

**γ - ŞÜALANMA İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ P(VDF-TeFE)/Si
KOMPOZİTLƏRİNİN YÜK HALI****R.N. MEHDİYEVA, İ.M. NURUYEV, M.A. NURİYEV***AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu**AZ 1143, B. Vahabzadə 9, Bakı, Azərbaycan**e-mail: r.n.mehdiyeva@gmail.com*

Təqdim etdiyimiz işdə polyar polimerlərdən polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) ölçüləri 50 nm həddində olan nano-Si və ölçüləri 50mkm olan mikro-Si hissəcikləri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si əsaslı kompozitlərin yük halı tədqiq edilmiş, doldurucu miqdarının və ionlaşdırıcı radiasiyanın bu xassələrə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, nano- və mikro ölçülü Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin yük halı parametrlərində müşahidə olunan fərqlərin səbəbi nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərdə nanohissəciklər konsentrasiyasının və uyğun olaraq effektiv səthin daha yüksək olması, qamma şüalanmanın təsirindən sonra polimer matrisada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin təsirindən relaksorların mütəhərrikliliyinin dəyişməsidir.

Açar sözlər: polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE), nano- və mikro Si, termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD), fazalararası sərhəd, tikilmə və destruksiya prosesləri, qamma şüalanma

PACS: 61.80Ed; 72.80.Tm

GİRİŞ

Polimerlər əsasında alınmış kompozitlərdən elm və texnikanın müxtəlif sahələrində: nəqliyyatda, kosmik texnologiyalarda, elektrotexnikada, elektrik qurğularının izolyasiyasında, çeviricilər texnikasında aktiv element qismində, elektron cihazqayırma da geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Belə kompozitlərin alınmasında istifadə olunan doldurucular onların texnoloji xassələrinin və istismar göstəricilərinin yaxşılaşdırılması məqsədilə seçilir və istifadə olunur. Polimer əsaslı nano-kompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərin mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün kompozitin ayrı – ayrı komponentlərinin fiziki və kimyəvi strukturunun, səthlərinin aktivliyinin, elektrofiziki xassələrinin və fazalararası sərhəddin elektrik yük halının tədqiqinin böyük perspektivi vardır [1-3]. Doldurucularının ölçüləri nanometr həddində olan polimer-yarımqəcirici kompozitləri böyük maraq kəsb edir. Belə ki, elektroaktivliyə malik polyar polimerlə yaxşı fotokatalitik aktivliyə malik silisium (Si) kimi doldurucular əsasında yüksək kimyəvi və termik stabilliyə malik kompozitlərin tətbiqi, ilk növbədə onların elektrofiziki və fotoaktiv xassələrinə əsaslanan günəş çeviricilərində, foto- və opto-elektronikada və qaz sensorlarında [4], elektrotexnikada qeyri xətti element qismində istifadəsini nəzərdə tutur.

Tədqiqatlar göstərir ki, müxtəlif kənar təsirlərin köməyi ilə kompozit materialların bu və ya digər xassələrinin məqsədli idarə olunmasını, yəni modifikasiyasını əldə etmək olar. Aparılan elmi ədəbiyyat araşdırmaları müxtəlif növ polimerlərin və onlar əsasında kompozitlərin fizikası və kimyası istiqamətində geniş tədqiqatların aparılmasına baxmayaraq, ionlaşdırıcı radiasiyanın polimer əsaslı nanokompozitlərin radiasiya fizikasına və kimyasına, onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinə təsirinə çox az öyrənildiyini göstərmişdir.

Son illərin elmi nəşrlərinin analizi göstərir ki, yüksək xarakteristikalı elektroaktiv materialların yaradılması və onların elektrofiziki xassələrinin tədqiqi istiqamətində araşdırmalara maraq xeyli artmışdır. Bu

materialların elektroaktiv xassələri və elektrofiziki xassələri ilə onların yük halı arasında birmənalı əlaqə mövcuddur. Yəni, materialların elektroaktiv xassələri, onun səthində və həcmindəki tutma mərkəzlərində yığılmış yükdaşıyıcılar arasında qarşılıqlı münasibətlə müəyyən olunur [5-7]. Polimer kompozitlərdə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddin fərqli quruluşu və mexaniki destruksiya zamanı yaranan defektlər energetik cəhətdən dərin yükutma mərkəzləri rolunda çıxış edə bilər ki, bu da onların elektrofiziki xassələrinin dəyişməsi ilə nəticələnir. Oxşar məsələlərə [5, 6] ədəbiyyatında baxılmış və göstərilmişdir ki, matrisanın molekulyar vahidlərinin aktivliyinin artırılması fazalararası sərhəddə polyarizasiya proseslərinin güclənməsinə səbəb olur. Polimer kompozitləri tacşəkili boşalma üsulu ilə polyarlaşdırmaq və sonra alınmış termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları spektrini analiz etməklə onlarda yük tutma mərkəzlərinin parametrləri haqqında müəyyən fikir yürütmək mümkündür [8-9]. Məlumdur ki, polyar polimerlərin yük halı dipolların mütəhərrikliliyi və yük tutma mərkəzlərinin qadağan olunmuş zonada hansı səviyyələrdə lokallaşmasından, yəni materialın səthində və həcmində aktiv tələlərin konsentrasiyasından və energetik dərinliyindən asılıdır. Bu parametrlərin idarə olunması ilə eyni tərkibli polimer kompozitlər əsasında müxtəlif xarakterli materiallar əldə etmək olar.

Təqdim etdiyimiz işdə polyar polimerlərdən polivinilidenftoridin tetraftoretillenlə sopolimerinin P(VDF-TeFE) ölçüləri 50 nm həddində olan nano-Si və ölçüləri 50mkm olan mikro-Si hissəcikləri əsasında alınmış P(VDF-TeFE)/Si əsaslı kompozitlərinin yük halı tədqiq edilmiş, doldurucu miqdarının və ionlaşdırıcı radiasiyanın bu xassələrə təsiri öyrənilmişdir. Məqsədimiz P(VDF-TeFE)/Si kompozitləri kimi heterogen sistemlərdə yük halı ilə fazalararası hadisələrə qamma şüalanmanın təsirinə termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanları metodu ilə öyrənilməsi olmuşdur. İşdə polimerlə doldurucunun iki müxtəlif həcm nisbətində (həcmə görə 1% və 10%) alınmış P(VDF-TeFE)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrlə-

rində qamma şüalanmanın udulan doza gücündən asılı olaraq baş verən dəyişikliklərinin analizi verilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

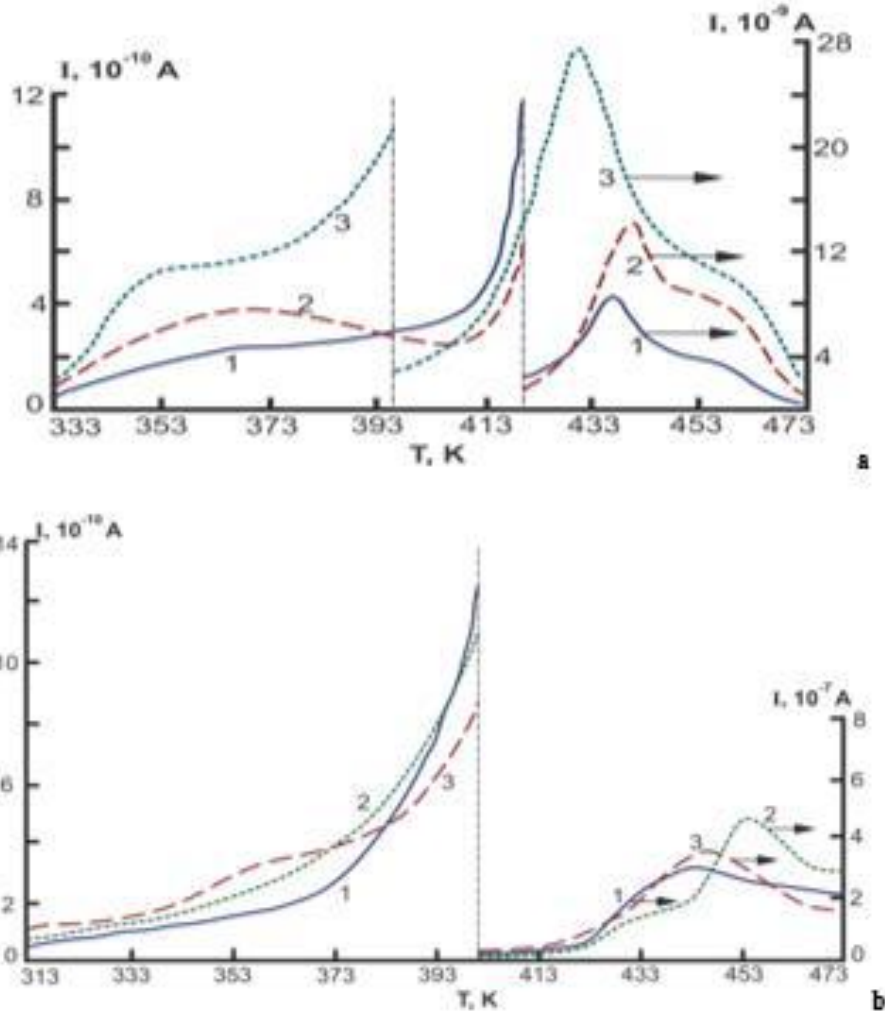
Kompozitlər, 1 və 10% həcm nisbətində, əvvəlcədən çəkilib qarışdırılmış komponentlərin matrisanın ərimə temperaturundan yüksək temperaturda termik presslənməsi yolu ilə alınmış. Nümunələr iki poliamid təbəqəsi arasında bərabər paylanmış komponentlər qarışığının $t=5$ dəqiqə ərzində, $P=10MPa$ təzyiq altında, $T=463K$ temperaturda termik presslənməsi yolu ilə alınmış və buzlu suda soyudulmuşdur. Kompozit nümunələrinin qalınlığı doldurucunun həcmi miqdarından asılı olaraq 100–120mkm intervalında dəyişir.

Nümunələr unipolyar taclı boşalmanın təsiri ilə iynə-müstəvi elektrod sistemində 6kV gərginlik tətbiq etməklə $t=5$ dəqiqə müddətində polyarizasiya olunur. Polyarlaşma zamanı elektrodlar arası məsafə $d=10mm$ olmuşdur. Polyarlaşmış nümunələrin yük halının qiymətləndirilməsi onların termostimulə edilmiş depolyarizasiya (TSD) cərəyanlarının müqayisəli analizinin köməyi ilə aparılıb. Kompozitlərin TSD üsulu ilə tədqiqi standart üsulla [8] aparılır. Bu zaman kompozit qızdırılan ölçmə yuvasında, U5-11 tipli elektrometrik

gücləndiricinin dövrəsinə qoşularaq qapanmış metal elektrodlar arasına yerləşdirilir. TSD cərəyanı spektrləri 293-273K intervalında, kompozitin temperaturunun $\beta=5K/dəq.$ sürəti ilə xətti artması rejimində geyd edilmişdir. Kompozit nümunələrinin qamma şüalanması AMEA RPI-nin Co^{60} izotopu əsasında işləyən MPX- γ -25M qurğusunda həyata keçirilmişdir.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Bildiyimiz kimi yük halının tədqiqi termoaktivləşmə cərəyanı spektrlərinə görə materialda dipolların elektron və ya ion tipli yükdaşıyıcıları tutma mərkəzlərinin aktivləşmə enerjisi E_a , tezlik faktoru ω və yükdaşıyıcıların konsentrasiyası n kimi parametrlərini, təyin etmək imkanı verir, Bundan başqa TSD cərəyanı spektrlərinin müqayisəli analizini aparmaqla polimer kompozitlərin həcmində kənar təsirlər nəticəsində yaranan yüklərin dəyişməsi kinetikasını da izləmək olar. Bu yanaşmanı əsas götürərək P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin TSD spektrlərini təhlil edək. Göründüyü kimi, P(VDF-TeFE)/1% nano-Si kompozitlərinin (şəkil 1,a)



Şəkil 1. Müxtəlif həcm nisbətində alınmış və qamma şüalarla modifikasiya olunmuş P(VDF-TeFe)/nano-Si kompozitlərinin TSD spektrləri: a- P(VDF-TeFe)/1% nano-Si; b- P(VDF-TeFe)/10% nano-Si: 1- ilkin; 2 -100 kQr; 3 - 300 kQr.

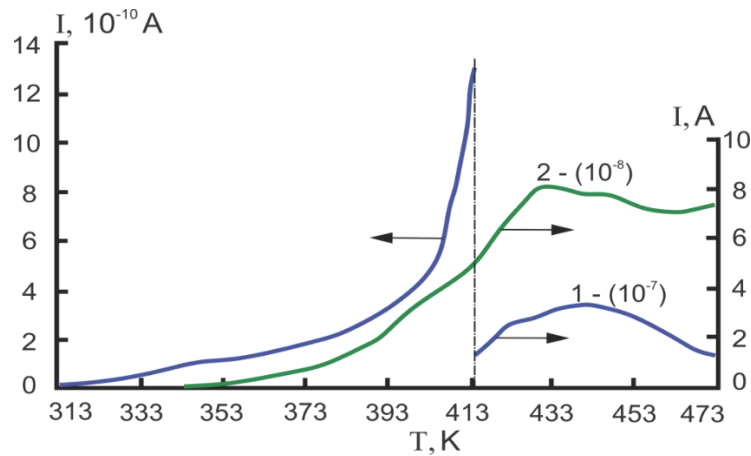
TSD spektrlərində 353-373K, 423-443K temperatur intervalında və ~463K ətrafında üç maksimum müşahidə olunur. Bu maksimumlardan nisbətən aşağı temperaturu başqa müəlliflərin də dediyi kimi, P(VDF-TeFe) matrisanın dipollarının termik relaksasiyasının hesabına yaranır [10,11]. Sonrakı maksimum (353-373K) və davamı kimi çiyin (~463K), fikrimizcə polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin relaksasiyasının, yəni, fazalararası sərhəddə baş verən Maksvell-Vaqner polyarizasiyasının nəticəsidir. Hər iki həcm nisbətində alınmış kompozitlərin spektrlərində yuxarıtemperaturlu maksimumların qamma şüalanmanın udulma dozəsindən asılılığına baxsaq görərik ki, 100 kQr doza almış kompozitdə matrisaya məxsus maksimum, ilkin nümunənin maksimumuna nəzərən əvvəlcə yüksək temperaturlara tərəf sürüşdüyü halda, doza 300kQr qədər qalxdıqda yenidən nisbətən aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişir. Bunun səbəbi, hesab edirik ki, 100kQr dozada polimer matrisanın makromolekulları arasında tikilmə proseslərinin artmasıdır. Hesab edirik ki, tikilməyə məruz qalmış makromolekulların mütəhərliklik öldə etməsi üçün daha çox enerjiyə ehtiyacı olur və nəticə olaraq biz maksimumun daha yuxarı temperaturlara tərəf sürüşdüyünü müşahidə edirik. Doza gücü 300kQr-ə qədər qalxdıqda güman ki, destruksiya proseslərinin artması makromolekulların sərbəstlik dərəcəsini artırır və maksimum da əks tərəfə, yəni aşağı temperaturlara tərəf yerini dəyişmiş olur.

Maksimumlara məxsus cərəyanın qiymətinin müqayisəli analizi də bunun belə olduğunu söyləməyə əsas verir. Müqayisəni ~463K ətrafındakı maksimuma (şəkil 1, a) məxsus parametrlərə görə aparsaq, doza artdıqca maksimumun yuxarı temperaturlara tərəf sürüşməsi ilə yanaşı, intensivliyin də artdığını müşahidə edirik ki, bu da doza artdıqca polimer matrisa ilə Si nanohissəcikləri arasında qarşılıqlı təsirin artdığından və fazalararası sərhəddə daha çox yük yığıldığından xəbər verir. Bundan başqa görürük ki, nanohissəciyin miqdarının 10%-ə qədər artması (şəkil 1, b) fazalararası effektiv səthin artması səbəbindən yığılan yükün də artması ilə nəti-

cələnib. Nanohissəciyin miqdarının 1% olduğu kompozitlərdə (şəkil 1, a) polimerin kristallik və amorf fazaları arasındakı fazalararası layda yığılan yüklərin miqdarı çox olduğu halda (423-453K intervalı) nanohissəciyin miqdarının 10% olduğu kompozitlərdə (şəkil 1, b) polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində yığılan yüklərin (433-458K intervalı) relaksasiyasının, yəni yüksəltmə qabiliyyətinin üstünlük təşkil etdiyini görürük. Spektrlərin bu hissəsində uyğun maksimumların yuxarı temperaturlara tərəf sürüşməsi həm də yük tutma mərkəzlərinə məxsus aktivləşmə enerjisinin artması, yəni, materialın qadağan olunmuş zonasında daha yüksək enerjili səviyyələrin konsentrasiyasının doza gücündən və doldurucunun miqdarından asılı olaraq artması kimi qiymətləndirilə bilər.

Doldurucunun ölçülərinin və ya effektiv səthinin yük halına təsiri P(VDF-TeFE)/10% nano-Si ilə P(VDF-TeFE)/10% mikro-Si kompozitlərinin TSD cərəyanları spektrinin müqayisəli analizi zamanı daha aydın görünür (şəkil 2). Göründüyü kimi, nanohissəciklərlə alınmış nümunənin TSD cərəyanı mikrohissəciklərlə alınmış kompozitin cərəyanından bir tərtib böyükdür. İki maksimumun, yəni kristallik və amorf fazalararası layda yığılan yüklərlə polimer-doldurucu fazalararası sərhəddinə yığılan yüklərin cəmindən ibarət olan yuxarıtemperaturlu geniş maksimumdan birincisi mikrohissəciklər halında böyük olduğu halda ikincisi nanohissəcik halında daha yüksək olur. Bunun səbəbi, hesab edirik ki, mikroölçülü halda hissəciklərin konsentrasiyasının və uyğun olaraq polimer-doldurucu effektiv səthinin kiçik olması, polimer matrisanın kristallik və amorf fazaları arasındakı sərhəddin effektiv səthinin isə yüksək olmasıdır ki, bu da birinci maksimumun nisbətən daha yüksək olması ilə nəticələnir.

Nanohissəciklə alınmış kompozit halında isə, hissəciklərin konsentrasiyasının və uyğun olaraq polimer-doldurucu fazalararası effektiv səthin böyük olması həm ümumi cərəyanın ($10^{-7}A$), həm də ikinci maksimumun birinciyə nisbətən yüksək olması ilə nəticələnir. Bu kompozitlərin yük halında müşahidə olunan bu münasibətlər həm də onların elektrofiziki xassələrinə dəki dəyişiklikləri müəyyənləşdirir.



Şəkil 2. P(VDF-TeFE)/10% nano-Si (1) və P(VDF-TeFE)/10% mikro-Si (2) kompozitlərinin TSD cərəyanları spektri.

NƏTİCƏ

Nano- və mikro ölçülü Si ilə alınmış P(VDF-TeFE)/Si kompozitlərinin yük halı parametrlərində müşahidə olunan fərqlərin səbəbi nano ölçülü Si ilə alınmış kompozitlərdə nanohissəciklər konsentrasiyasının

və uyğun olaraq polimer- doldurucu effektiv səthinin daha yüksək olması, qamma şüalanmanın təsirindən sonra polimer matrisada və fazalararası sərhəddə baş verən tikilmə və destruksiya proseslərinin təsirindən relaksorların mütəhərrikiyinin dəyişməsidir.

-
- | | |
|---|--|
| <p>[1] <i>V.A. Соцков</i>. ФТП, 2005, том 39, вып. 2, с. 269-275.</p> <p>[2] <i>В.Н. Пак, О.Ю. Соломатина</i>. Письмо в ЖТФ, 2004, том 30, вып.10, с.26-30.</p> <p>[3] <i>С.Е. Ганго, С.Г. Романов, В.Г. Соловьев, С.Д. Ханин</i>. Нанотехника, 2005, №2, с. 22-25.</p> <p>[4] <i>М.Б. Мурадов, Г.М. Эйвазова</i>. Электронная обработка материалов 2007, №6, стр.119-123.</p> <p>[5] <i>М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, Э.А. Керимов</i>. ФТТ., 2009, том 51, вып.6, с.1154 - 1160.</p> <p>[6] <i>А.М. Магеррамов, М.А. Нуриев, Ф.И. Ахмедов, Д.Ф. Рустамова, Х.А. Садыгов</i>. Физика и химия обработки материалов, 2013. №1, с.57-60.</p> <p>[7] <i>А.М. Магеррамов</i>. Структурное и радиационное модифицирование электретных и пьезо-</p> | <p>электрических свойств полимерных композитов. Баку: Изд. "ЭЛИМ", 2001, 327с.</p> <p>[8] <i>Г.А. Луцкейкин</i>. Полимерные электреты. Москва, Изд-во Химия.,1984г,184 с.</p> <p>[9] <i>Г. Сеслера</i>. Электреты: Пер. с англ., Г.Сеслера, Под ред. Г.Сеслера., М.: Мир,1983, 487с.</p> <p>[10] <i>И.А. Малышкина, Г.В. Маркин, В.В. Кочервинский</i>. Физика твердого тела., 2006, т.48, вып.6, с.1127-1129.;</p> <p>[11] <i>Т.А. Ревенюк</i>. Формирование и релаксация поляризации в диэлектрических плёнках на основе легированного полистирола., Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук., Одесса, 2015,227с.</p> |
|---|--|

Р.Н. Мехдиева, И.М. Нуруев, М.А. Нуриев

**ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОЗИТОВ П(ВДФ-ТеФЕ)/Si
МОДИФИЦИРОВАННОЙ γ - ОБЛУЧЕНИЕМ**

В представленной работе было исследовано зарядовое состояние композитов П(ВДФ-ТеФЕ)/Si на основе полярного сополимера поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТеФЕ) и кремниевым (Si) наполнителем с размером частиц 50нм и 50мкм, изучено влияние содержания наполнителя и ионизирующей радиации на эти свойства. Показано, что наблюдаемые разницы в параметрах зарядового состояния композитов П(ВДФ-ТеФЕ)/Si с нано- и микро частицами является повышенная концентрация и эффективная поверхность в композитах полученных с наночастицами и происходящие после гамма облучения процессы сшивки и деградации в полимерной матрице и межфазной границе который, приводит к изменению подвижности релаксоров.