводящих полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих сочетанием разнообразных свойств, не теряет свою актуальность, поскольку невысокая механическая прочность и химическая нестабильность синтезированных полимеров ограничивают возможности их практического использования [1]. Одним из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся направлений в науке и технологии полимерных композитов в последние годы является разработка новых нанокompозитов. Композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) являются незаменимыми материалами для атомной, электротехнической промышленности, криогенной техники, медицины и др. областей [2]. Разработан комплекс методов, позволяющих формировать наночастицы в полимерной матрице [3–6]. Такие композиты обладают рядом необычных и перспективных в прикладном отношении электрофизических [4], электретных [6] и оптических свойств, что делает их пригодными для использования в

качестве базовых материалов при разработке новых сенсоров, фотоэлектрических преобразователей, различных датчиков, пьезоматериалов и т.д. [7]. Однако расширение практического применения полимерных композитных материалов ограничивается отсутствием детальной информации об адгезии между частицами и матрицей и иными возможными взаимодействиями между фазами, образованием граничного слоя вблизи микро- и наночастиц наполнителя, механизмом переноса носителей заряда, о роли границы раздела фаз, электронно-ионных и поляризационных процессов в формировании их активных свойств.

Следует отметить, что при разработке новых ПКМ необходимо иметь информацию о температурной и частотной дисперсии действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), тангенсе угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), об удельной электропроводности на постоянном ( $\sigma_{dc}$ ) и переменном ( $\sigma_{ac}$ ) полях и основных закономерностях структурной релаксации при введении в полимерную матрицу микро- и наноуполнителя [8]. Подобные исследования привлекательны и с точки зрения миниатюризации электронных

элементов, и перехода к технологиям на молекулярном уровне. Известно также [9–12], что одним из эффективных способов модифицирования полиолефинов является применение ионизирующих излучений. Модифицирование композитов путем воздействия ионизирующего излучения на композиционные материалы является более универсальным. При этом важное значение имеют дисперсность структуры и образование межфазных слоев. При этом возможно как суммарное воздействие на полимеры модифицирующих факторов, так и их неаддитивный вклад. В этой связи исследование диэлектрических свойств и электропроводности композитной системы СВМПЭ и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в широком температурном и частотном диапазоне представляется актуальным. Кроме того, улучшение свойств полимерных нанокompозитов представляется интересным также с точки зрения расширения области их применения в микро- и наноэлектронике.

С целью поиска возможностей управления свойствами композитных материалов на основе наночастиц аморфного диоксида  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в матрице СВМПЭ в настоящей работе изучены температурная зависимость их удельной электропроводности  $\sigma_{dc}$  до и после  $\gamma$ -облучения, влияние поглощенной дозы на значение  $\sigma_{dc}$  (дозовая зависимость), а также поведение функции  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  в условиях нагрева-охлаждения и частотные зависимости вещественной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы был выбран 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>, температурой перехода в пластическое состояние 138–142°C и коэффициентом линейного расширения  $2 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>. Выбор СВМПЭ как матрицы обусловлен тем, что он обладает уникальным комплексом физико-механических свойств, высокой износостойкостью и ударной вязкостью, устойчивостью в агрессивных средах. В качестве наполнителя применялся аморфный диоксид кремния  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (Sky Spring Nanomaterials, Inc. Nauston, USA) с размером сферических частиц 20 нм, удельной поверхностью  $S = 160$  м<sup>2</sup>/г и плотностью 2,65 г/см<sup>3</sup> [13, 14].

При изготовлении пленочных образцов применялась следующая технологическая схема [2, 11]:

– 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 20 мм и толщиной 80–100 мкм;

– для обеспечения надежного электрического контакта между образцом и электродами из нержавеющей стали впрессование на обе рабочие поверхности образцов электродов из тонкой алюминиевой фольги толщиной 7 мкм с последующим охлаждением в смеси «вода-лед» (режим закалки).

При получении варьировалась концентрация исходных компонентов. Все указанные в работе концентрации объемные. Режим изготовления композита позволяет получить повторяющиеся электрофизические параметры (электрическое сопротивление, емкость, диэлектрические потери, добротность) для основного количества образцов при одной и той 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.

Значения  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  определяли по двухэлектродной системе в интервале частот от 25 до 10<sup>6</sup> Гц, при температуре 20°C и напряжении  $U = 1$  В с применением специальной экранированной и заземленной обогреваемой измерительной ячейки типа «сэндвич», имеющей систему измерительного и потенциального электродов диаметром 15 и 30 мм соответственно. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами из нержавеющей стали. Измерение емкости  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  образцов осуществляли с помощью широкополосного прецизионного измерителя иммитанса типа E7-20, а объемного сопротивления  $\rho_v$  – с помощью тераомметра E6-13A. Затем на основании измеренных значений указанных параметров и геометрических размеров образцов стандартными методами определялись величины действительной  $\epsilon'$  ( $\epsilon' = C \cdot d / \epsilon_0 S$ ), где  $S$  – площадь плоского образца;  $d$  – толщина пленки;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная) и мнимой  $\epsilon''$  ( $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости. Облучение образцов композита проводилось на источнике  $\gamma$ -излучения <sup>60</sup>Co на установке РХ- $\gamma$ -30. Мощность дозы излучения  $3,3 \cdot 10^3$  Гр/ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

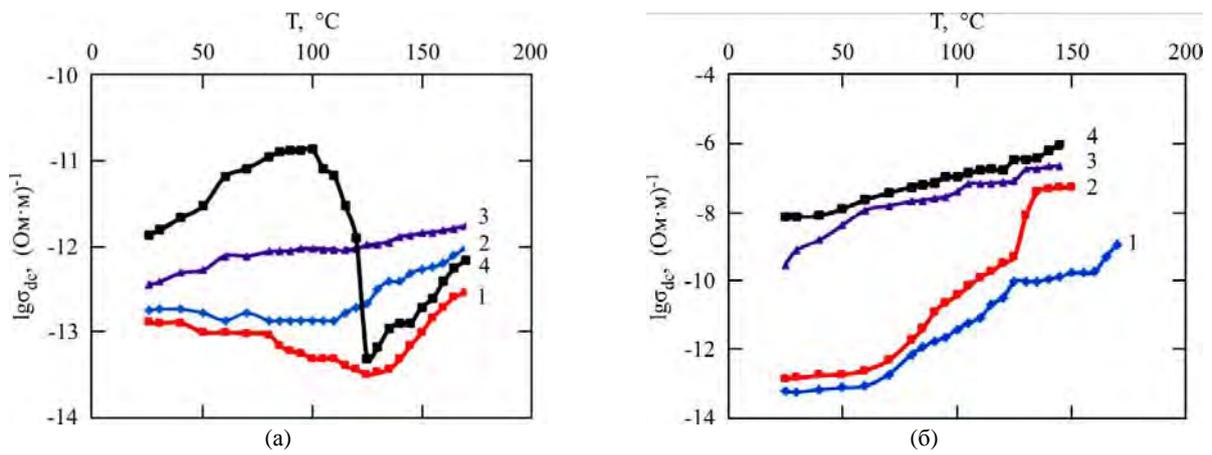
Основные результаты исследований температурно-частотной и дозовой дисперсий  $\sigma_{dc}$  проводимости, действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости образцов СВМПЭ и композиционных материалов на его основе представлены на рис. 1–4.

На рис. 1 приведены зависимости  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  композиционных материалов на основе СВМПЭ от содержания  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> до (а) и после (б) воздействия – облучения дозой 200 кГр. Отметим, что при увеличении концентрации наполнителя до 5 об.% значение удельной электропроводности образцов нанокompозита увеличивается на 5 порядков. Проводимость системы СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> больше, чем исходного связующего СВМПЭ, во всем исследованном температурном интервале. Все образцы имеют низкую проводимость ( $\sigma \approx 10^{-13}$ – $10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup>), характерную для диэлектриков. Для сравнения на этом же рисунке показана температурная зависимость чистого СВМПЭ. При увеличении температуры до 80 и 110°C проводимость СВМПЭ и композита с концентрацией наполнителя 1 об.% соответственно (кривые 1 и 2) незначительно уменьшается, затем при дальнейшем росте температуры  $\sigma_{dc}$  продолжает уменьшаться, достигает минимума при температуре 125°C и дальше до конца температурной шкалы растет. В случае композита СВМПЭ+1об.%SiO<sub>2</sub> рост  $\sigma_{dc}$  наблюдается после 110°C. Электропроводность композита СВМПЭ+3%об.%SiO<sub>2</sub> во всем температурном интервале медленно увеличивается приблизительно на порядок (кривая 3), а композита с концентрацией 5% об. (кривая 4) проводимость до 100°C сильно увеличивается, затем, резко уменьшаясь, достигает минимума при 135°C, а потом вновь увеличивается. Выше 125°C ход зависимости  $\ln \sigma_{dc}$  ( $10^3/T$ ) идентичен графикам образцов исходного СВМПЭ и СВМПЭ+1%SiO<sub>2</sub>.

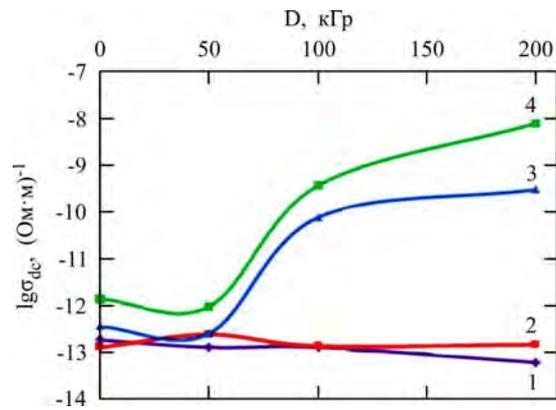
Влияние  $\gamma$ -радиации на электропроводность системы СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> исследовано в интервале поглощенной дозы до 200 кГр. Результаты представлены на рис. 1б. Видно, что температурная зависимость проводимости  $\sigma_{dc}$  всех образцов после воздействия ионизирующего излучения претерпевает серьезные изменения, а именно: 1) для чистого СВМПЭ (кривая 1) и композита СВМПЭ+1%SiO<sub>2</sub> (кривая 2) в отличие от необлученных образцов сравнительно резкий рост  $\sigma_{dc}$  происходит в интервале температур 60–125°C, затем для СВМПЭ в интервале 125–160°C наблюдается «плато», а после вновь растет; для СВМПЭ+1об.%SiO<sub>2</sub> в интервале 125–135°C наблюдается резкий рост  $\sigma_{dc}$ , после чего значе-

ния проводимости стабилизируются; 2) температурный ход проводимости для образцов композита СВМПЭ+3% об. $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (кривая 3) после  $\gamma$ -облучения остается неизменным, лишь растет крутизна температурной зависимости; 3) после  $\gamma$ -облучения область резкого спада проводимости необлученного композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в интервале 100–125°C полностью исчезает, проводимость этих образцов до конца температурной шкалы практически линейно растет (кривая 4). Во всех зависимостях наблюдается общее свойство – возрастание проводимости с ростом температуры.

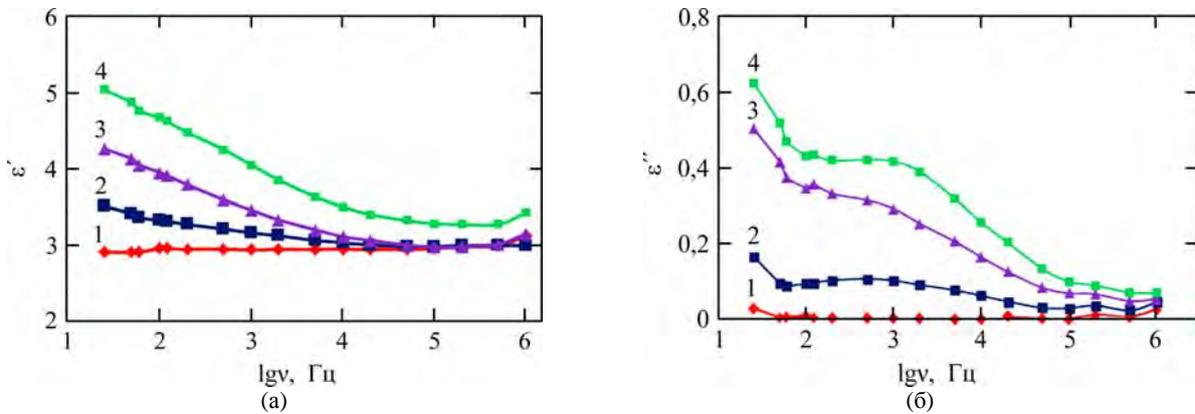
Рассмотрим возможные причины наблюдаемых изменений после  $\gamma$ -облучения. Известно [7], что по мере накопления дозы все большее значение приобретают сначала радиационно-химические эффекты (образование радикальных и молекулярных продуктов радиолиза, что приводит к изменению энергетического распределения ловушек за счет появления радиационно-генерированных ловушек), а затем превалируют процессы глубоких химических превращений в полимере (деструкция, сшивание, аморфизация, газовыделение и т.д.), приводящие к изменению природы структурно-модифицированных слоев полимера и усилению необратимых дозных эффектов. В процессе облучения происходит также разрушение кристаллитов (уменьшение их размеров, увеличение эффективной поверхности границ), перераспределение ловушек по глубине: уменьшение плотности межфазных глубоких ловушек, но одновременно увеличивается концентрация мелких электронных ловушек, связанных с карбонильными (C=O) группами (продукт окисления) или с радиационно-индуцированными дефектами. Захват зарядов, образованных после  $\gamma$ -радиации, происходит преимущественно на межфазных границах аморфных и кристаллических фаз [9, 11, 15]. Карбонильные и различные пероксидные группы, образующиеся в процессе  $\gamma$ -облучения, дают мелкие и промежуточные уровни захвата, лежащие на глубине до 1 эВ. При  $\gamma$ -облучении в СВМПЭ накопление объемного электрического заряда коррелирует с формированием и накоплением пероксидных радикалов, которые, являясь акцепторами электронов, определяют весь процесс накопления зарядов. Поэтому большинство авторов считают, что дозовый эффект, то есть влияние на электропроводность композитов предварительного облучения, обусловлен, скорее всего, не изменением спектра молекулярных движений, а накоплением в облученном материале стабилизированных носителей заряда и их пострадиационными эффектами [16]. К такому же



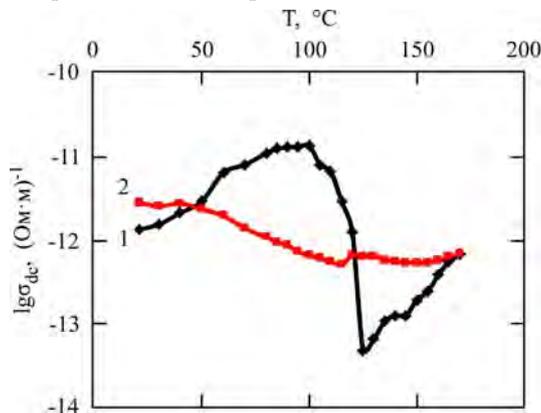
**Рис. 1.** Температурные зависимости электропроводности СВМПЭ, содержащих 0(1), 1(2), 3(3), 5(4) микрочастиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> до (а) и после (б)  $\gamma$ -облучения 200 кГр.



**Рис. 2.** Зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) от дозы ( $D$ ) облучения композитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>: 1 – чистый СВМПЭ; 2 – 1%; 3 – 3%; 4 – 5%  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 3.** Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> от логарифма частоты приложенного электрического поля.



**Рис. 4.** Температурная зависимость электропроводности для образца композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в условиях нагрева-охлаждения.

выводу пришли и авторы [17]. Они наблюдали, что облучение материала нанокompозита потоком электронов (с энергией 10 кэВ в течение 10–15 мин) приводит к изменению температурных зависимостей диэлектрических свойств и наблюдению ряда новых эффектов (в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры появляется своеобразная «полка»). По мнению этих авторов, данный эффект связан с захватом падающих электронов пучка ловушками в объеме матрицы, что исключает захват носителей в области истощения примеси и образует горизонтальный участок, а постепенное освобождение ловушек ведет к исчезновению «полки» и увеличению (изменению) емкости (диэлектрической проницаемости) при нагреве. Связь между зависимостями величин диэлектрической проницаемости и проводимости нанокompозитов на основе полиэтиленовой матрицы рассмотрена в работе [18] этих же авторов. Известно, что СВМПЭ не обладает выраженными электрическими свойствами, а начинает проявлять их лишь после стабилизации наночастиц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Так же, как авторы [18], мы предполагаем, что обнаруженный характер изменения проводимости необлученных композитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> при изменении температуры можно объяснить с помощью механизма, предполагающего рассматривать наночастицы, стабилизированные в объеме матрицы, как точечные источники тепловой генерации носителей заряда. Нагрев материала ведет к повышению концентрации носителей, сосредоточенных в наночастицах. В работе [19] авторы, изучая влияние электронного облучения (50–675 кГр) на структуру и диэлектрические свойства пленочных композитов ВаTiO<sub>3</sub>/PVDF, пришли к выводу, что облучение приводит к увеличению подвижности и концентрации носителей зарядов, а это обуславливает рост электропроводности. Предполагаем, что наблюдающееся увеличение  $\sigma_{dc}$  и изменение ее температурной зависимости после  $\gamma$ -облучения обусловлены ионизацией. Ионизация поставляет способные к перемещению заряды (свободные электроны и положительные ионы), которые могут принимать участие в процессе проводимости.

На рис. 2 приведены зависимости электропроводности на постоянном токе от поглощенной дозы ( $D$ )  $\gamma$ -облучения для СВМПЭ (кривая 1) и композиций на его основе (кривые 2–4). Как видно, увеличение  $D$  до 200 кГр практически не влияет на  $\sigma_{dc}$  чистого СВМПЭ и пленок композита СВМПЭ+1% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Предполагаем, что неизменность  $\sigma_{dc}$  пленок СВМПЭ и композита СВМПЭ+1% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с ростом  $D$  в исследованном

диапазоне обусловлена тем, что большинство электронов, порожденных при каждом акте ионизации, не выходя за пределы сферы кулоновского поля своих ионов, рекомбинируют с ними и не могут участвовать в процессе проводимости. При переходе от чистого СВМПЭ к наполненным системам, содержащим 3 и 5% об.  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, наблюдается увеличение  $\sigma_{dc}$ . Следует отметить, что степень увеличения  $\sigma_{dc}$  композита с наполнением СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> больше, чем в случае СВМПЭ+3% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Таким образом, эти данные показывают, что именно наполнитель, а не полимер является донором носителей тока.

На рис. 3 приведены результаты исследования частотных зависимостей  $\epsilon'$  (а) и  $\epsilon''$  (б) ПКМ на основе СВМПЭ с различным объемным содержанием наполнителя  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Видно, что с повышением концентрации наполнителя до 5% об.  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости при частоте 10<sup>2</sup> Гц увеличиваются соответственно примерно в 1,74 и 21,1 раза по сравнению с полимерной матрицей и при изменении частоты внешнего электрического поля от 10<sup>2</sup> до 10<sup>6</sup> Гц величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  композитов с объемным содержанием наполнителя до 1% слабо зависят от частоты. С повышением концентрации наполнителя до 5% об. степень изменения (уменьшения) величины  $\epsilon'$  увеличивается и в случае композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> значение  $\epsilon'$  снижается примерно в 1,54 раза, а параметр  $\Delta\epsilon = (\epsilon_c - \epsilon_\infty)$ , где  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_\infty$  – соответственно низкочастотная и высокочастотные диэлектрические проницаемости, описывающий полную ширину дисперсии, оказывается равным 0,57. Отсутствие максимума диэлектрических потерь в частотной зависимости исследуемых композитов свидетельствует о слабой релаксационной поляризации в этих образцах [19]. Из рисунка видно, что в исследованном диапазоне частот  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  исходного СВМПЭ практически остается постоянным, при переходе к композитам функции  $\epsilon'(v)$  и  $\epsilon''(v)$  с увеличением частоты уменьшаются соответственно до 10<sup>4</sup> и 10<sup>5</sup> Гц, затем скорость уменьшения замедляется. При этом с увеличением концентрации  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> степень уменьшения растет. В случае композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в диапазоне частот (10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup>) Гц наблюдается «плато». Фактор диэлектрических потерь  $\epsilon''$  композита СВМПЭ+5% $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с увеличением частоты от 10<sup>2</sup> до 10<sup>6</sup> Гц уменьшается примерно в 9 раз.

На рис. 4 представлены кривые температурной зависимости проводимости в условиях нагрева-охлаждения в координатах  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$

для СВМПЭ+5%SiO<sub>2</sub>. Кривая 1 – прямой (нагрев); 2 – обратный ход (охлаждение).

Из представленных зависимостей видно, что проводимость обратного хода  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$  до 115°C выше, чем прямого хода, после этого кривые прямого и обратного хода пересекаются (при 120 и 50°C соответственно), и в интервале  $50 < T < 110^\circ\text{C}$  значения  $\sigma_{dc}$  для одних и тех же температур больше при нагревании, чем при охлаждении образца. При  $T < 50^\circ\text{C}$   $\sigma_{dc}$  обратного хода вновь становится больше, чем  $\sigma_{dc}$  прямого хода. Из представленной зависимости также следует, что начало охлаждения композита не вызывает последующего спада проводимости.

Согласно [20], поведение  $\sigma_{dc}(T)$  при нагреве–охлаждении можно объяснить двояко: либо перестройкой структуры фрактальных цепей вблизи точки плавления, либо эффектами «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов при нагревании и охлаждении. Отсутствие ярко выраженных гистерезисных процессов для композитной среды СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> дает основание считать, что основным механизмом в нашем случае является эффект «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов. Значение проводимости образцов в результате нагрева–охлаждения принимает новое значение, композитный материал переходит в новое состояние с повышенной проводимостью, сохраняющееся в течение некоторого времени (по меньшей мере в течение десяти дней). Такое поведение композитов СВМПЭ+5%SiO<sub>2</sub>, по-видимому, связано с термостимулированным процессом перераспределения заряда на границе «микро-частица – полимерная матрица» и протеканием медленных релаксационных процессов.

В то же время, согласно выводам [21, 22], такое поведение зависимости  $\lg\sigma_{dc} = f(T)$  в условиях нагрева–охлаждения можно объяснить тем, что твердые частицы активного нано-SiO<sub>2</sub> при охлаждении расплава СВМПЭ способствуют переводу его кристаллической части в более равновесное, а аморфной (неупорядоченной) – в менее равновесное состояние. В обоих случаях это приводит к стабилизации структуры и свойств полимера при  $\gamma$ -облучении, но по разным механизмам. Структура и свойства СВМПЭ обуславливаются степенью дисперсности, природы и величины удельной поверхности частиц диоксида кремния.

Следует отметить, что представленные экспериментальные данные еще не позволяют сделать заключительный вывод о конкретном механизме электропроводности в  $\gamma$ -модифицированных композитных материалах. Вопросы, связанные с

определением механизма транспорта и захвата носителей заряда, в зависимости от температурной, частотной и дозы облучения, требуют дальнейших модельных исследований.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы температурные, частотные и дозовые зависимости свойств нанокompозитов СВМПЭ+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и выявлены особенности этих зависимостей.

2. Показано, что с увеличением концентрации  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в матрице уменьшение  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  в зависимости от частоты отвечает экспоненциальному закону и объясняется присутствием ряда дипольных элементов, которые появляются во время добавления  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и получения методом термопрессования и обработки материала в результате частичного термоокисления, и их способностью ориентироваться под действием электрического поля.

3. Установлено, что для композитов СВМПЭ с концентрацией  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 5% при  $T < 100^\circ\text{C}$  значения  $\sigma_{dc}$  для одних и тех же температур меньше при нагревании, чем при охлаждении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф. и др. *Высокомолекулярные соединения, серия А*. 2004, **46**(6), 1061–1070.
2. Мешкова И.Н., Крашенинников В. Г., Оптов В.А., Гаврилов Ю.А. и др. *Высокомолекулярные соединения, серия А*. 2014, **56**(5), 536–541.
3. Ramanatham T., Stankovich S., Dikin D.A., Liu H. et al. *J Polym. Sci Pol Phys*. 2007, **45**, 2097–2112.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений*. М.: Наука, 2005. 453 с.
5. Guo N., DiBenedetto Sara A., Tewari P., Lanagan Michael T. et al. *Chem Mater*. 2010, **22**(4), 1567–1578.
6. Гороховатский Ю.А., Тазенков Б.А., Анискина Л.Б., Чистякова О.В. и др. *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. 2009, (95), 63–66.
7. Yang D. *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. Eds. Boreddy S.R. Reddy Rijeka. Croatia: In Tech., 2011. P. 857–882.
8. Гефле О.С., Лебедев С.М., Похолков Ю.П. *Известия Томского политехнического университета*. 2007, **310**(1), 87–91.
9. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1986. 176 с.

10. Гордиенко В.П., Вапиров Ю.М., Ковалева Г.Н. *Пластические массы*. 2008, (4), 6–8.
11. Магеррамов А.М. *Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов*. Баку: Элм, 2001. 327 с.
12. Кулиев М.М., Магеррамов А.М., Исмаилова Р.С., Набиев А.А. *Перспективные материалы*. 2015, (7), 17–22.
13. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. *Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности*. Ленинград: Химия, 1982. 80 с.
14. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская Е.Н., Захаров И.А., и др. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2010, (18), 375–388.
15. Kulivev M.M., Ismayilova R.S. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(5), 447–451.
16. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. *Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства*. М.: Наука, 1982. 272 с.
17. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М. *Письма в ЖТФ*. 2011, **37**(3), 1–6.
18. Ульзутуев А.Н., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Кособудский И.Д. *Письма в ЖТФ*. 2009, **35**(10), 80–86.
19. Radwan R.M., Aly S.S. and Abd El Aal S. *J Radiat Res Appl Sci*. 2008, **11**, 9–16.
20. Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. *ЭОМ*. 2009, (4), 51–54.
21. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В. и др. *ФТТ*. 2012, **54**(10), 1993–1998.
22. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. *Пластические массы*. 2014, (5–6), 9–13.

Поступила 22.06.16

### Summary

Ultra-high-molecular polyethylene (UHMPE)/SiO<sub>2</sub> composites were obtained from a homogeneous mixture of UHMPE and silicon dioxide powders by hot pressing method. Under study were: the temperature dependence (20–170°C) of their conductivity  $\sigma_{dc}$  before and after  $\gamma$ -irradiation ( $D = 200$  kGy); the influence of the absorbed dose on the value of  $\sigma_{dc}$  (dose dependence), as well as the behavior of the function  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  under the conditions of heating-cooling and the frequency dependence (25–10<sup>6</sup> Hz) of the real ( $\epsilon'$ ) and imaginary ( $\epsilon''$ ) parts of the complex dielectric permittivity. It was shown that the dependence  $\lg \sigma_{dc} = f(T)$  in both cases has a complicated character: "fractures" are observed resulting from the phase transition. With an increase of the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> concentration in the matrix, a growth in the values of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  ( $\text{tg}\delta$ ) is observed, whereas the dependence of these values on frequency corresponds to the exponential law.

*Keywords:* ultra-high-molecular-polyethylene, UHMPE+ $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> composite, dielectric loss, dielectric permittivity, electric conductivity, frequency,  $\gamma$ -irradiation.