

# Диэлектрические свойства и особенности радиотермолюминесценции высоконаполненных композиций полипропилен/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Д. Ф. Рустамова, А. М. Магеррамов, Х. В. Багирбеков, М. А. Нуриев

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: [arifm50@yandex.ru](mailto:arifm50@yandex.ru)*

Исследованы высокочастотные диэлектрические ( $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ ) свойства и релаксационные  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -процессы в композитах полипропилена (ПП) с наполнителем  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что экспериментальные и расчетные значения ( $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ ) композиции ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании наполнителя до 20–25 об.% и высоконаполненные (при более 30–40 об.%) композиты описываются разными моделями. Установлено, что введение  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ПП приводит к значительному изменению формы и положения  $\beta$  и  $\alpha'$  максимумов. Релаксационная природа пиков свечения РТЛ спектров в областях  $\beta$ - и  $\alpha'$ -релаксаций позволяет считать, что высоконаполненные до 40 об.% композиты ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут быть использованы в качестве  $\gamma$ -дозиметрического материала в областях дозы до 50 кГр.

УДК 541(64+15):537.7

## ВВЕДЕНИЕ

Высоконаполненные полимерные диэлектрики для СВЧ техники, наряду со стабильными диэлектрическими параметрами ( $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ ), должны обладать также высокой радиационной устойчивостью. Важное значение при этом имеют ударопрочность и морозостойкость высоконаполненных полимерных композитов при экстремальных режимах их эксплуатации, а также изучение межфазных взаимодействий. Особую роль играют оксидные наполнители типа  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CdS}$ , аэросил  $\text{SiO}_2$ , белая сажа, порошковые шунгиты, тальк и т.д., придающие полимерным композициям различие физико-механических, люминесцентных, электроактивных, магнитных свойств [1–5]. Модифицированный путем прокаливания при  $800^\circ\text{C}$  ( $\text{A800}$ ) оксид алюминия  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  является эффективным сорбентом фтора [6, 15, 16] и отличается высокой радиационной устойчивостью (ширина запрещенной зоны 7,6 эВ) [7].

Предложен высокотемпературный –  $400$ – $650^\circ\text{C}$  – дозиметрический материал на основе аниондефектного корунда  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :С для ионизирующих излучений [8]. Эти образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказались высокочувствительными также к УФ- и рентгеновскому излучениям. Некоторые оксиды, например  $\text{SiO}_2$ , при добавке в ПЭ высокого давления способствуют появлению в ИК-спектрах ряда новых полос поглощения, связанных с образованием химической связи полимер-наполнитель [9]. Эффективность влияний мелкодисперсных наполнителей указанных оксидных металлов на полипропилен (ПП) или на другие по-

лиолефины существенно зависит также от условий их переработки, кристаллизации расплава и типа связности [2, 5, 6]. Вместе с тем малоизученным является влияние оксидных наполнителей на структурной  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma'$ -релаксации на температурные зависимости диэлектрических потерь и влагостойкость полиолефинов при высоких частотах [17, 20].

Цель настоящей работы – исследования диэлектрических, релаксационных особенностей высоконаполненных (до 40 об.%) композитов на основе полипропилена и порошкообразного  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы композитов из порошков изотактического ПП марки 04П и порошкообразного наполнителя типа алунд –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  смешивали на шаровой мельнице в течение 30 мин, затем горячим прессованием при 480 К в режиме быстрой закалки (скорость охлаждения расплава составляла 1800–2000 град/мин) получали пленки. Ряд образцов были закристаллизованы путем медленной кристаллизации расплава со скоростью 2 град/мин.

Диэлектрические измерения проводились с помощью моста E7-8 при  $10^3$  Гц и E7-20 – при  $10^6$  Гц. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta(T)$  и  $\epsilon(T)$  получены при плавном поднятии температуры со скоростью 2 град/мин. Параметры  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  при СВЧ полях определялись по ГОСТу 12723-77.

Радиотермолюминесцентные (РТЛ) исследования осуществлялись на приборе ТЛГ-69М. Для этого образцы композитов облучались до доз

10 кГр при 77К в предварительно вакуумированных ампулах в течение 30–40 мин при  $1,3 \cdot 10^3$  Па.

Образцы от источника  $\text{Co}^{60}$  облучали на установке РХМ- $\gamma$ -25. По температурному положению структурных  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\beta'$ -процессов на кривых РТЛ оценивали их релаксационную природу. Энергию активации  $E_a$  структурных переходов вычисляли методом начальных скоростей [6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрические характеристики при СВЧ полях различных образцов композиций ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что с увеличением содержания наполнителя уменьшается  $\rho_v$ , возрастают  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ . Значительное возрастание диэлектрических потерь наблюдается при частоте  $10^{10}$  Гц и при содержании  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ПП 30÷35 об.%. Чистый корунд [12, 13] в виде  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет  $\text{tg}\delta = (3 \div 5) \cdot 10^{-4}$  (при 300К) и  $\epsilon = 10,5$ . Надо отметить, что значения  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  (при  $10^3$  Гц) для образцов типа алунд составляли 8 и  $4 \cdot 10^{-4}$ .

Наблюдаемые незначительные отклонения значений  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  исследуемых образцов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  типа алунд и соответствующих значений для чистого  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  типа корунд могут быть связаны как с дефектностью, так, по-видимому, и с некоторым наличием другой  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  модификации.

Сравнение значений  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  исходных образцов со значениями, приведенными в табл. 1, позволяет провести расчеты этих величин для композитных образцов по формулам

– Оделевского [2]:

$$\epsilon = \epsilon_2 \left[ 1 + \frac{v_1}{(1-v_1)/3 + \epsilon_2 / (\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right], \quad (1)$$

– по [2, с.177]:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{y_1 \epsilon_1 + y_2 \epsilon_2}, \quad (2)$$

– по Тарееву [19]:

$$\epsilon = y_1 \epsilon_1 + y_2 \epsilon_2. \quad (3)$$

Результаты расчетов  $\epsilon$  на основе различных моделей приведены в табл. 2. Из сравнения данных, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что при низких содержаниях (до 10–15 об.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ПП) наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями  $\epsilon$ . При высоких содержаниях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композиции, по-видимому, следует использовать другие расчетные формулы [2]. Надо отметить, что ранее нами [7] и другими

авторами [2, 5] показано, что в зависимости от содержания, дисперсности и природы наполнителя их модифицирующие действия зависят также от условий кристаллизации полимера.

Эффективным структурным параметром, характеризующим молекулярную подвижность полимера, является температура стеклования  $T_c$  ( $\beta$ -релаксация), которая хорошо прослеживается методами РТЛ и ТСД (термостимулированная деполяризация) [7–10]. Для ПП на кривой РТЛ наблюдаются максимумы при 125,  $190 \pm 2$  ( $\gamma$ -процесс), 273К ( $\beta$ -процесс) и  $334 \pm 2$ К ( $\alpha$ -процесс) соответственно. Пики в областях реализации  $\beta$ - и  $\alpha$ -процессов имеют релаксационную природу, и при введении наполнителей существенно изменяются их интенсивность и температурное положение. При введении наполнителя  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  значительные изменения претерпевают  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы (изменяется характер расстеклования) в ПП. Высокотемпературные пики свечения при  $T > T_\alpha$  возрастают по интенсивности при увеличении доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композите и являются весьма чувствительными (при  $T = 456$ К) к поглощенной дозе  $\gamma$ -облучения.

Характерная кривая свечения РТЛ образцов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученная при аналогичных режимах облучения, приведена на рисунке (кривая 2). Видно, что данный спектр РТЛ отличается множественными пиками при температурах 160–185К, 235К, 268К, 310К и высокотемпературными пиками при 384–400К и  $456 \pm 2$ К соответственно.

Относительно природы этих пиков свечения в настоящее время отсутствует единое мнение. Низкотемпературные пики могут быть обусловлены мелкомасштабными примесями, хемосорбированными  $\text{O}_2$  и  $\text{OH}$ -группами, а пики при 235К – наличием дырок в виде  $\text{O}^\cdot$ , а пик при 310К – автолокализованными экситонами, по-видимому, связан с рекомбинационными процессами при перестройке структуры  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

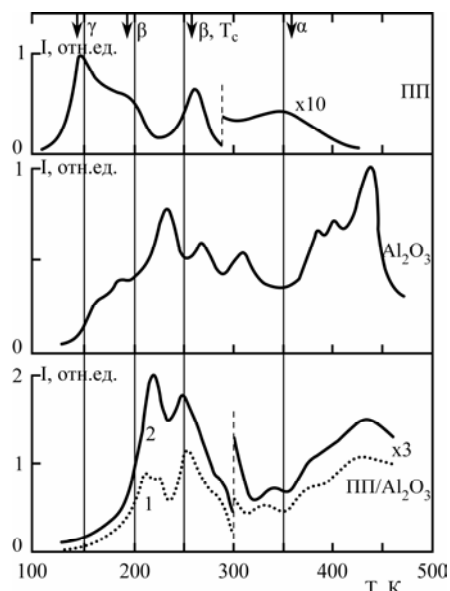
Более интересным является дозиметрический пик при 450К для  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этой температуре наблюдается тушение свечений, связанных с наличием F-центров. Как считают авторы [11, 18, 19], глубокие ловушки имеют электронную природу, их заполнение происходит в результате фотоионизации F-центров и сопровождается конверсией  $\text{F} \rightarrow \text{F}^+$ -центров. Свечение при  $456 \pm 2$ К с энергией активации  $E_a = 1,41$ эВ, т.н. дозиметрический пик в полимерных композитах, является более чувствительным к воздействию  $\gamma$ -излучения в интервале доз до  $5 \cdot 10^4$  Гр. Эти выводы находятся в соответствии с данными работ [10–12], в которых наличие высокотемпературных дозиметрических пиков РТЛ связывают со

**Таблица 1.** Диэлектрические характеристики ( $\rho_v$ ,  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta \cdot 10^4$ ) композиций ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных частотах

Содержание наполнителя, об.%	$\rho_v \cdot 10^{16}$ , Ом·м	Частота, Гц							
		$10^3$		$10^6$		$5 \cdot 10^8$		$10^{10}$	
		$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon$	$\text{tg}\delta$
0	1,2	2,2	2,5	2,3	2,5	2,3	2,6	2,2	2,6
15	16,1	2,5	4,0	2,5	4,0	2,5	4,0	2,4	4,0
30	10,7	2,8	3,9	2,6	4,6	2,6	5,6	2,6	3,8
40	8,2	2,9	3,9	2,8	4,2	2,9	5,5	2,8	3,9
45	6,2	3,1	4,2	2,9	4,1	2,9	5,3	3,0	3,9

**Таблица 2.** Расчетные значения диэлектрической проницаемости при  $6 \cdot 10^3$  Гц двухкомпонентной смеси ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на основе различных моделей (1), (2) и (3)

Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ , об.%	Расчетные формулы $\epsilon$ для наполненных полимеров		
	(1)	(2)	(3)
15	8,92	9,25	2,50
20	8,4	8,84	2,61
30	7,45	8,01	2,88
40	6,51	7,18	3,22
45	6,09	6,67	3,41



Кривые свечения РТЛ исходного ПП,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и образцов композиций ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , облученных при аналогичных режимах: 1 – 20 об. %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – 40 об. %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

сложными комплексными радиационными дефектами в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Следует отметить, что наблюдаемые множественные пики РТЛ свидетельствуют о том, что исследуемые образцы являются смесью двух модификаций оксида алюминия –  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с разнообразными примесными элементами. По данным анализа химического состава, в оксидах

алюминия содержатся примеси ионов Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ti, а содержание ионов хрома составляет  $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$  вес.% [11–14]. Пики при 168, 310, 384–400К связаны с примесями Mg, Ti. Наличие зависимости интенсивности пика РТЛ при  $456 \pm 2$ К от дозы  $\gamma$ -облучения в композитных образцах на основе ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет рекомендовать эти материалы для  $\gamma$ -дозиметрии. Из ри-

сунка (кривые 1 и 2) видно, что с увеличением содержания  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композитах на основе ПП интенсивность дозиметрического пика возрастает. Сравнительный анализ кривых свечения РТЛ образцов ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  показывает, что интенсивность «дозиметрического» пика при 456К пропорционально возрастает с увеличением доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композите (см. рисунок).

Таким образом, высоконаполненные (30–40 об.%) композиты ПП/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут быть использованы в качестве  $\gamma$ -дозиметрического материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. *Полипропилен*. М.: Химия, 1974. С. 124–165.
2. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. *Электрические свойства полимеров*. Под. ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1986. С. 80–127.
3. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Милехин Ю.М., Хатинов С.А. Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами. *Химия высоких энергий*. 2003, **37**(6), 436–441.
4. Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Бура В.В. и др. О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями  $\text{SiO}_2$ . *Изв. Рос. гос. пед. университета им. Герцена*. 2009, (9), 63–77.
5. Дубникова И.Л., Кедрина Л.Ф., Соловьев А.Б. и др. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена. *Высокомолек. соед. сер. А*. 2003, **45**(3), 4687–475.
6. Мильман И.И., Моисейкин Е.В., Никифоров С.В. и др. Патент РФ № 2346296. *Способ измерения дозы в твердотельных детекторах ионизирующих излучений на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , накопленной при повышенной температуре*.
7. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Ахмедов Ф.И., Исмаилов И.М. Радиотермолюминесценция  $\gamma$ -облученных композиций полипропилена с дисперсными оксидами. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(5), 105–108.
8. Соловьев С.В., Мильман И.И., Моисейкин Е.В., Сюрдо А.И. Термолучевая обработка твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия. *Тез. докл. 8-й междунар. конф. "Ядерная и радиационная физика"*. Алма-Аты, 2011. С. 247–248.
9. Чистофорова Н.В., Раджабов Е.А., Яровой П.Н., Елкина И.М. Сравнительные характеристики фото- и рентгенолюминесценции оксидных носителей и катализаторов. *Сборник докладов междунар. конф. "Физико-химические процессы в неорганич. материалах"* (ФХП-9). Кемерово, Кузбассвузиздат, КемГУ, 2004. Т. 2, с. 90–92.
10. Кулешов И.В., Никольский В.Г. *Радиотермолюминесценция полимеров*. М.: Химия, 1991. 128 с.
11. Кортвов В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В., Пеленев В.Е. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия. *ФТТ*. 2003, **46**(7), 1202–1208.
12. Гаджиева Н.Н. Особенности радиотермолюминесценции  $\gamma$ -оксида алюминия. *Тез. докл. междунар. конф. Физика конденс. сост. вещества при низких температурах*. Харьков, 2006. С. 49–50.
13. Кортвов В.С., Мильман И.И. Термостимулированная люминесценция дозиметрических кристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Изв. вузов. Физика*. 1996, **39**(11), 145–161.
14. Aluker N.L., Kryssanova O.L. Photoluminescence of Thermoluminescent Dosimetric Materials on the Basis of Aluminum and Silica Oxides. *Abst. 8-th Intern. conf. "Solid state physics"*. Almaty, 2004. p. 244–245.
15. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. Зависимость поверхностного заряда и адсорбции фтора  $\gamma$ -окисью алюминия от температуры раствора. *Электр. обр. материалов*. 2009, **45**(5), 65–73.
16. Шварц К.К., Экманис Ю.А. *Диэлектрические материалы: Радиационные процессы и радиационная стойкость*. Рига: Зинатне, 1989. 187 с.
17. Гордиенко В.Л. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Киев: Наукова думка, 1985. 176 с.
18. Кортвов В.С., Ермаков А.Е., Зацепин А.Ф. и др. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия. *ФТТ*. 2008, **50**(5), 916–920.
19. Тареев Б.М. *Физика диэлектрических материалов*. М.: Энергоиздат, 1982. С. 165–195.
20. Магеррамов А.М., Лобанов А.М. и др. Влияние влаги на диэлектрические свойства при СВЧ полях высоконаполненных композитов на основе полипропилена. *Пластические массы*. 1993, (5), 19–21.

Поступила 11.03.12  
После доработки 13.07.12

## Summary

High-frequency dielectric ( $\epsilon$  and  $\text{tg}\delta$ ) properties and relaxation  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -processes in polypropylene composites with  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  filler have been studied. It is shown that, experimental and calculated values ( $\epsilon$  and  $\text{tg}\delta$ ) of the composition PP/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  within filler content to 20–25% and highly-filled above 30–40% composites are described using different modes. Shown that, insertion of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  into PP, results in significant change in the form and position of  $\beta$  and  $\alpha$  maxima. Relaxation nature of glow peaks of RTL spectra in  $\beta$ - and  $\alpha$ -relaxation fields allows to assume that, up to 40% highly-filled composites PP/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  can be used as  $\gamma$ -dosimetric material within the dose up to 50 kGr.