

---

## ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

---

М.М. Кулиев

### ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОКЕРАМИКА МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
Ф. Агаев, 9, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан*

**Введение.** Электроактивные (электретные, пьезо- и пироэлектрические) свойства многофазных (двух и более) систем на основе полимеров и пьезокерамических наполнителей определяются, наряду с типом связности и природой наполнителя, также особенностями протекания в них электронно-ионных, поляризационных процессов в отдельных фазах и на границах их раздела [1, 2]. Также известно [2, 3], что кинетика формирования этих свойств существенно зависит от характера протекания релаксационных процессов этих материалов. Кроме того, на эффективность формирования электроактивных свойств полимерных композитов (ПК) также влияют и межфазные явления, образование объемных зарядов и т.п. [4, 5]. В частности, показано, что поляризационное состояние приводит к перезахвату стабилизированных на ловушках зарядов, в результате чего диэлектрические потери в электретных пленках ПЭ и ПП снижаются [2–5]. Вместе с тем роль структурных и неравновесных процессов в формировании электроактивных свойств композитов изучена недостаточно. Следует подчеркнуть, что особую актуальность приобретают радиационно-технологические вопросы, связанные как с получением радиоэлектретов, фотоэлектретов из ПК, так и при их радиационном и структурном модифицировании электроактивных свойств. Изучение релаксационных свойств ПК методом радиотермолюминесценции (РТЛ) позволит выявить некоторые особенности приобретения электроактивных свойств полимерных материалов [3–8], определить места локализации избыточных зарядов на ловушках разной природы. В работе [8] методом РТЛ изучено наличие температур структурных переходов в полимерных композитах на основе  $\text{BaTiO}_3$  и обнаружено смещение положений  $\beta$ -перехода полимерной матрицы в область низких температур с увеличением содержания пьезонаполнителя.

Кроме того, авторы [9] полагают, что в областях температур 4,2–500 К в твердых композитных материалах имеется наличие ряда характеристических температур. Представляются важной проверка и исследования эксплуатационных свойств электроактивных композиционных материалов при этих характеристических температурах. До сих пор нет единого мнения о молекулярном механизме формирования электроактивных свойств радиационно-модифицированных ПК. Метод РТЛ широко применяется при изучении совместимости компонентов и ряда других свойств ПК и их модификаций [7–10].

Цель работы – изучение методом РТЛ изменения температур структурных переходов, особенностей стабилизации зарядов в зависимости от дозы  $\gamma$ -облучения  $D$  и степени наполнения полимерных композитов.

**Экспериментальная часть.** Объектами исследований были композиции на основе полиэтилена высокой плотности марки 20806-024 (ПЭВП) с пьезокерамическим наполнителем ПКР-3М семейства цитроната-титаната-свинца (ЦТС). Образцы композитов в виде диска получали из гомогенной смеси порошков полимер-пьезокерамика с размером пьезочастиц от 63 до 100 мкм. Образцы, используемые для РТЛ анализа, помещались на дно нержавеющей чашки диаметром 8 мм, покрывались нержавеющей сеткой для выхода света. Перед облучением образцы в чашках вакуумировали в стеклянной ампуле до давления  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па и охлаждали до температуры 77 К

погружением в сосуд с жидким азотом. Время вакуумирования  $t$ , необходимое для удаления растворенных в образце газов, определяли в зависимости от толщины пленок по формуле

$$T = h^2/4K,$$

где  $h$  – толщина пленок,  $K$  – коэффициент диффузии воздуха в полимере  $\approx 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с [2].

Облучение проводилось  $\gamma$ -излучением <sup>60</sup>Со на установке РХ- $\gamma$ -30 при температуре 77 К, мощность дозы составляла  $3,3 \cdot 10^3$  Гр/ч.

РТЛ спектры, описанные в [6], снимались на приборе ТЛГ-69М, при скорости нагрева 12 град/мин в интервале температур от 77 до 300 К. Воспроизводимость положения максимума РТЛ, как правило, составляла 2–3 градуса. Свечение образца регистрируется в интервале 300–820 нм с помощью фотоэлектретного умножителя ФЭУ-51. Температура образца регистрировалась термопарой медь-константан.

Эффективную энергию активации  $E_a$ , соответствующую  $\gamma$ -процессу, определяли методом полуширины пиков РТЛ, отдельные значения  $E_a$  сопоставляли с результатами, полученными методом начальных скоростей. Расчеты были произведены по формуле

$$E_a = \frac{E_- + E_+}{2} \text{ где, } E_- = \frac{0,98kT_m T_+}{T_m - T_-}, \text{ а } E_+ = \frac{1,42T_m T}{T_+ - T_m}.$$

Здесь  $T_m$  – температура максимума интенсивности на кривой РТЛ;  $T$  и  $T_+$  – температуры низкотемпературной и высокотемпературной стороны максимума высвечивания в точке, где интенсивность равна половине максимальной;  $K$  – постоянная Больцмана.

**Результаты и их обсуждение.** На рис.1 приведены кривые РТЛ исходного ПЭВП (кривая 1) и композиты на его основе (кривые 2–5) после  $\gamma$ -облучения при 77 К и дозе  $3 \cdot 10^4$  Гр. Такая же картина наблюдается и при значениях поглощенной дозы  $0,5 \cdot 10^4$  и  $1,5 \cdot 10^4$  Гр. Как видно из рисунка, кривая РТЛ чистого ПЭВП в основном имеет два максимума свечения: низкотемпературный первый максимум при 169 К и относительно высокотемпературный второй пик при 239 К соответственно.

Наличие структурных переходов в ПК, регистрируемых по кривым РТЛ, связано с изменением молекулярной подвижности кинетических единиц в областях  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - переходов.

Кривая РТЛ представляет собой ряд пиков свечения, возникающего в результате рекомбинации зарядов, стабилизированных в процессе облучения при низких температурах. Интенсивность пиков свечения усиливается из-за увеличения скорости рекомбинации зарядов

( $J \sim \Psi \frac{dn}{dt}$ , где  $\Psi$  – доля электронов, вызывающих эмиссию света) в интервале релаксационного или

фазового перехода, и поэтому их температурное положение (пики РТЛ) тесно связано с фазово-агрегатным состоянием, наличием примесей и т.д., в частности с особенностями протекания релаксационных или фазовых переходов [6].

После модификации ПЭВП введением ПКР-3М на кривых РТЛ обнаруживаются следующие изменения: введение 5% ПКР-3М в ПЭВП увеличивает интенсивность свечения обоих пиков, сдвигает температуру их максимума  $T_m$  в сторону низких температур. Дальнейшее увеличение степени наполнения приводит к уменьшению интенсивности этих пиков, при 30% об. второй пик, соответствующий  $\beta$ -релаксационному процессу, почти исчезает. При этом значение  $T_m$  первого пика ПЭВП остается выше, чем  $T_m$  композитов.

По температурному положению пиков свечения их можно связать с  $\gamma$ - и  $\beta$ -переходами в ПЭВП [6, 9]. Обычно  $\gamma$ -переход обусловлен колебаниями нескольких атомов углерода основной цепи полимера или движением отдельных сегментов на поверхности полимерных кристаллов. Второй пик 239 К характеризует процесс расстеклования ПЭВП, и этот процесс именуется  $\beta$ -переходом. Между  $\gamma$ - и  $\beta$ -переходами на кривых РТЛ исследованных образцов наблюдается  $\gamma$ -пик (рис. 1) в виде плеча. Из рисунка следует, что введением наполнителя экстремальное изменение его интенсивности в зависимости от степени наполнения  $\Phi$  связано с изменениями молекулярной подвижности сегментов макромолекул. При значениях  $\Phi > 5\%$  об. ПКР-3М в ПЭВП подавляется (затрудняется)  $\beta$ -релаксационный процесс. Аналогичный эффект наблюдается также на зависимостях интенсивности  $\beta$ -пика от дозы  $\gamma$ -облучения для эпоксидных композиций [10].

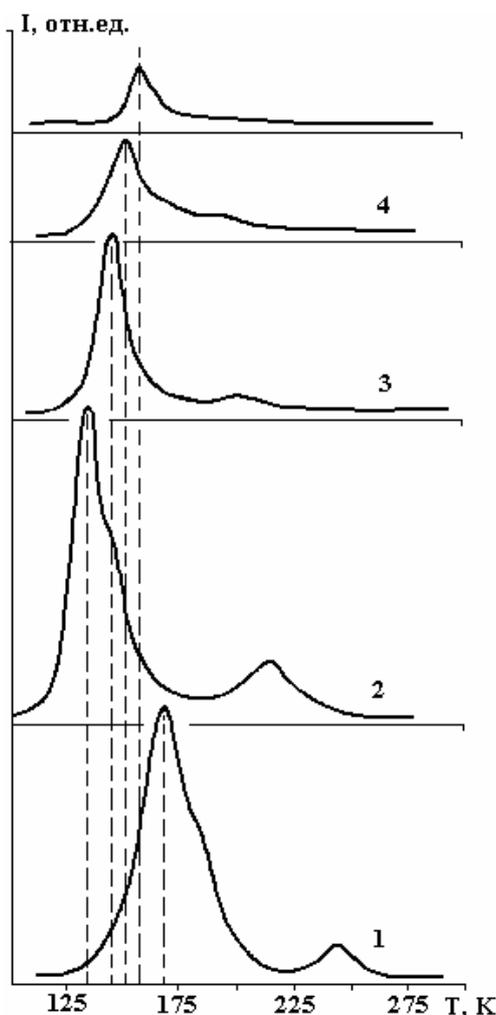


Рис. 1. Радиотермолюминесценция ПЭВП и его композитов: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5%об.ПКР-3М; 3 – ПЭВП+10%об.ПКР-3М; 4 – ПЭВП+20%об.ПКР-3М; 5 – ПЭВП+50%об.ПКР-3М. Поглощенная доза  $3 \cdot 10^4$  Гр

Увеличение интенсивности свечения при  $\Phi = 5\%$  об. ПКР-3М показывает, что структурные изменения, происходящие при этом в полимерной фазе, приводят к образованию новых центров (ловушек) для стабилизации зарядов. А уменьшение амплитуды максимума РТЛ композитов с увеличением объемного содержания можно объяснить уменьшением доли мелкомасштабной сегментальной подвижности. Температура максимума  $\beta$ -перехода смещается в сторону низких температур, что свидетельствует о том, что с введением наполнителя подавляется  $\beta$ -релаксационный процесс в ПЭВП. Эти выводы подтверждаются результатами, приведенными на рис.2.

Здесь приведены зависимости интенсивности  $\gamma$ - и  $\beta$ -максимумов от содержания пьезонаполнителя (кривые 1 и 2 соответственно), а также изменение температурного положения  $\beta$ -перехода (кривая 3). Видно, что при значениях  $\Phi \approx 3-6\%$  об. интенсивность свечения максимальна, и при этом  $T_\beta$  уменьшается в сторону низких температур. Эти изменения могут быть связаны со структурированием полимера. По-видимому, наполнители играют роль зародышей кристаллизации, наблюдаемых с ростом кристалличности ПЭВП.

На рис. 3 приведены зависимости  $T_m$  максимума  $\gamma$ -пика от поглощенной дозы для ПЭВП (кривая 1) и его композитов (кривые 2–4) с объемными содержаниями пьезофазы 5, 10 и 30% об. соответственно. Видно, что с увеличением поглощенной дозы  $D$  температура максимума  $\gamma$ -пика для ПЭВП растет от 150 до 169 К. Такое изменение для ПЭВП может быть связано с процессом сшивания функциональных групп под действием облучения, который затрудняет движение метиленовых групп ( $\text{CH}_2$ ) аморфной области. А для композитов ПЭВП наблюдается монотонное уменьшение значений  $T_m$ . Это может быть связано с неглубокими примесными центрами, обусловленными частицами наполнителя. Действительно, как видно из таблицы, эффективная

энергия активации низкотемпературного  $\gamma$ -процесса композитов с увеличением степени наполнения всегда остается меньше, чем у ПЭВП.

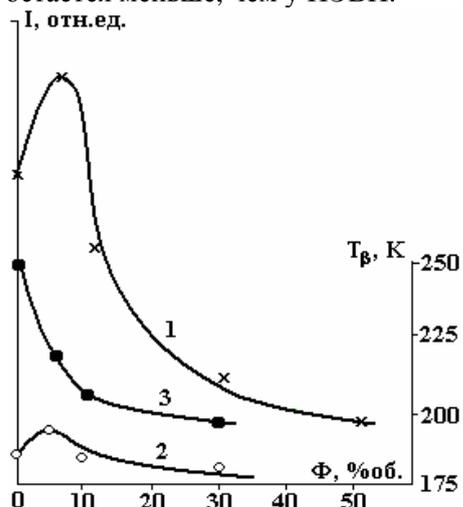


Рис. 2. Зависимости интенсивности  $\gamma$  - (1) и  $\beta$ - максимумов (2) и температурного положения (3)  $\beta$ -перехода от содержания наполнителя. Поглощенная доза  $3 \cdot 10^4$  Гр

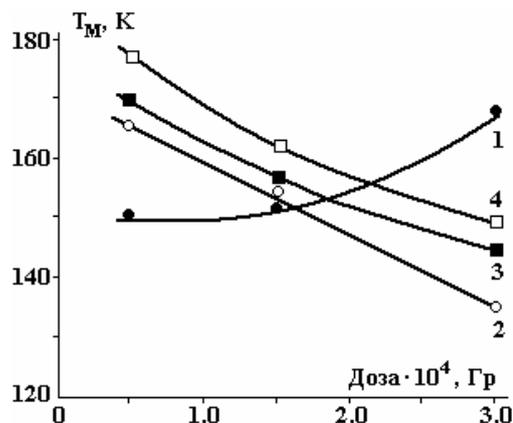


Рис. 3. Зависимости температуры максимума  $\gamma$ -перехода ПЭВП и его композитов от поглощенной дозы: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5%об.ПКР3-М; 3 – ПЭВП+10%об.ПКР-3М; 4 – ПЭВП+30%об.ПКР-3М

Большой практический интерес вызывает зависимость  $T_{\beta}$  – ( $\Phi$ ) (рис.2, кривая 3). Изменения  $T_{\beta}$ , то есть температуры стеклования полимера, с введением других наполнителей наблюдались и ранее [6, 10]. В данном случае понижение  $T_{\beta}$  ПЭВП при наполнении ПКР-3М может быть связано также с релаксацией внутренних напряжений, возникающих при кристаллизации полимера. Образцы с объемным содержанием наполнителя  $\Phi = 5\%$ об. (рис.2, кривая 1) характеризуются высоким выходом термовысвечивания, что свидетельствует об образовании множественных центров локализации избыточных зарядов при радиолизе. Это предположение может быть подтверждено данными по электретым свойствам таких композитов.

На рис. 4 приведены результаты по изменению поверхностной плотности электретных зарядов  $\sigma_s$  в зависимости от времени хранения  $t_{xp}$  короноэлектретов из композита состава 95:5%об. ПЭВП и ПКР-3М соответственно до (кривая 1) и после (кривая 2) предварительного  $\gamma$ -облучения  $D = 30$  кГр. Полярзация проведена действием униполярного коронного разряда (7 кВ, 5 мин). Видно, что предварительно  $\gamma$ -модифицированные образцы ПЭВП/ПКР-3М обладают более высокими электретыми зарядами и стабильностью. Эти данные согласуются с результатами работы [2], где было показано возрастание  $\sigma_s$  для системы ПЭВП/ЦТС-19 состава 90:10%об. Данные на рис.2 показывают, что, действительно, для наполненного ПЭВП радиационное модифицирование приводит к образованию новых центров стабилизации зарядов и вместе с тем подавляет  $\beta$ -релаксационные процессы в полимере. Эти утверждения подкрепляются данными по измерению дозных зависимостей интенсивности РТЛ как для индивидуальных, так и для смесовых композиций полимеров. Как известно, для чистых полимеров интенсивность РТЛ линейно возрастает до дозы 30-50 кГр, а затем наступает насыщение по заполнению ловушек. При дозах более 50 кГр интенсивность РТЛ начинает понижаться [7, 11].

Изменение значений  $E_a$  (эВ)  $\gamma$ -перехода в зависимости от поглощенной дозы для композитов ПЭВП +ПКР-3М

D, кГр	5	15	30
$\Phi$ , %об.			
0	0,196	0,247	0,289
5	0,113	0,170	0,153
10	0,125	0,180	0,190
30	0,145	0,195	0,213
50	0,163	0,215	0,241

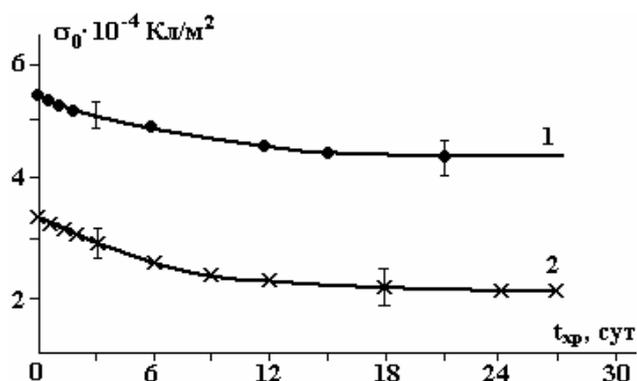


Рис. 4. Зависимости плотности электретных зарядов от времени хранения  $t_{xp}$  до (кривая 1) и после (кривая 2) предварительного  $\gamma$ -облучения

Таким образом, метод РТЛ позволяет обнаружить новые особенности стабилизации избыточных зарядов в полимерных композитах ПЭВП/ПКР-3М. Показана корреляция между изменениями интенсивностей максимумов РТЛ и электретных свойств композита в зависимости от степени наполнения и дозы  $\gamma$ -облучения, что приводит к  $\beta$ -релаксационному процессу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kuliev M.M., Niftiev S.N., Musaeva S.N., Faradzade I.A., Shakhtaktinsky M.G., Kurbanov M.A. On mechanism of the electrets effect in the polymers, dispersed by the particles of the piezoelectric materials // Fizika (Azerb.). 2000. Vol.6. No 4. P. 3–5.
2. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.
3. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Сафаров Н.Ю. Особенности радиотермолюминесценции в неоднородно поляризованных пьезокомпозитах // Труды V межд.конф. «Оптика, оптоэлектроника и технологии». Ульяновск, 2003. 135 с.
4. Шахтактинский М.Г., Садыхов Х.А., Магеррамов А.М. О роли межфазных явлений при формировании пьезосвойства полимерных композитов // Уч.записки АзГУ. 1994. № 2. С.165–170.
5. Магеррамов А.М., Даидамиров М.К. О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 2. С. 1–7.
6. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991. 128 с.
7. Кулиев М.М. Радиотермолюминесценция композитов полимер-пьезокерамика // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С.79–82.
8. Богатко В.В., Аулов В.А., Веневцев Ю.Н. Радиотермолюминесценция соединений SrTiO<sub>3</sub>, KtaO<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub> // Системы особых температурных точек в твердых телах / Под ред. Ю.Н.Веневцева. М., 1986. С. 90–94.
9. Аулов В.А., Леднев И.К. Связь максимумов РТЛ с релаксационными переходами в полимерах // Системы особых температурных точек в твердых телах / Под ред. Ю.Н.Веневцева. М., 1986. С. 82–87.
10. Аулов В.А., Кучкина И.О., Макаров С.В., Пантюхин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. Особенности радиотермолюминесценции в ректорных порошках сверхмолекулярного полиэтилена // Высокомолекулярные соединения. 2003, сер. 45, № 4, с. 588–596.
11. Партридж Р. Радиотермолюминесценция полимеров // Радиационная химия макромолекул. М.: Атомиздат, 1978, с. 176–204.

Поступила 04.06.07

## Summary

In this work the features of radiothermoluminescence (RTL), charge stabilization, change of temperature of structural  $\beta$ - and  $\gamma$ - transitions dependence on doze of  $\gamma$ -radiation and filling degree  $\Phi$  of composites based on high density polyethylene (HDPE) and piezoceramica fillers of type of PKR-3M are investigated. It is shown, that dependences of thermo luminescence intensities on filling degree J ( $\Phi$ ) are characterized with extremes at filler content up 5% vol. and dose of  $D = 20\text{--}30$  kGy. It is shown, that  $\gamma$ -radiation at determined doses leads to inhibition of  $\beta$ -relaxation process of HDPE in the composition, this may be connected with formation of new trapping centers of excess electrets charges.