

06
Комплексная диэлектрическая проницаемость и оптические характеристики композитов полипропилен + Na⁺-монтмориллонит

© Э.М. Годжаев,¹ Р.Л. Мамедова,² А.М. Ахмедова,³ С.Н. Гарибова^{4,5}

¹ Азербайджанский технический университет,
AZ-1073 Баку, Азербайджан

² Сумгаитский государственный университет,
AZ-5008 Сумгаит, Азербайджан

³ Азербайджанский государственный экономический университет,
AZ-1001 Баку, Азербайджан

⁴ Институт физики НАН Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

⁵ Университет Хазар, Департамент физики и электроники,
AZ-1096 Баку, Азербайджан

e-mail: geldar-04@aztu.edu.az, rasmiyyamammadova70@gmail.com, arzu.70@bk.ru, sqaribova@rambler.ru

Поступило в Редакцию 5 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2022 г.

Принято к публикации 11 марта 2022 г.

Изложены результаты исследования частотной зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости полипропилена, модифицированного Na⁺-монтмориллонитом. С использованием экспериментальных значений комплексной диэлектрической проницаемости были определены оптические характеристики — действительные и мнимые части коэффициента преломления, оптической электропроводности, коэффициенты отражения и поглощения, характеристическая функция потерь энергии электронов композитов полипропилен +x vol.% Na⁺-монтмориллонит.

Ключевые слова: Na⁺-монтмориллонит, полипропилен, диэлектрическая постоянная, композитные материалы.

DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52509.308-21

Введение

Одним из перспективных направлений материаловедения является создание новых композиционных полимерных материалов с уникальными свойствами. Такие материалы успешно применяются в качестве изоляции емкостных наполнителей энергии, работающих на импульсном напряжении. В зависимости от назначения и области применения высоковольтных импульсных устройств длительность фронта импульсов напряжения может изменяться от нескольких десятков миллисекунд до наносекунд. Поэтому композиционные материалы для емкостных накопителей энергии должны обладать стабильными электрофизическими характеристиками в широком диапазоне частот внешнего электрического поля. Введение наполнителя в матрицу полипропилена (ПП) существенно модифицирует структуру и свойства композиционных материалов за счет межфазных взаимодействий и образования граничного нанослоя вблизи частиц наполнителя [1–8]. Это определяет особенности временного распределения локального поля в отдельных областях полимерной системы и частотной дисперсии эффективной комплексной диэлектрической проницаемости композиционных материалов [9–13]. Использование недорогих доступных наноразмерных глиен типа Na⁺-монтмориллонит приводит к улучшению физико-

механических свойств полимерных композитов, позволяя при этом понизить их стоимость. Одним из важных требований к полимерным нанокомпозитам является стабилизация их структуры и электрофизических свойств при воздействии на них радиации различной природы, а также при термических воздействиях в режиме нагрева–охлаждения [14]. В этой связи при разработке композиционных материалов необходимо иметь информацию о спектре комплексной диэлектрической проницаемости самой полимерной матрицы частиц наполнителя. В последние годы интенсивно исследуются полимерные нанокомпозиты, модифицированные Na⁺-монтмориллонитом [15–23]. В свете вышеизложенного целью настоящей работы явилось исследование частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и вычисление оптических функций композитов ПП+x vol.% Na⁺-монтмориллонит (ММТ).

1. Методика эксперимента

В качестве контакта при измерении диэлектрических параметров использовалась серебряная паста. Исследование частотной зависимости диэлектрической проницаемости и угла диэлектрических потерь проводилось с использованием цифрового прибора для измерения

импеданса E7-20, как описано в [24]. Напряжение, приложенное к образцу, составляло 1 В. Погрешности измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь составляли 3 и 5% соответственно. Исследования проводились в частотном диапазоне 10–10⁶ Hz.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь пропилена, модифицированного Na⁺-монтмориллонитом, приведены на рис. 1.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости композитов ПП+*x* vol.% Na⁺-ММТ приведена на рис. 1, *a*. Как видно из рисунка, на экспериментальных зависимостях $\epsilon(\omega)$ композитов вышеуказанного типа при частоте 100 Hz наблюдаются слабые отклики. Исключение составляет чистый полипропилен, в котором зависимость $\epsilon(\omega)$ в частотном диапазоне 10²–10⁵ Hz практически не изменяется. Однако с увеличением объемного содержания монтмориллонита в составе и с ростом частоты наблюдается относительное уменьшение диэлектрической проницаемости ϵ . При частотах больше 10⁵ Hz для всех исследованных композитов характерно увеличение диэлектрической проницаемости ϵ . Как

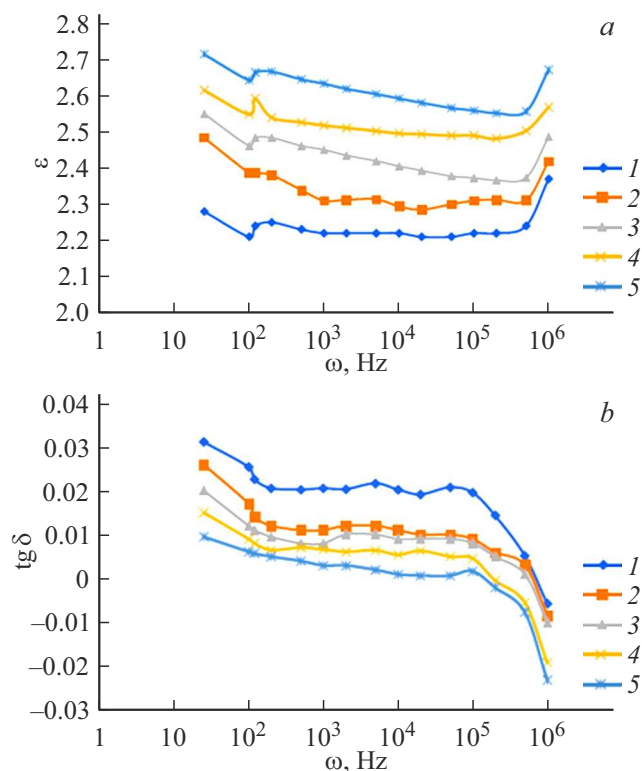


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (*a*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*b*) композитов ПП+*x* vol.% Na⁺-ММТ, *x*: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40.

следует из рис. 1, *b*, в частотном диапазоне 10–100 Hz $\text{tg } \delta$ композитов относительно сильно уменьшается, а в частотном диапазоне 10³–10⁵ Hz практически остается постоянной, однако с дальнейшим увеличением частоты от 10⁵ до 10⁶ Hz сильно уменьшается.

Уменьшение $\text{tg } \delta$ происходит и с увеличением объемного содержания монтмориллонита в составе композита. Характер изменения $\text{tg } \delta$ с изменением частоты практически одинаков для всех исследованных композитов. С использованием экспериментальных значений частотного спектра диэлектрической потери $\text{tg } \delta$ и диэлектрической проницаемости (ϵ) твердого тела с конечной проводимостью в диапазоне 10–10⁶ Hz определяются частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, мнимая часть которой связана с электропроводностью (σ) выражением

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\frac{4\pi\sigma}{\omega} = \left(\frac{c}{v}\right)^2$$

или частотной зависимостью комплексного показателя преломления

$$\bar{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \frac{c}{v},$$

где ϵ_r и ϵ_i — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, v — фазовая скорость света в веществе.

Следует отметить, что частотный спектр диэлектрической потери свидетельствует о наличии составляющих, обуславливающих различный вклад дипольно-ориентационной поляризации в общую дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости [25], что обусловлено тем, что исследуемый полимер содержит полярные радикалы, а также полярные группы молекул пластификаторов. Кроме того, введение модификаторов приводит к уменьшению вязкости полимера вследствие снижения энергии межмолекулярного взаимодействия и изменения времени релаксации процессов дипольно-ориентационной поляризации полярных групп и радикалов. Полученные результаты показывают, что изменение концентрации наполнителя из Na⁺-ММТ приводит к смещению частоты релаксации всех составляющих спектра в область более низких частот, увеличению глубины или полной ширины дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в примерном соответствии с концентрацией наполнителя и изменении вклада отдельных составляющих спектра в дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости [26]. Известно, что мерой диэлектрических потерь может служить тангенс угла δ , дополняющего угол φ до 90°

$$\text{tg } \delta = \frac{I_{ac}}{I_{react}} = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_r},$$

где I_{ac} и I_{react} — активная и реактивная части силы тока.

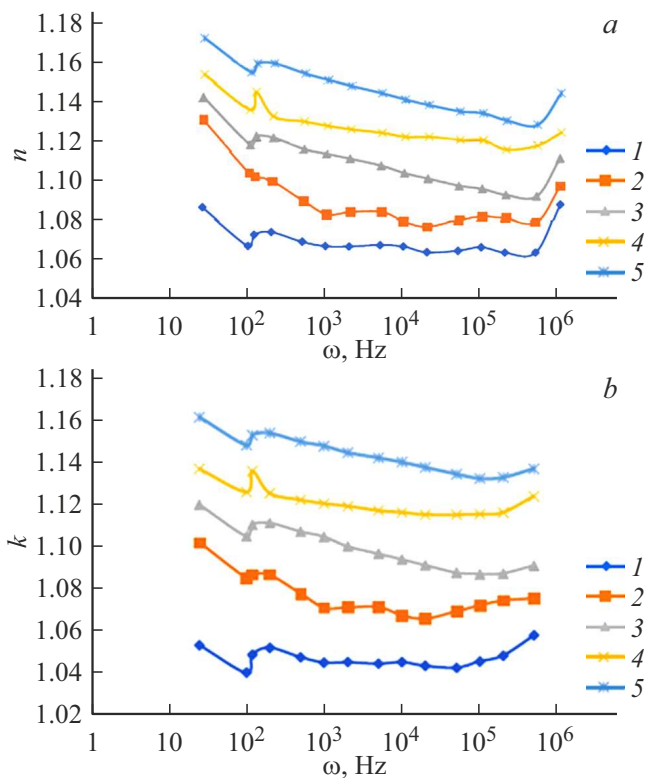


Рис. 2. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (b) частей коэффициента преломления композитов ПП+x vol.% Na⁺-ММТ, x: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40.

Известно также, что обобщенная диэлектрическая проницаемость определяется формулой

$$\epsilon^* = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} - \frac{i f \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2} \right) = \epsilon_r - i \epsilon_i.$$

Действительная ϵ_r и мнимая ϵ_i части комплексной диэлектрической проницаемости при этом равны

$$\epsilon_r = 1 + \frac{4\pi N e^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{m [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2]},$$

$$\epsilon_i = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{f \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + f^2 \omega^2}.$$

Действительная часть показателя преломления определяется по формуле

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} \right)}.$$

Результаты расчета приведены на рис. 2. Как следует из рис. 2, а, действительная часть коэффициента преломления при низких значениях частоты (0–100 Hz)

уменьшается, в частотном диапазоне от 10 до 10⁵ Hz n практически не изменяется, а при очень высоких частотах наблюдается сильный рост n . Характер изменения действительной части коэффициентов преломления $n(\omega)$ композитов не различается. С увеличением объемного содержания наполнителя происходит уменьшение действительной части коэффициента преломления.

Мнимая часть коэффициента преломления определяется по формуле

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2} \right)}.$$

Как следует из рис. 2, б, частотная зависимость мнимой части коэффициента преломления имеет аналогичный характер, т.е. при низких значениях частоты наблюдается слабое уменьшение, а с дальнейшим ростом частоты мнимая часть коэффициента преломления практически не изменяется с изменением частоты.

Коэффициент отражения определяется формулой

$$R = \frac{(n - 1)^2 - k^2}{(n + 1)^2 + k^2}.$$

Результаты расчета коэффициента отражения приведены на рис. 3. Как следует из рис. 3, при частоте 100 Hz выявляются максимумы в $R(\omega)$ -зависимости и с дальнейшим увеличением частоты до 10⁵ Hz R остается постоянной, в частотном диапазоне 10⁵–10⁶ Hz происходит увеличение R .

Характеристическая функция потерь энергии электронов определяется:

$$-I_m \left(\frac{1}{\epsilon} \right) = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}.$$

Спектральная зависимость мнимой части обратной величины комплексной диэлектрической проницаемости композитов ПП + Na⁺-ММТ представлена на рис. 4.

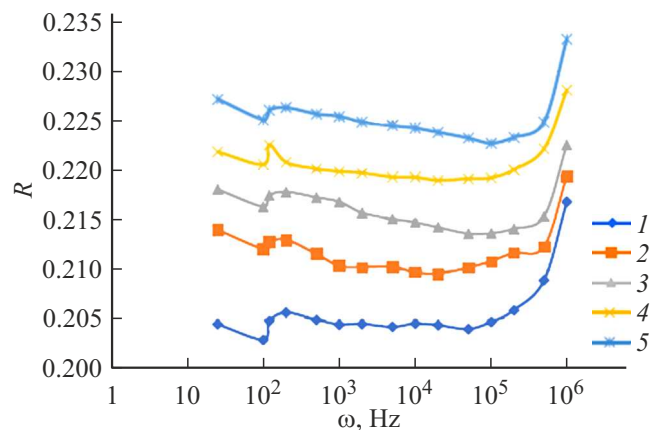


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента отражения композитов ПП+x vol.% Na⁺-ММТ, x: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40.

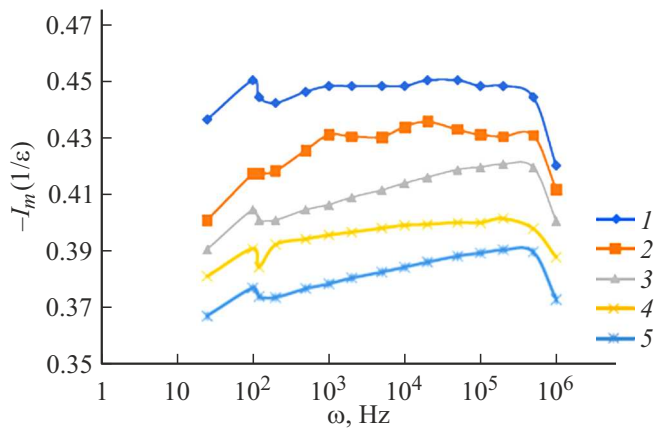


Рис. 4. Частотная зависимость потерь энергии композитов ПП+*x* vol.% Na⁺-ММТ, *x*: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40.

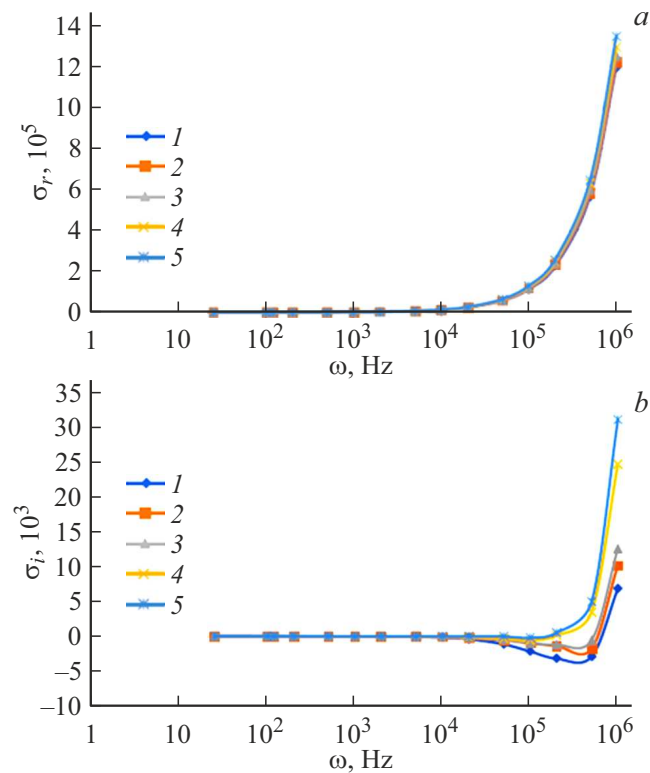


Рис. 5. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей оптической электропроводности композитов ПП+*x* vol.% Na⁺-ММТ, *x*: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40.

Как видно, в $-I_m\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$ -зависимостях наблюдается один максимум при частоте 100 Гц. Обнаружено, что с увеличением частоты в широком диапазоне 10^2-10^5 Гц, $-I_m\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$ несколько увеличивается, а в диапазоне 10^5-10^6 Гц — сильно увеличивается. Действительная и мнимая части оптической электропроводности определя-

ются с помощью следующих формул:

$$\sigma_r = \frac{\omega \varepsilon_i}{4\pi}, \quad \sigma_i = \frac{\omega \varepsilon_r}{4\pi}.$$

Результаты расчета действительной и мнимой части оптической электропроводности композитов ПП+Na⁺ММТ приведены на рис. 5. Как следует из рис. 5, в частотном диапазоне $10-10^5$ Гц характер зависимостей для всех исследованных композитов практически не изменяется. В частотном диапазоне $50-1000$ Гц оптические электропроводности исследованных композитов независимо от содержания наполнителя оказываются одинаковыми, это, по-видимому, связано с тем, что в указанном частотном диапазоне число носителей тока как поперек, так и вдоль образцов одинаковы и не изменяются в зависимости от содержания наполнителя, однако в частотном диапазоне 10^5-10^6 Гц действительная часть оптической электропроводности резко увеличивается. Мнимая часть оптической электропроводности также при низких частотах остается постоянной по вышеуказанной причине, а при высоких значениях частоты резко увеличивается. Интересно отметить, что действительные и мнимые части оптической электропроводности исследованных композитов независимо от содержания наполнителя оказываются одинаковыми.

Коэффициент оптического поглощения определяется выражением

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) = \frac{2}{c} \omega k,$$

где *c* — скорость света. Как следует из рис. 6, коэффициент оптического поглощения композитов ПП+*x* vol.% Na⁺-ММТ в широком диапазоне частот $10-10^5$ Гц остается постоянным и не зависит от объемного содержания наполнителя и частоты, а в частотном диапазоне 10^5-10^6 Гц при низких частотах практически не меняется.

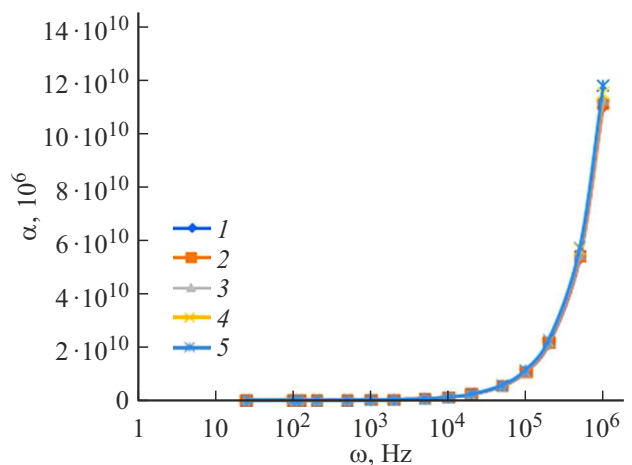


Рис. 6. Частотная зависимость коэффициента оптического поглощения композитов ПП+*x* vol.% Na⁺-ММТ, *x*: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20; 4 — 30, 5 — 40.

Заключение

Были получены новые композиционные материалы на основе полипропилена с использованием наполнителями Na⁺-ММТ. Исследованиями частотной зависимости диэлектрической проницаемости и частотного спектра диэлектрической потери композитов были определены оптические характеристики указанных композитов.

Финансирование работы

Работа выполнена в Азербайджанском техническом университете, Институте физики и Институте радиационных проблем НАН Азербайджана.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Boydag, S.V. Mamedov, V.A. Alekperov, G.A. Kandemir. *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, 187 (1999).
- [2] M. Takala, M. Karttunen, P. Salovaara, S. Kortet, K. Kannus, T. Kalliohaka. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **15** (1), 40 (2008).
- [3] T. Tanaka, G.C. Montanari, R. Mulhaupt. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **11**, 763 (2004).
- [4] M. Takala, H. Ranta, J. Pelto, S. Virtanen, V. Koivu, M. Pettersson, K. Kannus. *Nordic Insulation Symposium (NORD-IS09)*, 31 (2009).
- [5] M. Takala, B. Sonerud, H. Ranta, J. Pelto, S. Ahonen, M. Pettersson, K. Kannus. *IEEE Intern. Conf. Solid Dielectr. (ICSD)*, 187 (2010).
- [6] M. Takala, H. Ranta, P. Nevalainen, P. Pakonen, J. Pelto, M. Karttunen, S. Virtanen, V. Koivu, M. Pettersson, B. Sonerud, K. Kannus. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **17** (4), 1259 (2010).
- [7] A.N. Alias, Z.M. Zabidi, A.M. Ali, M.K. Harun. *Intern. J. Appl. Sci. Technol.*, **3** (5), 11 (2013).
- [8] U. Alkan, Y. Karabul, A. Bulgurcuoglu, M. Kilic, Z. Ozdemir, O. Icelli. *E-Polymers*, **17** (5), 417 (2017).
- [9] W. Gao, Y. Zheng, J. Shen, J. Guo. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (3), 1541 (2015).
- [10] S. Takahashi, Y. Imai, A. Kan, Y. Hotta, H. Ogawa. *J. Alloy Compd.*, **615**, 141 (2014).
- [11] J. Kim, D. Kim. *J. Thermoplast Compos. Mater.*, **28**, 1599 (2015).
- [12] D. Yu, W. Yao, D. Yuan, L. Mao, Y. Zhang, Z.W. Zhang. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **21**, 216 (2011).
- [13] H. Couderc, M. Fréchet, E. David. *Electrical Insulation Conf. (EIC)*, IEEE, 329 (2015).
- [14] А.М. Магеррамов, Р.Л. Мамедова, И.М. Исмаилов, Х.В. Багирбеков. *ЖТФ*, **87** (9), 1367 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52509.308-21
- [15] R.M. Radwan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 374 (2007).
- [16] S.K.F. Ahmed, M.W. Moon, C.H. Kim, Y. Jang, S. Han, J.Y. Choi, W.W. Park, K.R. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 081908 (2010).
- [17] A. Shakoora, T.Z. Rizvib, M. Saeeda. *Sci. Ser. A*, **54**, 401 (2012).
- [18] T.C. Mike Chung. *Green Sustain. Chem.*, **2**, 29 (2012).
- [19] H.R. Hiziroglu, I.E. Shkolnik. *Polymers*, **10** (9), 42 (2018).
- [20] Y. Hadjadj, R.A. Ghunem. *IEEE Conf. Electrical Insulation and Dielectric Phenomenon (CEIDP)*, 465 (2017).
- [21] M. Magda, I. Khalil, G.M. Nas, M. Naeem. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 5305 (2006).
- [22] T. Bezrodna, I. Chashechnikova, L. Dolgov, G. Puchkovska, Y.E. Shaydyuk, N. Lebovka, V. Moraru, J. Baran, H. Ratajczak. *Liquid Crystals*, **32** (8), 1005 (2005).
- [23] L. Shafei, P. Adhikari, W.Y. Ching. *Crystals*, **11**, 618 (2021). <https://doi.org/10.3390/cryst11060618>
- [24] Э.М. Годжаев, Ш.В. Алиева, В.В. Салимова. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*, **3**, 90 (2017). DOI: 10.18698/0236-3941-2017-3-90-101 [E.M. Godzhaev, Sh.V. Alieva, V.V. Salimova. *Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ. Mech. Eng.*, **3**, 90 (2017).]
- [25] Y.I. Ukhanov. *Optical Properties of Semiconductors* (Nauka Publ., M., 1977)
- [26] L. Ben Ammar, S. Fakhfakh. *Functional Compos. Structur.*, **2** (4), 045003 (2020). DOI:10.1088/2631-6331/abcc42