

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ
КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР-ПЬЕЗОКЕРАМИКАA.M. МАГЕРРАМОВ, М.К. ДАШДАМИРОВ, И.М. ИСМАИЛОВ,
Т.С. МЕХТИЕВА, М.М. КУЛИЕВ, М.А. НУРИЕВ*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*
arifn50@rambler.ru

В работе исследованы особенности радиотермолюминесценции (РТЛ), стабилизации зарядов, изменение температур структурных α -, β -, γ -переходов в зависимости от дозы γ -облучения D и степени наполнения Φ композитов на основе полиэтилена (ПЭ) высокой плотности с пьезокерамическим наполнителем типа ПКР-3М. Показано, что зависимости интенсивности термовысвечивания от степени наполнения $J_{РТЛ(\Phi)}$ и дозы облучения $J_{РТЛ(D)}$ характеризуются экстремумами при содержании наполнителя до 5 об.% и дозах облучения $D=20-30$ кГр. Установлено, что ход зависимостей $J_{РТЛ(D)}$ не меняется с введением наполнителя и при предварительном электретировании, но наблюдается увеличение значений доз, при которых $J_{РТЛ}$ максимальна. Показано, что γ -облучение при определенных дозах приводит к торможению β -релаксационного процесса ПЭВП в составе композита, которое может быть связано с образованием новых центров захвата избыточных электронов.

Введение. Электроактивные (электретные, пьезо- и пьезоэлектрические) свойства многофазных (двух и более) систем на основе полимеров и пьезокерамических наполнителей определяются, наряду с типом связности, природой наполнителя, также и особенностями протекания в них электронно-ионных, поляризационных процессов в отдельных фазах и на границах раздела фаз [1-3]. Также известно [3-5], что кинетика формирования этих свойств существенно зависит от характера протекания релаксационных свойств этих материалов. Кроме того, на эффективность формирования электроактивных свойств полимерных композитов (ПК) также влияют и межфазные явления, образование объемных зарядов и т.п. [6,7]. В частности, ранее нами было показано, что поляризационное состояние приводит к перезахвату стабилизированных на ловушках зарядов, в результате чего диэлектрические потери в электретных плёнках ПЭ и ПП снижаются [3-7]. Вместе с тем, роль структурных и неравновесных процессов в формировании электроактивных свойств композитов изучена недостаточно. Следует подчеркнуть, что особую актуальность приобретают

радиационнотехнологические вопросы, связанные как с получением радиоэлектретов, фотоэлектретов из ПК, так и при их радиационном и структурном модифицировании электроактивных свойств. Можно ожидать, что изучение релаксационных свойств ПК методом радиотермолюминесценции (РТЛ) позволит выявить некоторые особенности приобретения электроактивных свойств полимерных материалов [5-9], определить места локализации избыточных зарядов на разных ловушках. В работе [10], методом РТЛ изучено наличие температур структурных переходов в соединениях BaTiO_3 , SrTiO_3 , обнаружено смещение положений β – перехода при отжиге в области низких температур.

Кроме того, авторы [11] полагают, что в областях температур 4.2–500К в твердых композитных материалах имеется в наличии ряд характеристических температур при значениях, кратных 12.5 К. Представляется важной проверка и исследование эксплуатационных свойств электроактивных ПК при этих характеристических температурах. Нет единого мнения о молекулярном механизме формирования электретных и пьезосвойств в радиационномодифицированных ПК. В ряде случаев [12] приводятся малообоснованные объяснения причины изменения низкотемпературных максимумов РТЛ пьезокомпозитов. Слабая интенсивность свечения в области β – перехода при 250К для ПЭВП (без наполнения) свидетельствует о том, что образцы содержали еще достаточное количество растворенных O_2 . Для хорошо очищенных от O_2 образцов ПЭВП положение β – максимума наблюдается при 222К, а по интенсивности превосходит низкотемпературный γ – максимум при 123К [3,13]. Хотелось бы еще отметить, что автор [12] ошибочно считает, что доза $3 \cdot 10^4$ Гр является оптимальной для ПЭВП с точки зрения образования сшитой структуры. Однако эффективной дозой γ – облучения для ПЭВП является (300–400) кГр, при которой происходит образование преимущественно сшитой структуры и многие физикомеханические [14], электрофизические [7] свойства полимера улучшаются. Таким образом, результаты работы [12] требуют дополнительных уточнений. Метод РТЛ находит широкое применение при изучении совместимости компонентов и ряда других свойств в ПК и их модификациях [8,11,15].

Целью данной работы является изучение методом РТЛ изменение температур структурных переходов, особенностей стабилизации зарядов в зависимости от дозы γ - облучения D и степени наполнения полимерных композитов.

Экспериментальная часть. Объектами исследований были композиции на основе полиэтилена высокой плотности марки 204-07К (ПЭВП) с пьезокерамическим наполнителем ПКР-3М семейства цирконата-титаната-свинца (ЦТС). Образцы композитов в виде диска получали из однородной смеси порошков полимер-пьезокерамика [3]. В качестве полимерной фазы был использован ПЭВП. Наполнителем являлась пьезокерамика ПКР-3М из семейства цирконата-титаната-свинца с размером частиц 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, запаивали ампулу и охлаждали до температуры 77К погружением в сосуд Дюара 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 плёнок, k – коэффициент диффузии воздуха в полимере $\approx 10^{-3} \text{ м}^2 / \text{с}$ [8]. В наших экспериментах значение t достигало до 1 ч.

Облучение проводилось γ – излучением Co^{60} на установке РХ- γ -30 при температуре 77К. Мощность дозы составляла $3,3 \cdot 10^3$ Гр/ч.

РТЛ спектры снимались на приборе ТЛГ-69М, описанном в [8], при скорости нагрева 12 град/мин в интервале температур от 77 до 300 К. Воспроизводимость положения максимумов РТЛ, как правило, составляла 2-3 градуса. Свечение образца регистрируется в интервале 300-820 нм с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-51. Температура образца регистрировалась термопарой медь-константан.

Эффективную энергию активации E_a , соответствующих γ – и β - процессов, определяли методом полуширины пиков РТЛ [12], отдельные значения E_a были сопоставлены с результатами, полученными методом начальных скоростей [13,14]. Расчеты были произведены по формуле:

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

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 , k – постоянная Больцмана. Полученные значения E_a приведены в таблице.

Таблица

Изменение значений E_a (эВ) и β – перехода в зависимости от дозы облучения D образцов композитов на основе ПЭВП с разными наполнителями ПКР-3М

$\Phi, \% \text{ об}$ \ / $D, \text{ кГр}$	0	5	15	30
0	0,18	0,20	0,21	0,22
5	0,21	0,23	0,24	0, 25
10	0,19	0,12	0,18	0,19
30	0,22	0,14	0,19	0,21

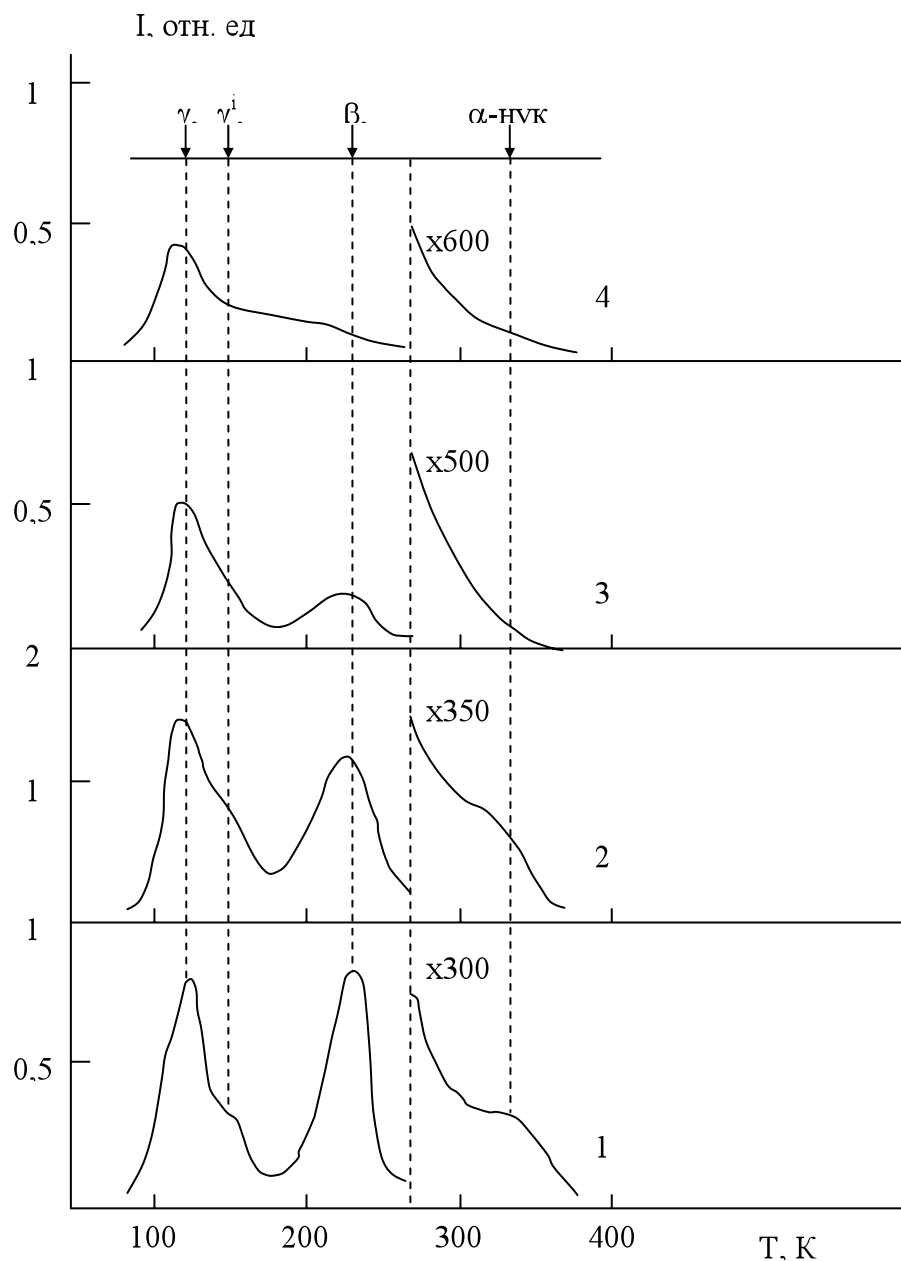


Рис 1. Кривые РТЛ образцов ПЭВП (1) и его композитов (2-4); 2 – ПЭВП+3% об. ПКР-3М, 3-ПЭВП+10% об. ПКР-3М, 4-ПЭВП+20% об. ПКР-3М. Образцы получены в режиме закалки из расплава. Доза облучения - $3 \cdot 10^4$ Гр при 77К.

Результаты и их обсуждение. На рис.1 приведены кривые РТЛ исходного ПЭВП (кривая 1) и композитов на его основе (кривые 2-4) после γ – облучения при 77К и дозе $3 \cdot 10^4$ Гр. Такая же картина наблюдается и при значениях поглощенной дозы $5 \cdot 10^3$ и $15 \cdot 10^3$ Гр. Как видно из рис.1 кривая РТЛ чистого ПЭВП, в основном, имеет два максимума свечения. Низкотемпературный первый максимум при 125К и относительно высокотемпературный – второй пик при 230 К соответственно. Кроме того, в области α – релаксации при 330-340 К наблюдается слабый пик, обусловленный началом движения достаточно протяженных участков цепи в кристаллах ПЭ, или же переориентацией складок на поверхностях пластин [3].

Наличие структурных переходов в ПК, регистрируемые по кривым РТЛ, связаны с изменениями молекулярной подвижности кинетических единиц в областях α -, β - и γ - 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 в интервале релаксационного или фазового переходов, и поэтому их температурное положение (пики РТЛ) тесно связано с фазово-агрегатным состоянием, разветвленности, наличием примесей и т.д., в частности с особенностями протекания релаксационных или фазовых переходов [5-8].

После модификации ПЭВП введением ПКР-3М на кривых РТЛ обнаруживаются следующие изменения: введение до 5 % ПКР-3М в ПЭВП наблюдается увеличение интенсивности свечения обоих пиков, сдвигается температура их максимума T_m в сторону низких температур на $3-5^0$. Дальнейшее увеличение степени наполнения приводит к уменьшению интенсивности этих пиков, причем более быстрое у второго пика, соответствующему β - релаксационному процессу. При этом значение T_m первого пика для ПЭВП остаётся выше, чем T_m композитов.

По температурному положению пиков свечения можно связать их с γ -, γ^1 -, β - и α - переходами в ПЭВП [3,8,11]. Обычно γ – переход обусловлен изгибными колебаниями нескольких атомов углерода основной цепи полимера или движением отдельных сегментов на поверхности полимерных кристаллов. Второй пик при 230 К характеризует процесс расстеклования ПЭВП и этот процесс именуется β - переходом. Между γ – и β – переходами в ПЭ на кривых РТЛ наблюдается γ^1 - пик, так называемый кислородный [13]. Для композитов ПЭВП /ПКР-3М этот пик проявляется в виде плеча при 150 К (рис.1, кривая 1,2). Кислородный пик существенно изменяет форму кривых РТЛ, особенно в области β – перехода, связанной с расстеклованием полимера. Из рис.1 следует, что с введением наполнителя экстремальное изменение его интенсивности в зависимости от степени наполнения Φ связано с изменениями молекулярной подвижности сегментов макромолекул. При значениях $\Phi \geq 5$ об. % ПКР-3М в ПЭВП подавляется (затрудняется) β – релаксационный процесс. Аналогичный эффект

наблюдается также на зависимостях интенсивности β – пика от дозы γ – облучения для эпоксидных композиций [9] и для смесей полимеров [15].

Увеличение интенсивности свечения при $\Phi = 5$ % об. ПКР-3М показывает, что структурные изменения, происходящие при этом и 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 β – перехода смещается в сторону низких температур, что свидетельствует о том, что с введением наполнителя подавляется β – релаксационный процесс в ПЭВП. Эти выводы подтверждаются результатами, приведенными на рис. 2.

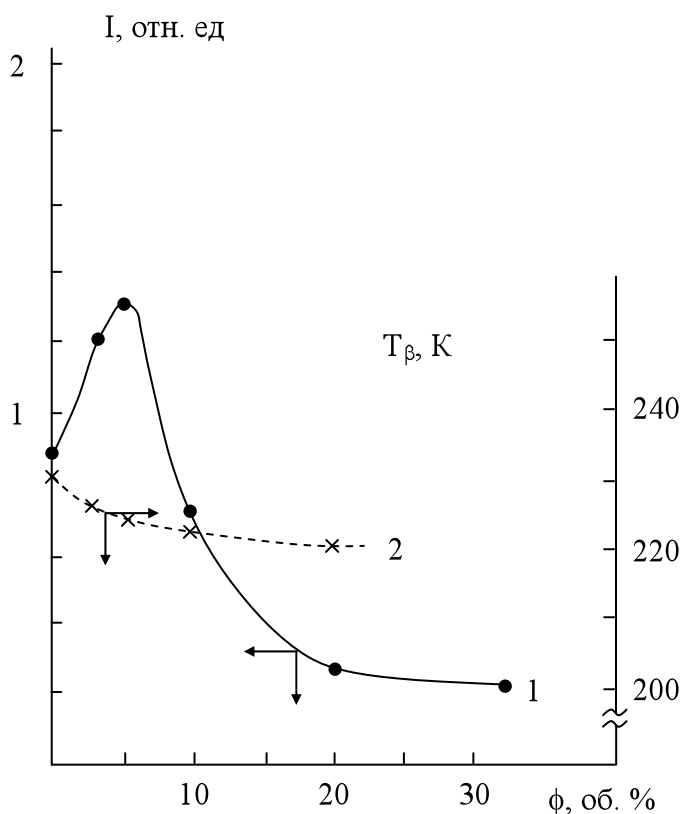


Рис. 2. Зависимости интенсивности (1) и температурного положения (2) β -перехода на кривой РТЛ от содержания наполнителя. Доза облучения 5кГр.

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности β – максимума от содержания пьезонаполнителя (кривая 1), а также изменение его температурного положения (кривая 2). Видно, что при значениях $\Phi \approx 3 \div 6$ об. % интенсивность свечения максимальна, и при этом T_β уменьшается в сторо-

ну низких температур на $5 - 7^{\circ}$. Эти изменения могут быть связаны со структурированием полимера. По-видимому, наполнители играют роли зародышей кристаллизации, наблюдаемые с ростом кристалличности ПЭВП.

Большой практический интерес вызывает зависимость T_{β} (Φ) (рис.2, кривая 2). Обычно изменения $T_{\beta} \Rightarrow T_c$, т.е. температура стеклования полимера с введением других наполнителей наблюдалась и ранее [8,9]. В данном случае понижение T_{β} ПЭВП при наполнении ПКР-3М может быть связано также с релаксацией внутренних напряжений, возникающих при кристаллизации полимера. Образцы с объемным содержанием наполнителя $\Phi = 5\%$ (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 электретным свойствам таких композитов.

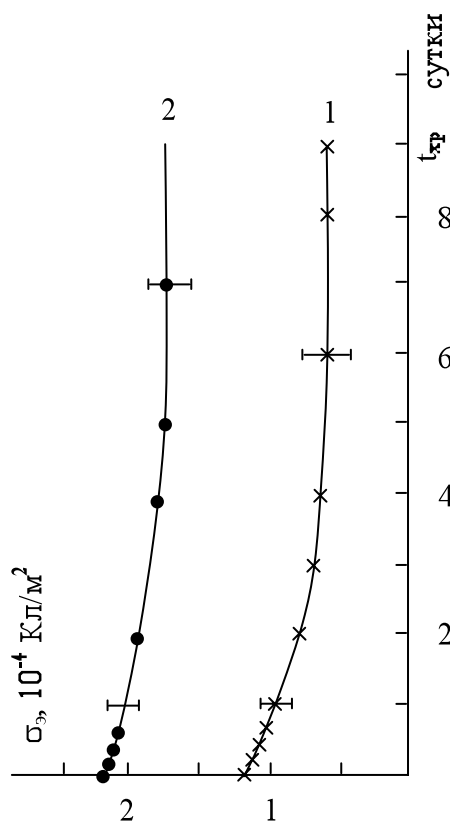


Рис. 3. Зависимости плотности электретных зарядов от времени хранения t_{xp} .

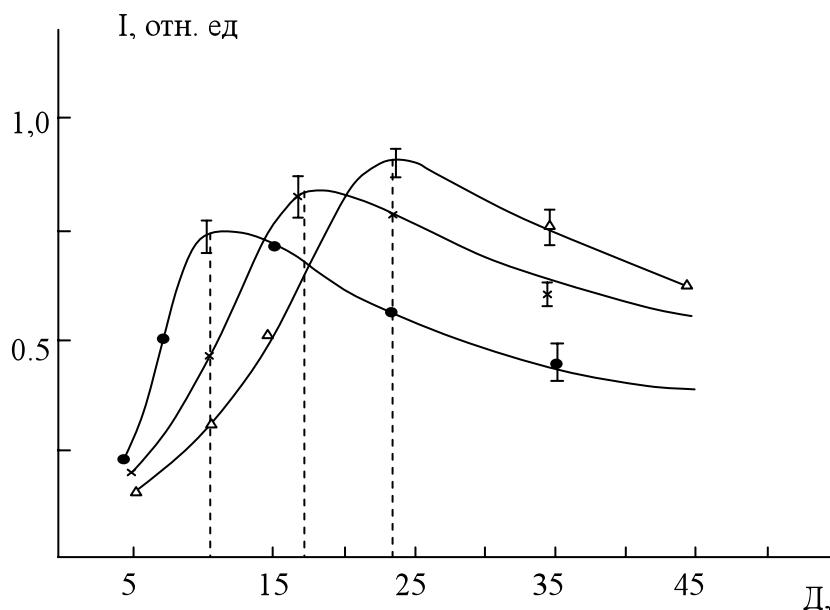


Рис. 4. Дозовая зависимость интенсивности γ -максимума на кривой РТЛ образцов ПЭ (1), ПЭ/ПКР-3М (95:5 об %) до (2) и после электретирувания (9кВ, 5 мин) (3).

На рис.3 приведены результаты по изменению поверхностной плотности электретных зарядов $\sigma_{\text{э}}$ в зависимости от времени хранения $t_{\text{хр}}$ коронозлектретов из композита состава 95 : 5 об. % ПЭВП и ПКР-3М соответственно до (кривая 1) и после предварительного γ – облучения $D = 300$ кГр (кривая 2). Поляризация проведена по методике [2] действием униполярного коронного разряда (9 кВ, 5 мин). Видно, что предварительно γ – модифицированные образцы ПЭВП/ ПКР-3М обладают более высокими электретными зарядами и их стабильностью. Эти данные согласуются с результатами работы [3], где было показано возрастание $\sigma_{\text{э}}$ для системы ПЭВП /ЦТС -19 состава 90:10 об. %. Данные на рис. 2 показывают, что по росту интенсивности высвечивания РТЛ, действительно, для наполненных ПЭВП, радиационное модифицирование приводит к образованию новых центров стабилизации зарядов и вместе с тем подавляет β – релаксационные процессы в полимере. Эти утверждения подкрепляются данными по измерению дозных зависимостей интенсивности РТЛ как для индивидуальных, так и для смесевых композиций полимеров. Как известно, для чистых полимеров интенсивность РТЛ линейно возрастает до дозы 10 -20 кГр, а затем наступает насыщение по заполнению ловушек. При дозах более 50 кГр интенсивность РТЛ начинает понижаться [8,15]. В случае наполненных композиций зависимость $J_{\text{РТЛ}}(D)$ приведена на рис 4. Видно, что ход зависимостей $J_{\text{РТЛ}}(D)$ не меняется с введением наполнителя (кривая 2) и при предварительном электретирувании (кривая 3),но наблюдается тенденция к увеличению значений доз, при которых интенсивность РТЛ

максимальна. Более интересным на рис. 4 является то, что для поляризованных композитных образцов максимальное высвечивание наблюдается при дозах 20-25 кГр (кривая 3), что может быть объяснено образованием дополнительных центров захвата (например: радикалов, диэлектрических полостей и т.п.) избыточных зарядов (электронов, дырок).

Следует отметить, что характер кривых на рис.4 согласуется с моделью, развиваемой Partridge [17], а также имеется некоторое сходство с экспериментальными данными, полученными Никольским по зависимостям интенсивности максимумов РТЛ от дозы для ПЭ и полиизобутилена [15]. Смещение максимумов в область высоких доз при наполнении ПЭВП может быть связано с образованием новых центров (ловушек) стабилизации зарядов. Действительно, эффективная энергия активации $E_a \beta$ – процесса, приведенная в таблице, показывает, что с увеличением степени наполнения имеет экстремальный характер с максимумом при $\Phi = 4 \div 6$ об. %.

Таким образом, метод РТЛ позволяет обнаружить новые особенности стабилизации избыточных зарядов в полимерных композитах ПЭ/ПКР-3М. Показана корреляция между изменениями интенсивностей максимумов РТЛ и электретных свойств композита в зависимости от степени наполнения и дозы γ – облучения приводит к торможению β – релаксационного процесса. Обнаруживается пострадиационный эффект смещения максимума интенсивности РТЛ в сторону высоких доз до 30 кГр при введении в ПЭВП пьезонаполнителя ПКР-3М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sessler G.M. Bernhard Gross and the evolution of modern elektret research // Brazilian Journal of Physics, 1999, v.29, N 2.p.220
2. Луцейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М. Химия 1990, с.143-159
3. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, Элм, 2001,-327с.
4. Курбанов М.А., Абасов С.А., Гусейнов Г.А., и др. О роли заряженных частиц и релаксационных явлений в процессе механического разрушения полимерных диэлектриков в сильном электрическом поле. / Высокое соед. 1983, т.25. N4.с.721-725.
5. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Сафаров Н.Ю. Особенности радиотермолюминесценции в неоднородно поляризованных полимерных композитах. / Труды V Межд. конф. « Оптика, оптоэлектроника и технологии », г. Ульяновск, 2003, с.135
6. Шахтактинский М.Г., Садыхов Х.А., Магеррамов А.М. и др. О роли межфазных явлений при формировании пьезосвойств полимерных композитов. / Уч. Записки Аз.ТУ, 1994, N 2. с.165-170
7. Магеррамов А.М., Дашдамиров М.К. О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов. / Химия высоких энергий, 2005, т.39, N3. с.182-186

8. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М. Химия, 1991,-128с.
9. Магеррамов А.М., Багиров М.А., Байрамов М.Н. и др. Радиотермолюминесценция модифицированных γ – излучением эпоксидных композиций. / Материалы 23-ей Межд. конф. и выставки «Композиционные материалы в промышленности» Ялта,2003,с.120-121
10. Богатко В.В., Аулов В.А., Веневцев Ю.Н. Радиотермолюминесценция соединений SrTiO_3 , KtaO_3 и BaTiO_3 . / В кн.; Системы особых температурных точек в твердых телах. Под ред. Ю. Веневцева. М. Наука,1986, с.90-94
11. Аулов В.А., Леднев И.К. Связь максимумов РТЛ с релаксационными переходами в полимерах. В кн., Системы особых температурных точек в твердых телах. Под ред. Ю.Н.Веневцева. М., Наука,1986, с.82-87
12. Кулиев М.М. Радиотермолюминесценция композитов полимер-пьезокерамика. // Электронная обработка материалов, 2005, №6, с.79-82.
13. Филиппов В.В. Развитие метода РТЛ для изучения структурных особенностей и кинетики окисления полимерных материалов. Автореф. дисс. кан. физ. мат.наук. М., МФТИ,1984.,25с.
14. Сирота А.Г. Радиационно-химические превращения аморфно-кристаллических полимеров. // Композиционные полимерные материалы, Киев, 1987, вып. 35, с.26-30
15. Nikolskij V.G. The Application of RTL method of the Analysis of Polymers and polymer composites.//Pure & Appl, 1982,v.54, N2, p. 493-506
16. Аулов В.А., Кучкина И.О., Макаров С.В. и др. Особенности РТЛ в реакторных порошках сверхмолекулярного полиэтилена // Высоком. соедин. 2003, сер. А., т.45, N4, с.588-596
17. Партридж Р. Термолюминесценция полимеров. В кн.: Радиационная химия макромолекул. М. Атомиздат, 1978, под ред. Доула перевод с англ. под ред. Э.Финкеля.с.176-204.

POLIMER-PYEZOKERAMIKA ELEKTROAKTIV KOMPOZITLƏRİN RADIOTERMOLYUMINESSENSIYASI

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, M.K.DAŞDƏMİROV, İ.M.İSMAYILOV,
T.S.MƏHDİYEVA, M.M.QULİYEV, M.A.NURİYEV**

XÜLASƏ

İşdə polietilen və pyezodolduruğu sistemdən ibarət materiallarda radiotermolyuminessensiya hadisəsi tədqiq olunmuş, γ -şüalanma zamanı yaranan əlavə yükdaşıyıcıların müxtəlif təbəqələrdə stabilləşmə prosesinə daxili polyarlaşma prosesinin təsiri, polimerdə baş verə biləcək quruluş dəyişmələri, γ -şüalanmanın dozasından və doldurucunun miqdarından asılılığı tədqiq olunmuşdur.

RADIOTHERMOLUMINESCENCE OF ELECTROACTIVE COMPOSITES OF POLYMER-PIEZOCERAMICS

A.M.MAGERRAMOV, M.K.DASHDAMIROV, I.M.ISMAILOV,
T.S.MEHDIEVA, M.M.KULIEV, M.A.NURIEV

SUMMARY

In this work the features of radiothermoluminescence (RTL), charge stabilization, change of temperature of structural α -, β -, γ - transitions dependence on dose of γ -radiation and filling degree Φ of composites based on polyethylene high density (PEHD) and piezoceramics fillers of type of PKR-3M are investigated. It is shown, that dependences of thermoluminescence intensities on filling degree $j_{RTL}(\Phi)$ are characterized with extremes at filler content up to 5% vol. and radiation dose of $D=20-30$ kGy. It is established, that variation of $j_{RTL}(D)$ is stable with introduction of filler and at preliminary polarization. At this the value of dose, at which j_{RTL} is maximum, increases. It is shown, that γ -radiation at determined doses leads to inhibition of β -relaxation process of PEHD in the composition, this may be connected with formation of new trapping centers of excess electret charges.