

Частотные и дозовые зависимости электрофизических свойств нанокompозитов ПЭВП/ α -Fe₃O₄, модифицированных гамма-лучами

М. М. Кулиев^{a,b}, М. Н. Байрамов^a, Н. Ш. Алиев^a,
Р. С. Исмаилова^a, А. Н. Набиева-Мамедли^a

^aИнститут радиационных проблем Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, г. Баку, AZ-1143, Азербайджан

^bАзербайджанский технический университет, г. Баку, Az-1078, Азербайджан

*e-mail: ismayilovarafiq5@gmail.com, **e-mail: guliyevmusafir60@gmail.com

Поступила в редакцию 26.05.2025

После доработки 03.10.2025

Принята к публикации 09.10.2025

Проведены эксперименты по облучению гамма-лучами для исследования потенциала улучшения электрических характеристик чистого полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полимерного композита ПЭВП/ α -Fe₃O₄. Изучены изменения диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрических потерь ($\tan \delta$) и АС-электропроводности (σ_{ac}) в переменных полях для необлученных и облученных композитов в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц при комнатной температуре. Доза облучения составляла от 0 до 300 кГр. Проводимость от частоты переменного тока прямо пропорциональна частоте. В процессе исследования диэлектриков было обнаружено, что с ростом дозы гамма-излучения относительная диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь увеличиваются, а значение времени релаксации сегментальной динамики полимерной цепи уменьшается для всех композитов. С помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical EMPYREAN и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV были изучены кристаллическая структура и морфология поверхности необлученных и облученных пленок.

Ключевые слова: полимер, диполь, электрон, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, релаксация, проводимость, частота, гамма-излучение, доза

УДК 541.64:539.26:537.529

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.5.74>

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние развития твердотельной электронной, измерительной и сенсорной техники характеризуется повышением плотности интеграции электронных устройств, которые нуждаются в расширении функциональных возможностей создаваемых новых материалов. Успех в этой сфере определяется особыми свойствами используемых в качестве многофункциональных элементов электронных устройств. В последние годы исследования в области создания материалов со специальными и практически важными электрофизическими свойствами полимерных композитов, содержащих микро- и наночастицы оксидов металлов, значительно расширились. При этом большое внимание отводится задаче поиска новых функциональных наполнителей, которые позволяют получить на их основе полимерные композиционные материалы (ПКМ), обладающие уникальными характеристиками, в том числе и управляемыми свойствами [1–3].

По мнению авторов этих работ, уникальные электрофизические и магнитные свойства

(высокое удельное электрическое сопротивление, меньшая величина индукции насыщения, более сложная температурная зависимость индукции, низкие потери на вихревые токи), которые зависят от таких факторов, как способ получения, размер частиц, частота внешнего электрического поля, магнитное поле, ионизирующее излучение и т.д., делают магнетит Fe₃O₄ перспективным наполнителем для ПКМ. Не случайно, что в настоящее время разработано немало ПКМ на его основе. В литературе встречается множество работ, в которых приведены результаты исследования структуры и свойств подобных материалов, а также предложены возможные области их применения [1–8].

В работе [1] изготовлены образцы функциональных эластомерных композиционных материалов на основе бутадиенстирольного каучука и магнетита Fe₃O₄. Исследованы упруго-прочностные, электрофизические и микроволновые свойства образцов. Изучено влияние магнитного поля на коэффициент отражения образцов на металле в

диапазоне частот 25,86–37,5 ГГц. Предполагается, что разработанные композиты могут быть использованы в качестве эффективных радиопоглощающих и экранирующих материалов с управляемыми свойствами, в том числе градиентными.

Авторами работы [2] представлен метод формирования объемных массивов магнитоуправляемых частиц из оксида Fe_3O_4 с помощью вращающегося постоянного магнитного поля (ВМП) для создания материала-поглотителя электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона. Применение установки с вращающимся магнитным полем постоянных магнитов позволило авторам получить композит с плотной упаковкой частиц. Получены спектры отражения, поглощения и ослабления электромагнитного излучения композитов с объемным массивом плотноупакованных магнитных частиц из Fe_3O_4 толщиной 3 и 6 мм, с массивами из 15 и 30 плоских монослоев частиц соответственно. Считается, что представленный метод получения объемных массивов магнитоуправляемых частиц из Fe_3O_4 и установка для его реализации могут быть перспективны при создании композитных материалов с использованием широкого спектра микро- и наночастиц.

Работа [3] также посвящена исследованию и получению методом золь-гель синтеза структурных и диэлектрических свойств наночастиц Fe_3O_4 . Диэлектрическая проницаемость (ϵ'), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и фактор диэлектрических потерь (ϵ'') изучены в зависимости от температуры и частоты в диапазоне 25 ГГц–1 МГц, на основании чего авторы пришли к выводу, что эти свойства, благодаря хорошему диэлектрическому поведению, могут быть применены в микроволновых аппаратах.

Учитывая возросший интерес к нанокomпозиционным материалам на базе крупнотоннажных термопластичных полимеров (полиолефинов, полиамидов, полистирола, полиэфиров др.), обусловленный комплексом неаддитивных механических и функциональных свойств по сравнению с исходными полимерами и традиционными наполненными полимерными композициями, авторы [4] методом смешивания в расплаве полимера получили композиционные материалы на основе термопластичных матриц – линейного полиэтилена низкой плотности, полипропилена и металоcодержащих наночастиц. Методами термического анализа и динамического механического анализа исследованы термическая стабильность, изучены физико-механические свойства полученных

ПКМ. Отмечено, что ПКМ рассматриваемого типа проявляют радиационные защитные свойства по отношению к бета-излучению. Кроме этого, обнаружена высокая корреляция доли проходящего бета-излучения и относительной диэлектрической проницаемости этих материалов.

Влияние размера наночастиц магнетита Fe_3O_4 на магнито-диэлектрические свойства полимерных композитов в области радиочастот рассмотрели авторы [5]. В качестве матрицы использовали блок-сополимер бутадиен-стирольного каучука. [стирол-*b*-этилен/бутилен-*b*-стирол] (SEBS). Найдено, что при комнатной температуре и размере частиц Fe_3O_4 около 30 нм в этих материалах происходит переход «супермагнетик–ферромагнетик». Диэлектрическая проницаемость (ϵ_r) полимерных композитов с увеличением концентрации Fe_3O_4 растет и не зависит от размера частиц. Однако магнитная проницаемость (μ_r) композитов существенно зависит от размера частиц Fe_3O_4 . Это связано с тем, что высокая анизотропия энергии может преодолевать тепловые эффекты, связанные с окружением частиц, и поддерживать высокую намагниченность.

В [6] нанокomпозиты ПЭВП (полиэтилен высокой плотности)/ Fe_3O_4 получены методом смешивания расплава с различным содержанием наночастиц Fe_3O_4 размером около 50 нм (0, 1, 2, 3, 4 и 5 масс.%). Методом широкоугольной рентгеновской дифракции исследовано влияние концентрации наночастиц Fe_3O_4 на степень кристалличности, температуру и теплоту плавления, а диэлектрические свойства ПЭВП и его нанокomпозитов исследованы дифференциальной сканирующей калориметрией и электрохимической импедансной спектроскопией. Результаты подтвердили, что добавление наночастиц в матрицу ПЭВП приводит к снижению степени кристалличности и улучшению диэлектрических характеристик. Считается, что такие ПКМ с улучшенными диэлектрическими характеристиками постепенно становятся превосходными функциональными материалами.

Авторы [7] сообщают о механизме влияния наночастиц Fe_3O_4 на механические и антикоррозионные свойства эпоксидных нанокomпозитов. Они пришли к выводу, что после модификации олеиновой кислотой поверхность Fe_3O_4 становится гидрофобной и дисперсия наночастиц в эпоксидной матрице значительно улучшается, что и приводит к увеличению предела прочности, твердости и адгезионной прочности. Считается, что повышенные механические характеристики этих композитов могут быть

обусловлены равномерным распределением наночастиц в эпоксидной матрице и сильным межфазным взаимодействием между Fe_3O_4 и матрицей.

В работе [8] были получены и исследованы чистый полианилин (PANi), чистый Fe_3O_4 , а затем наноккомпозит PANi/ Fe_3O_4 . FTIR-спектр наноккомпозитов PANi/ Fe_3O_4 обнаруживает широкую полосу поглощения, свидетельствующую о присутствии разных функциональных групп. Интенсивность и волновое число полосы поглощения Fe_3O_4 уменьшается, что указывает на ослабление Fe-O связи. Полученные авторами данные свидетельствуют о сильном взаимодействии и связи между PANi и Fe_3O_4 в композитах. Эксперименты показали, что с ростом концентрации наночастиц Fe_3O_4 намагнитченность увеличивается. Изменение в характере поведения магнитных свойств наполненных образцов обеспечивает магнитную силу композитов и делает их потенциальным материалом для применения в области хранения информации и магнитных сенсоров.

Электропроводность, электромагнитное экранирование и теплопроводность гибких наноккомпозитных пленок поливинилиденфторида (PVDF/ Fe_3O_4 /углерод) исследованы в [9]. С ростом концентрации углеродного материала электропроводность и свойства экранирования электромагнитных волн композитов PVDF/ Fe_3O_4 /CNT_s и PVDF/ Fe_3O_4 /GNP_s растут. При одинаковой толщине (0,7 мм) вычисленные значения параметра S_{ET} , соответственно, составляют 22,7 и 26,2 dB. Согласно синергетическому эффекту, между наночастицами Fe_3O_4 и углеродного материала улучшение свойства экранирования электромагнитных волн композитов в основном обязано механизму абсорбции. В результате этих исследований авторы заключают, что эти композиты могут быть применены в электронике или аэрокосмической индустрии. На самом деле, легкие полимерные наноккомпозиты, обладающие высокой прочностью и термостойкостью, а также необходимыми электрическими, оптическими и другими характеристиками, могут оказаться пригодными для применения в космической технике в качестве как конструкционных, так и функциональных материалов космических аппаратов (КА) [10]. В работе авторы экспериментальными и расчетно-теоретическими методами исследовали стойкость полимерных наноккомпозитов, рассматриваемых в настоящее время в качестве перспективных материалов (ПЭ/10%об.В₄C, ПЭ/10%об.ВN) для космической техники, к воздействию потока атомарного кислорода и частиц космической радиации

(поток электронов и ионов с энергиями $\sim 10^6\div 10^{20}$ эВ). Показано, что уровень стойкости наноккомпозитов достаточен для применения их в качестве конструкции космических аппаратов и систем радиационной защиты. Поэтому перспективным является направление по разработке радиационно-стойких и радиационно-защитных материалов, которые могут найти применение в космической промышленности. Успехи в этой области во многом зависят от создания композитов на основе полимерной матрицы и оксидов металлов, которые позволяют создать новые материалы, обладающими совершенно уникальными свойствами [11]. Авторами этой работы рассмотрена возможность синтеза полимерных композитов на основе полиэтилена низкого давления и высокодисперсного металлического порошка оксида алюминия. Установлено, что композит, содержащий в себе 70% наполнителя, обладает высокой стойкостью к факторам, имитирующим космическое пространство, под воздействием электронного облучения не создает вторичное гамма-излучение. Кроме того, варьируя количеством наполнителя, создается возможность управлять функциональными свойствами разработанного композита.

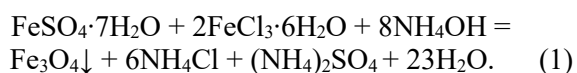
Таким образом, анализ литературы по данному вопросу показывает, что ПКМ, в которых наночастицы магнетита используются в качестве активного функционального компонента, с успехом могут эксплуатироваться во многих областях техники. При этом материалы на основе нано- Fe_3O_4 , распределенного в матрице ПЭВП, изучены недостаточно подробно. Поэтому целью данной работы является исследование влияния наполнителя и поглощенной дозы γ -облучения на электрофизические параметры полученных композиционных материалов на основе ПЭВП марки 20806-024 и магнетита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц магнетита

Магнетит [оксид железа (II, III)] Fe_3O_4 синтезировали методом гидролиза и осаждения в присутствии растворов солей $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) и $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) в дистиллированной воде. Соли железа $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) и $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}), взятые в количестве 12 и 23,4 г соответственно (соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$), растворяли отдельно в дистиллированной воде. Затем растворы солей отфильтровывали и смешивали при интенсивном перемешивании при температуре 40–50 °С, далее температуру повышали до 60 °С и к смеси при интенсивном перемешивании по каплям добавляли 150 мл

25%-го водного раствора аммиака до значения pH 10–11. В растворе происходила химическая реакция:



После этого образовавшийся осадок оксида железа Fe_3O_4 черного цвета из водной суспензии отделяли декантацией от раствора с продуктами реакции. Процесс промывки осадка оксида железа дистиллированной водой повторяли 5–6 раз до pH промывочного раствора 7,0. Далее влажный оксид железа Fe_3O_4 сушили при температуре 373–378 К в течение 4–5 ч. Синтезированный магнетит не стабилизирован.

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), описанного в работе [11], дифрактометром PANalytical EMPYREAN определено, что синтезированные наночастицы Fe_3O_4 имеют двухфазную структуру, содержащую магнетит (Fe_3O_4) – 73,1 об.% и примесь гетита (FeOOH) – 26,9 об.%. Наночастицы FeOOH , возможно, получены по реакции обмена между солью железа (III) и основанием.

Ниже приведен пример такой реакции:



Наночастицы Fe_3O_4 имеют кубическую структуру с параметрами кристаллической решетки $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ и $a = b = c = 8,369 \text{ \AA}$. Кроме того, определенные из спектра по рефлексу (311) методом Шеррера размеры частиц Fe_3O_4 составляют $D = 26,4 \text{ нм}$, расчетный объем элементарной кристаллической решетки магнетита $V = 89,19 \text{ \AA}^3$ [11].

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения чистого ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/ ω ,% Fe_3O_4 .

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) исследованы морфологические изменения в структуре чистого полиэтилена высокой плотности и нанокомпозитных пленок ПЭВП/ x % Fe_3O_4 , вызванные действием частиц нано- Fe_3O_4 и дисперсией распределения наночастиц по объему полимерной матрицы. Микрофотографии структурной морфологии образцов были получены с помощью микроскопа марки JEOL JSM-6490lv SEM в режиме ускоряющегося напряжения 10–20 кВ. На рис. 1а представлена микрофотография структурной морфологии пленки ПЭВП с увеличением $\times 20\,000$ раз. На рассматриваемом изображении наблюдаются эластично растянутые и натянутые фибриллярная и ламеллярная текстуры. Такие текстуры характерны для надмолекулярной структуры полиэтилена.

На рис. 1 также представлены микроскопические изображения структурной морфологии нанокомпозитов ПЭВП/ x % Fe_3O_4 с концентрациями 1% (б), 3% (в) и 5% (г) нано- Fe_3O_4 . Из полученных для всех трех нанокомпозитов микроизображений стало известно, что частицы нано- Fe_3O_4 демонстрируют достаточно высокое гомогенное распределение в виде агрегатов по объему полимерной матрицы. При анализе микроизображений выяснилось, что их средний размер составляет около 250–300 нм. Самый маленький размер агрегатов примерно равен 70–90 нм. Как было обнаружено из анализа малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS), эти агрегаты имеют фрактальную природу, но при увеличении объемного количества наполнителя в полимерной матрице наблюдается образование агломератов с увеличением размеров агрегатов. Самый большой агрегат имеет размер 1,5–2 мкм. Однако количество таких агрегатов довольно ограничено. При этом наблюдается достаточно сильная адгезия на межфазной границе «полимер–наполнитель». Из работы [12] известно, что частицы нано- Fe_3O_4 сильно взаимодействуют с цепочками макромолекул по всему объему полимерной матрицы. Мы считаем, что это связано с довольно высокой активностью частиц нано- Fe_3O_4 , которые имеют высокую эффективную площадь поверхности. Таким образом, присутствие большого количества полярных групп (например, –OH, –COOH –) на поверхности частиц нано- Fe_3O_4 способствует сильному взаимодействию на межфазной границе «полимер–наполнитель». Кроме того, по микроснимкам было установлено, что под действием частиц нано- Fe_3O_4 полимерная матрица претерпевает резкие морфологические изменения. Изменения, происходящие в структуре полимерной матрицы, также ярко проявились в теплофизических и электрофизических свойствах нанокомпозитных пленок ПЭВП/ x % Fe_3O_4 . Таким образом, результаты СЭМ-анализа микроизображений показали, что частицы нано- Fe_3O_4 демонстрируют однородное дисперсное распределение в ПЭВП матрице. Частицы нано- Fe_3O_4 резко влияют на локальную и сегментарную подвижность цепей макромолекул полимера, подвергая их морфологическим изменениям. При этом было установлено, что на межфазной границе «полимер–наполнитель» существует сильное взаимодействие. Кроме того, было показано, что имеется корреляция между структурными изменениями, происходящими в слоях

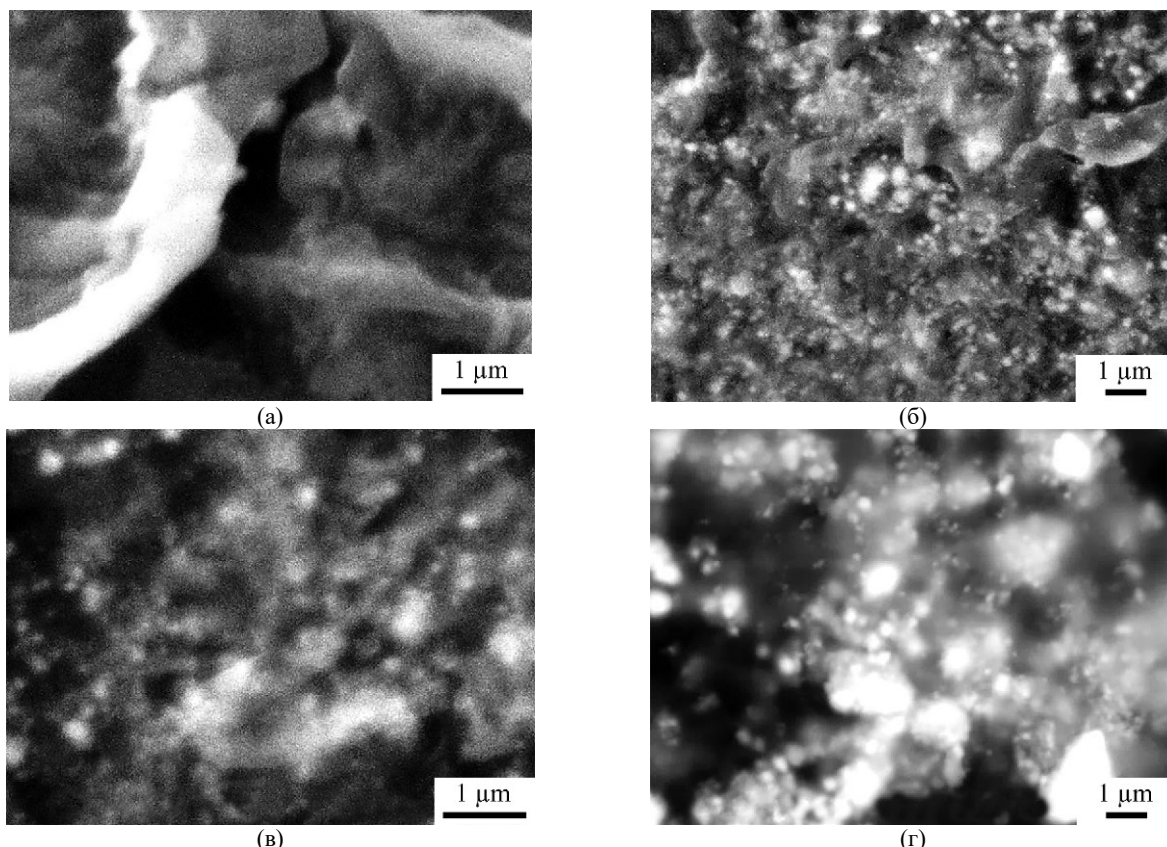


Рис. 1. СЭМ-изображения ПЭВП и нанокompозитов ПЭВП/ ω ,% α -Fe₃O₄: (а) – чистый ПЭВП; (б) – нанокompозит ПЭВП/1% α -Fe₃O₄; (в) – нанокompозит ПЭВП/ 3% α -Fe₃O₄; (г) – нанокompозит ПЭВП/5% α -Fe₃O₄.

нанокompозитных пленок ПЭВП/ x %Fe₃O₄, и их электрофизическими (диэлектрическая релаксация) и теплофизическими свойствами.

Получение образцов нанокompозитов

В качестве полимерной матрицы в работе использовали порошкообразный полиэтилен высокой плотности марки 20806-024 (средняя молекулярная масса 95000, температура плавления – 403 К, плотность – 0,932 г/см³, степень кристалличности – 52%, удельное объемное электрическое сопротивление $\rho_v = 2 \times 10^{13}$ Ом·м). Наполнителем служили частицы магнетита Fe₃O₄ (плотность – 5,4 г/см³, средний размер – 26 нм). При изготовлении образцов композитов ПЭВП и ПЭВП/нано- α -Fe₃O₄ применялась следующая технологическая схема:

- получение путем просеивания через сито порошка ПЭВП с размерами частиц не более 200 мкм;
- смешивание в яшмовой ступке порошков ПЭВП и нано- α -Fe₃O₄. Объемное содержание наполнителя в полимерной матрице составило $x = 1, 3$ и 5%;
- получение образцов композитов в виде пластин толщиной 120 ± 3 мкм и диаметром 20 мм путем прессования гомогенной смеси порошков композитов в гидравлическом прессе с нагревательными плитами при давлении 15 МПа,

с выдержкой при температуре 403 К в течение 5 минут и с резким охлаждением в смеси «лед–вода» (режим закалки). Следует отметить, что с целью обеспечения надежного электрического контакта между образцом и электродами из нержавеющей стали перед прессованием на обе внешние поверхности заготовок смеси порошков композитов закладываются электроды из тонкой алюминиевой фольги толщиной 7 мкм.

Частотные и дозовые зависимости электрофизических параметров ($\epsilon' = f(\lg v)$, $\lg \delta = f(\lg v)$, $\lg \sigma = f(\lg v)$ и $\epsilon' = f(D)$, $\lg \delta = f(D)$, $\lg \sigma = f(D)$) ПЭВП/(1–5%) нано- α -Fe₃O₄ до и после γ -облучения построены по результатам значений ϵ' , $\lg \delta$ и σ . Измерение емкости C , тангенса угла диэлектрических потерь $\lg \delta$ и активного сопротивления R на переменном токе (амплитуда измерительного напряжения $U = 1$ В) в двухэлектродной системе с прижимным электродом в специально экранированной, заземленной и обогреваемой измерительной ячейке типа «сэндвич», имеющей систему измерительного (диаметр 15 мм) и потенциального (диаметр 35 мм) электродов из нержавеющей стали, происходит с помощью широкополосного измерителя иммитанса (RLC) Е7-20 в интервале частот $(25\text{--}10^6)$ Гц при температуре 293 К. По измеренным значениям емкости C , активного сопротивления R и геометрическим размерам образцов

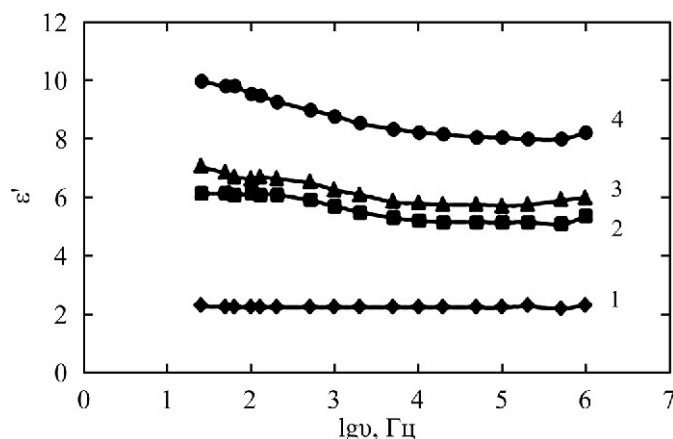


Рис. 2. Частотные зависимости истинной части диэлектрической проницаемости композитов ПЭВП и ПЭВП/ α - Fe_3O_4 $\varepsilon' = f(\lg \nu)$, при температуре $T = 293\text{ K}$ в диапазоне частот $(25 \div 10^6)$ Гц: 1 – чистый ПЭВП, $x = 0$; 2 – $x = 1\%$; 3 – $x = 3\%$; 4 – $x = 5\%$.

стандартными методами определялись действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ε' и электрической проводимости σ .

γ -Облучение образцов композиций дозой поглощения до 300 кГр проводилось при комнатной температуре на установке MRX- γ -25 с источником излучения ^{60}Co на воздухе. Мощность поглощенной дозы $5,184 \times 10^3$ Гр/ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлена зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (ε') от частоты для чистого ПЭВП и композитов ПЭВП/ α - Fe_3O_4 $\varepsilon' = f(\lg \nu)$ при температуре $T = 293\text{ K}$ в диапазоне частот $(25 \div 10^6)$ Гц. Как видно из рис. 2, в чистом образце ПЭВП не наблюдается изменений в зависимости $\varepsilon' = f(\lg \nu)$, значение $\varepsilon' = 2,3$ остается практически постоянным в частотном диапазоне $(25 \div 10^6)$ Гц, то есть не обнаружена дисперсия диэлектрической проницаемости (кривая 1). В нанокompозитах ПЭВП/ α - Fe_3O_4 при низкой частоте ($\nu = 25$ Гц) с увеличением объемного содержания нано- α - Fe_3O_4 наблюдается увеличение значения ε' от 2,3 до 10, то есть для композита ПЭВП/5% об. α - Fe_3O_4 ε' повышается 4,3 раза. С увеличением частоты наблюдается нелинейная дисперсия диэлектрической проницаемости образцов с содержанием наполнителя $x = 1, 3$ и 5%. Но и в этом случае при исследованном диапазоне частоты каких-либо характерных пиков, которые можно было бы связать с определенными типами межмолекулярной подвижности на рассмотренной зависимости, также не наблюдается. Такое поведение зависимости $\varepsilon' = f(\lg \nu)$ показывает, что полярные СО группы, которые появляются в ПЭВП в результате частичного окисления полиэтилена, не способны ориентироваться под действием электрического

поля [13–15]. Частотные зависимости для нанокompозитов обнаруживают слабую частотную дисперсию действительной части комплексной диэлектрической проницаемости: значения ε' монотонно уменьшаются при возрастании частоты (кривые 2–4). Увеличение значения ε' с уменьшением частоты в низкочастотной области может быть обусловлено межфазной поляризацией (поляризация Максвелла-Вагнера-Силларса), которая происходит в гетерогенных структурах и объясняется накоплением зарядов на межфазной границе из-за разных значений диэлектрической проницаемости и проводимости матрицы и наполнителя [16]. Уменьшение ε' в основном приписывается несоответствию межфазной поляризации композитов при высоких частотах приложенному полю, то есть считается, что при высоких частотах электрическое поле так быстро изменяется, что поляризационные эффекты не успевают проявить себя, и ε' уменьшается. Кроме того, накопленные на границе раздела между образцом композита и электродом захваченные заряды, создавая в системе дополнительный емкостной элемент, приводят к уменьшению значения ε' для всех композитов с увеличением частоты приложенного электрического поля [17].

С повышением концентрации Fe_3O_4 от 1 до 5% об. при изменении частоты внешнего электрического поля степень изменения (уменьшения) ε' увеличивается, и в случае композита ПЭВП/5% об. α - Fe_3O_4 значение ε' снижается примерно в 1,21 раза, а параметр $\Delta\varepsilon' = (\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)$, где ε'_0 и ε'_∞ – соответственно низкочастотная и высокочастотная диэлектрические проницаемости, описывающие полную ширину дисперсии, оказывается равным 1,2.

На рис. 3 приведены дисперсионные кривые тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta = f(\lg \nu)$ для чистого ПЭВП (кривая 1) и

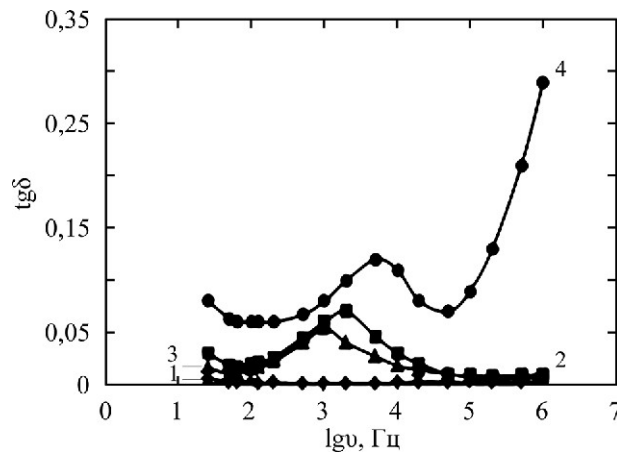


Рис. 3. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь композитов ПЭВП и ПЭВП/нано- α - Fe_3O_4 при температуре $T = 293$ К в диапазоне частот $(25 \div 10^6)$ Гц $\text{tg}\delta = f(\lg\nu)$: 1 – чистый ПЭВП, $x = 0$, 2 – $x = 1\%$; 3 – $x = 3\%$; 4 – $x = 5\%$.

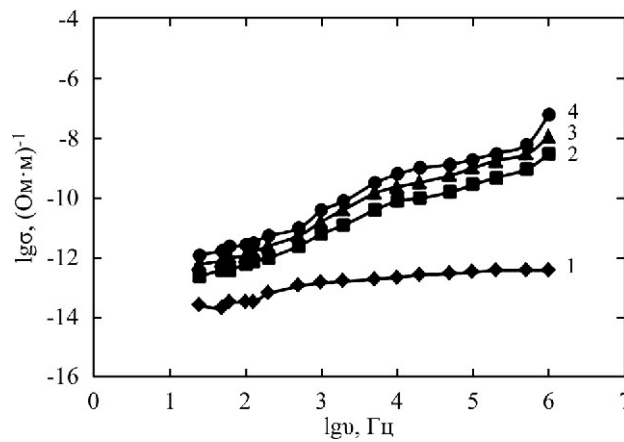


Рис. 4. Частотные зависимости электропроводности композитов ПЭВП и ПЭВП/ α - Fe_3O_4 $\lg\sigma = f(\lg\nu)$ при в частотном диапазоне $(25 \div 10^6)$ Гц и температуре $T = 293$ К. 1 – чистый ПЭВП, $x = 0$; 2 – $x = 1\%$; 3 – $x = 3\%$; 4 – $x = 5\%$.

композитов ПЭВП+ $x\%$ α - Fe_3O_4 (кривые 2–4), измеренных при частоте 1 кГц и температуре $T = 293$ К. Из рис. 3 видно, что для ПЭВП $\text{tg}\delta$ практически не зависит от частоты. А в случае композитов с объемным содержанием нано- α - Fe_3O_4 до 5% в диапазоне частот $10^2 \div 5 \times 10^3$ Гц измерительного поля наблюдается положительный диэлектрический эффект (ПДЭ), а именно возрастание значения $\text{tg}\delta$ образцов. Максимальный ПДЭ для композитов с объемным содержанием 1, 3 и 5% α - Fe_3O_4 соответствует частотам 1, 2 и 5 кГц, то есть с увеличением содержания α - Fe_3O_4 в полиэтиленовой матрице релаксационные пики сдвигаются в сторону высоких частот. Для композитов ПЭВП+5% α - Fe_3O_4 в диапазоне $(5 \div 50)$ кГц наблюдается область отрицательного диэлектрического эффекта (ОДЭ), то есть уменьшение значения $\text{tg}\delta$. Затем с дальнейшим увеличением частоты наблюдается резкий рост $\text{tg}\delta$, который может быть обусловлен проявлением высокочастотных релаксационных потерь. Для композитов ПЭВП+1% α - Fe_3O_4 и ПЭВП+5% α - Fe_3O_4 область ОДЭ простирается до конца частотной шкалы.

Значение времени релаксации сегментальной динамики полимерной цепи τ для этих нанокомпозитов определяли из соотношения: $\tau = (2\pi f_p)^{-1}$, где f_p – частота пиков релаксации в спектрах $\text{tg}\delta$, равная 159, 79,5 и 31,8 мкс соответственно.

Инерционность формирования пространственного заряда в структуре композита приводит к снижению диэлектрического отклика. На низких частотах поверхностный заряд успевает следовать за полем и диэлектрические потери оказываются малы. В области высоких частот поляризация не успевает устанавливаться за полупериод поля, и диэлектрические потери уменьшаются. Наблюдаемый в средней частотной области измерительного диапазона максимум определяется релаксационными потерями, характерными для большинства диэлектриков. Рост диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ с увеличением частоты измерительного поля обусловлен поляризационными процессами [15]. Действительно, внешнего воздействия на образцы при низких частотах больше, а при высоких – меньше максвелловского времени

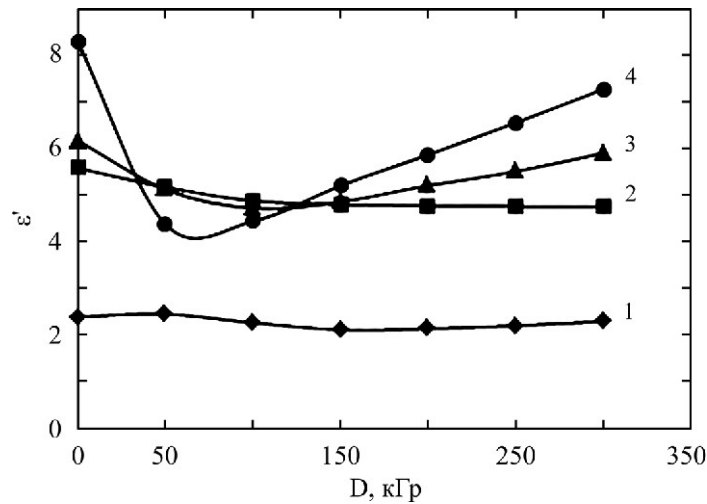


Рис. 5. Зависимости истинной части диэлектрической проницаемости модифицированных γ -лучами ПЭВП/ α -Fe₃O₄ от дозы поглощения излучения $\epsilon' = f(D)$: 1 – чистый ПЭВП, $x = 0$; 2 – $x = 1\%$; 3 – $x = 3\%$; 4 – $x = 5\%$.

диэлектрической релаксации ($\tau_M = \epsilon\epsilon_0\rho_v$, где ρ_v – удельное объемное электрическое сопротивление образца в Ом·м). В нашем случае выполняется условие $T < \tau_M$, где T – период колебания внешнего электрического поля. Уменьшение значений $\text{tg}\delta$ с ростом частоты свидетельствует о том, что в области ОДЭ основным видом диэлектрических потерь в этих наноккомпозитах являются потери на электропроводность.

Зависимости электропроводности σ_{ac} в переменном поле чистого ПЭВП и композитов ПЭВП+ $x\%$ Fe₃O₄ различных концентраций при комнатной температуре от частоты электрического поля в двойном логарифмическом масштабе представлены на рис. 4. Увеличение концентрации Fe₃O₄ в матрице ПЭВП приводит к увеличению σ_{ac} от $4,9 \cdot 10^{-14}$ (Ом·м)⁻¹ для чистого ПЭВП до $7,6 \cdot 10^{-12}$ (Ом·м)⁻¹ для композита ПЭВП+5% Fe₃O₄.

Все зависимости характеризуют общее свойство – линейное возрастание проводимости с ростом частоты. Это свидетельствует о степенной зависимости проводимости от частоты, $\sigma_{ac} \sim f^s$, где s – параметр, определяемый природой механизма проводимости. Такой характер зависимости $\sigma_{ac}(f)$ говорит о прыжковом механизме переноса заряда и типичен для непроводящих материалов. Дисперсионная зависимость для чистого ПЭВП $\sigma_{ac}(f)$ обнаруживает два линейных участка: первый – от 25 до 500 Гц и второй – от 500 до $1 \cdot 10^4$ Гц. Критический параметр s для первого участка равен 0,46, а для второго участка – 0,09, то есть происходит переход от сильной зависимости проводимости к слабой. А для композитов ПЭВП+5% Fe₃O₄ дополнительно появляется третий участок зависимости $\sigma_{ac}(f)$ в диапазоне частот $1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ Гц. Критический параметр проводимости s на этом участке для композитов с $x = 1\%$ Fe₃O₄, $x = 3\%$

Fe₃O₄ и $x = 5\%$ Fe₃O₄ оказался равным соответственно 0,47; 0,70 и 0,35, то есть сначала с увеличением частоты области сравнительно слабой зависимости проводимости (участок I) переходят к более сильной, где $s = 0,70$ (участок II), а на третьем участке совершается обратный переход к более слабой области ($s = 0,35$). Во всех случаях параметр s удовлетворяет условию $0 < s < 1$, что указывает на барьерно-прыжковый механизм σ_{ac} проводимости, согласно которому прыжки электронов происходят по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [15].

На рис. 5 приведены зависимости ϵ' от поглощенной дозы (D) γ -облучения при 293 К для композитов ПЭВП+ $x\%$ Fe₃O₄. Как видно из рис. 5, до $D = 300$ кГр значение $\epsilon' = 2,3$ для исходного ПЭВП практически не зависит от поглощенной дозы γ -облучения. С увеличением D наблюдается изменение значения ϵ' образцов композитов.

От D ϵ' композитов ПЭВП+1% Fe₃O₄ слабо зависит. С увеличением концентрации Fe₃O₄ до 5% характер зависимости $\epsilon' = f(D)$ изменяется, а именно: при $D = 50$ кГр ϵ' резко уменьшается от 8,24 для необлученного композита ПЭВП+5% Fe₃O₄ до 4,5, а затем с увеличением дозы ($D > 50$ кГр) также сравнительно быстро растет, достигая значения 7 в конце дозовой шкалы.

Полученный нами для композитов ПЭВП+5% Fe₃O₄ характер дозовой зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' хорошо согласуется с результатом авторов [18]. Мы придерживаемся мнения этих авторов и считаем, что наблюдаемое снижение ϵ' с ростом поглощенной дозы γ -облучения связано с предположением, что γ -облучение вызывает изменения в структурном и химическом составе ПЭВП-матрицы (перестройка молекулярных связей из основного в упорядоченное состояние

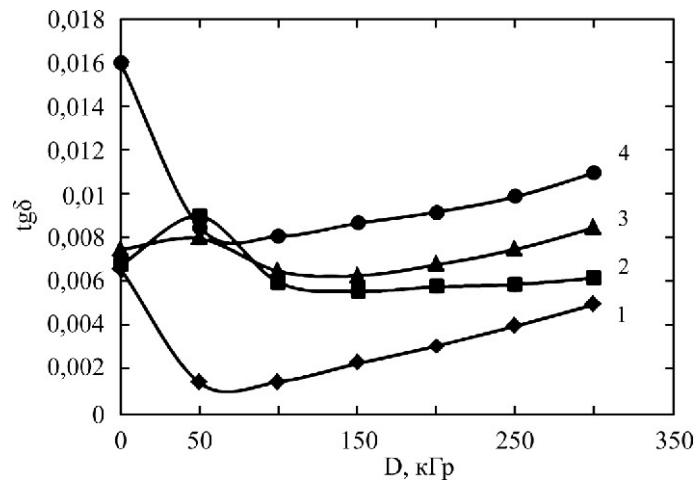


Рис. 6. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь модифицированных γ -лучами нанокмпозитов ПЭВП/ α - Fe_3O_4 от дозы поглощения излучения $\text{tg}\delta = f(D)$: 1 – чистый ПЭВП, $x = 0$; 2 – $x = 1\%$; 3 – $x = 3\%$; 4 – $x = 5\%$.

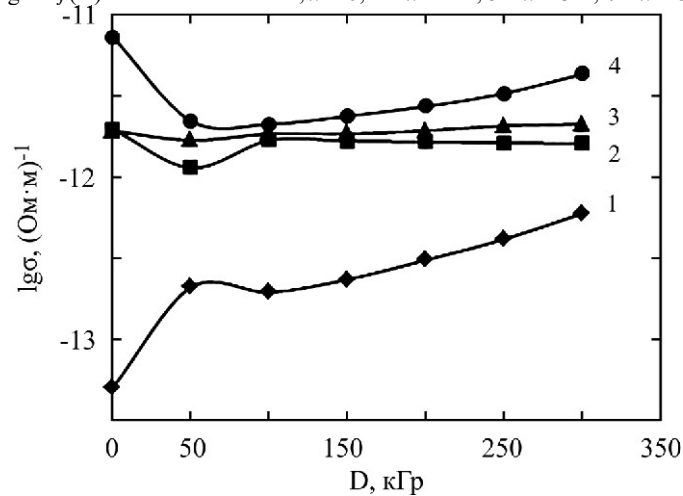


Рис. 7. Зависимости электропроводности модифицированных γ -лучами нанокмпозитов ПЭВП/ α - Fe_3O_4 от дозы поглощения излучения $\lg\sigma = f(D)$: 1 – чистый ПЭВП, $x = 0$, 2 – $x = 1\%$; 3 – $x = 3\%$; 4 – $x = 5\%$.

цепочечных сшитых молекул в кристаллической области и размера кристаллитов, увеличение степени кристалличности и размера кристаллитов, окислительная деградация и т.д.), что в конечном счете приводит к изменению электрофизических свойств нанокмпозитов. Увеличение ε' этих нанокмпозитов с ростом поглощенной γ -дозы D от 50 до 300 кГр может быть связано с окислительной деградацией и присутствием кислорода в воздухе при облучении [19].

На рис. 6 представлены зависимости $\text{tg}\delta = f(D)$ чистого ПЭВП и композитов ПЭВП+ $x\%$ Fe_3O_4 при комнатной температуре. Видно, что для чистого ПЭВП (кривая 1) и композита ПЭВП+5% Fe_3O_4 (кривая 4) характер зависимости $\text{tg}\delta = f(D)$ повторяет ход зависимости $\varepsilon' = f(D)$ ε' композита ПЭВП+5% Fe_3O_4 (рис. 7, кривая 4).

На рис. 7 приведены зависимости электропроводности σ_{ac} на переменном токе от поглощенной дозы (D) γ -облучения для ПЭВП (кривая 1) и ПЭВП+ $x\%$ Fe_3O_4 (кривые 2–4). Для образцов чистого ПЭВП при $D = 50$ кГр σ_{ac} увеличивается ($n = 0,61$), затем при $D \geq 100$ кГр

скорость увеличения σ_{ac} уменьшается ($n = 0,27$). Практически не зависит от поглощенной дозы γ -облучения σ_{ac} композитов ПЭВП+3% Fe_3O_4 . А в случае композитов ПЭВП+1% Fe_3O_4 и ПЭВП+5% Fe_3O_4 (кривые 2–4) σ_{ac} сначала уменьшается, а затем при $D \geq 100$ кГр для композита ПЭВП+1% Fe_3O_4 до конца дозовой шкалы остается постоянным, а для композита ПЭВП+5% Fe_3O_4 незначительно возрастает ($n = 0,16$), достигая при $D = 100$ кГр значения $6,1 \times 10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$.

Следует отметить, что для неполярной полиэтиленовой матрицы увеличение концентрации нано- Fe_3O_4 увеличивает σ_{ac} от $4,9 \times 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ для чистого ПЭВП до $7,6 \times 10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$ для композита ПЭВП+5% Fe_3O_4 .

Дозовые зависимости $\varepsilon'(D)$, $\text{tg}\delta(D)$ и $\sigma_{ac}(D)$ исследованных образцов обнаруживают области с максимумом, минимумом и области, где эти параметры не зависят от дозы поглощения. Известно [11], что облучение не только вызывает структурные изменения, такие как образование поперечных связей внутри полимерных цепей (сшивание), но и влияет на свойства наночастиц,

улучшая межфазные взаимодействия. При низкой дозе облучения инициируют лишь сшивку. В то время как высокие дозы γ -облучения вызывают рост σ_{ac} , который обусловлен продуктами деструкции в ПЭВП.

Кроме того, дозовый эффект, то есть влияние предварительного облучения на σ_{ac} , обусловлен не изменением спектра молекулярных движений, а накоплением в облученном полимере стабилизированных носителей заряда и, в несколько меньшей степени, радикальных или молекулярных продуктов радиолиза, выступающих в качестве центров захвата [16]. В то же время отжиг радиационно-химического эффекта (генерация молекулярных и радикальных продуктов радиолиза) строго индивидуален для каждого полимера, и выявление его роли представляет собой самостоятельную задачу. Более того, можно ожидать возникновения необратимых эффектов в радиационной электропроводности, поскольку после полного расходования генерированных радикалов в облученном полимере произойдут изменения его химического строения и надмолекулярной структуры.

Согласно [20], сложный характер зависимости σ_{ac} от поглощенной дозы D γ -облучения обусловлен радиационно-стимулированными изменениями структуры и молекулярной подвижности полимеров. Механизм влияния дозы на перенос носителей заряда связан с изменением спектра молекулярной релаксации.

Таким образом, представленные предварительные экспериментальные результаты не позволяют на данном этапе сделать однозначный вывод о конкретном механизме влияния поглощенной дозы γ -облучения на радиационную электропроводность композитов.

ВЫВОДЫ

Влияние гамма-излучения доз радиоактивного источника ^{60}Co на действительную часть диэлектрической проницаемости (ϵ'), диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) и проводимость переменного тока (σ_{ac}) изучалось для необлученных и облученных нанокомпозитов ПЭВП/ $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ при различной концентрации $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ в нанокомпозитах. Значения ϵ' и $\text{tg}\delta$ определялись методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц как для облученных, так и для необлученных образцов при комнатной температуре 25 °С. Кроме того, было обнаружено, что частотно-зависимые ϵ' , $\text{tg}\delta$ и проводимость σ_{ac} увеличиваются с повышением дозы для всех нанокомпозитов. Частотно- и дозозависимые значения ϵ' , $\text{tg}\delta$ и σ_{ac} этих материалов

подтверждают их пригодность в качестве гибких нанодиэлектрических материалов для использования в качестве изолятора и подложки при проектировании микроэлектронных устройств.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khachaturov, A.A., Fionov, A.S., Kolesov, V.V., Potapov E.E., et al., Functional elastomer composite materials based on styrene-butadiene rubber and magnetite, *RENSIT*, 2019, v.11, no.2, p. 189.
2. Шорсткий, И.А., Яковлев, Н., Метод формирования материала-поглотителя электромагнитного излучения на основе магнитоуправляемых частиц Fe_3O_4 , *Перспективные материалы*, 2020, № 3, с. 70.
3. Ansar, M.Z., Atiq, S., Alamgir, K. and Nadeem, S., Frequency and temperature dependent dielectric response of Fe_3O_4 nano-crytallites, *J. Sci. Res.*, 2014, vol. 6, no. 3, p. 399.
4. Бычков, А.Н., Фетисов, Г.П., Кыдралиева, К.А., Соколов, Е.А., и др., Нанокпозиционные материалы на основе металлосодержащих наночастиц и термопластичных полимерных матриц: получение и свойства, *Вестник МАИ*, 2017, т. 24, № 2, с. 209.
5. Ta-I, Yang, Rene, N.C. Brown, Leo C., Kempel, Peter and Kofinas, Magneto-dielectric properties of polymer- Fe_3O_4 nanocomposites, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, vol. 320, no. 21, p. 2714.
6. Fatemeh, Ahangaran, Ali, Hassanzadeh, Sirous, Nouri, Rasoul and Esmaeely, Neislany, Investigation of thermal and dielectric properties of Fe_3O_4 /high-density polyethylene nanocomposites, *J. Comp. Mater.*, 2017, vol. 51, no. 28, p. 3923.
7. Rongjian, Wan, Shiming, Chen, Xiao, Tang, Zhenliang, Feng, et al., Effect mechanism of the Fe_3O_4 nanoparticles on mechanical properties and anticorrosion performances of epoxy coatings, *Progr. Org. Coat.*, 2022, vol. 173, art. ID 107181.
8. Elashmawi, I.S. and Alhusaiki-Alghamdi, H.M., Fabrication, characterization, spectroscopic, and magnetic properties of polyaniline/magnetite ($\text{PANi}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) nanocomposites, *Opt. Quant. Electron.*, 2024, vol. 56, art. ID 1090.
9. Haoran, Cheng, Shengnan, Wei, Youxin, Ji, Jinsheng, Zhal, et al., Synergetic effect of Fe_3O_4 nanoparticles and carbon on flexible poly (vinylidene fluoride) based films with higher heat dissipation to improve electromagnetic shielding, *Composites. Part A. Appl. Sci. Manuf.*, 2019, vol. 121, p. 139.
10. Новиков, Л.С., Воронина, Е.Н., Демидов, В.А., Самохина, М.С., и др., Стойкость полимерных нанокомпозитов к воздействию космических

- излучений. *Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы 9-й Межд. конф.*, Минск, 20-22 сентября 2011 г. Минск: Изд. центр БГУ, 2011, с. 161.
11. Ястребинский, Р.Н., Самойлова, Ю.М., Павленко, В.И., Демченко, О.В., Использование высокодисперсного оксида алюминия для синтеза радиационно-стойких полимерных композитов, *Успехи современного естествознания*, 2015, № 9, часть 3, с. 532.
 12. Bayramov, M.N., Nabiev, A.A., Aliyev, N.Sh. and Nuriev, M.A., Effect of Fe₃O₄ iron oxide nanoparticles on the structure and thermal properties of high-density polyethylene-based nanocomposites, *Inorg. Mater.: Appl. Res.*, 2024, vol. 15, p. 1367.
 13. Kuliyeu, M.M., Samedov, O.A. and Ismayilova, R.S., The temperature-frequency dispersion of the dielectric characteristics of composite materials based on polyethylene with TlInS₂ inclusions. *Sur. Eng. and Appl. Electrochem.* 2013, vol. 49, no. 2, p. 91.
[doi:10.3103/S1068375513020075](https://doi.org/10.3103/S1068375513020075)
 14. Nabiyev, A.A., Influence of gamma radiation on electrophysical properties of nanocomposites obtained on the basis of high-density polyethylene and nano-size SiO₂, *J. Radiat. Res.*, 2019, vol. 6, no. 2, p. 97.
 15. Samadov, O.A., Orucova, Kh.B., Najafov, A.I., Mehdiyev, N.M., et al., Complex impedance spectra of TlInS₂(10%C) compound irradiated by γ -quantum, *J. Radiat. Res.*, 2023, vol. 10, no. 1, p. 5.
 16. Nasr, G.M., Mohamed, T.A. and Ahmed, R.M., Characterization and dielectric properties of fly ash / polystyrene / low density polyethylene composites, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 956, art. ID 012002.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/956/1/012002>
 17. Tyutnev, A.P., Saenko, V.S., Smirnov, I.A. and Pozhidaev, E.D., Radiation-induced conductivity in polymers during long-term irradiation, *High Energy Chem.*, 2006, vol. 40, p. 319.
 18. Waree, K., Pangza, K., Jangsawang, N., Thongbai, P., et al., Dielectric properties of poly (vinylidene fluoride)/barium titanate nanocomposites under gamma irradiation, *Rad. Protect. Dosim.*, 2019, vol. 184, nos. 3–4, p. 342.
 19. Fares, S., Frequency dependence of the electrical conductivity and dielectric constants of polycarbonate (Makrofol-E) film under the effects of γ -radiation, *Nat. Sci.*, 2011, vol. 3, no. 12, p. 1034.
 20. Хатилов, С.А., Радиационно-индуцированные процессы электронного транспорта в полимерных диэлектриках, *Химия высоких энергий*, 2001, т. 35, № 5, с. 323.

Summary

The influence of gamma radiation of the Cobalt-60 radioactive source doses on the dielectric constant (ϵ'), dielectric loss ($\tan \delta$) and AC conductivity (σ_{ac}) properties was studied for the unirradiated and irradiated HDPE/ α -Fe₃O₄ nanocomposites at different concentrations of α -Fe₃O₄ in the nanocomposites. The ϵ' and $\tan \delta$ values were determined via dielectric spectroscopy over a frequency range 25Hz – 1MHz for both irradiated and unirradiated samples at room temperature 25 °C. Further, it was observed that the frequency dependent ϵ' , $\tan \delta$, and σ_{ac} conductivity were found to increase with increasing the dose for all nanocomposites. The frequency and dose dependent ϵ' , $\tan \delta$, and σ_{ac} values of those materials confirmed their suitability as flexible-type nanodielectric materials for their use as insulator and substrate in design of microelectronics devices. Using a PANalytical EMPYREAN X-ray diffractometer and a JEOL JSM-6490LV scanning electron microscope, the crystal structure and surface morphology of unirradiated and irradiated films were studied.

Keywords: polymer, dipole, electron, dielectric constant, tangent of the dielectric loss angle, relaxation, conductivity, frequency, gamma radiation, dose