

PACS: 61.80.Ed; 72.80Tm; 72.22Ej

QAMMA ŞÜALANMA İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ POLİETİLEN/CdS NANOKOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ

A.M.MƏHƏRRƏMOV, A.A.ŞÜKÜROVA, M.A.NURİYEV

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143, Bakı, B.Vahabzadə, 9
musa_nuriev@mail.ru

Daxil olub: 21.05.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: Aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE), kadmium sulfid (CdS), nanokompozit, γ -şüalanma

REFERAT

Təqdim edilən işdə orientasiya olunmuş aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) və onun əsasında formalaşdırılaraq alınmış ASPE/CdS nanokompozitləri tədqiq edilmişdir. ASPE/CdS nanokompozitlərinin γ -şüalanmadan əvvəl və sonra dielektrik nüfuzluğunun ϵ , dielektrik itki bucağı tangensinin $\text{tg}\delta$ və xüsusi müqavimətin ρ temperatur asılılıqları ölçülmüş və onların müqayisəli analizi aparılmışdır.

Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, şüalanmış ASPE/CdS nanokompozitlərində elektrofiziki parametrlərin dəyişməsi tikilmə və destruksiya prosesləri sürətlərinin nisbətindən və radiasiyanın təsirindən sonra həcmdə polimer matrisa ilə CdS nanohissəcikləri arasında adqeziv qarşılıqlı təsirin xarakterindən asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, 50kQr dozada şüalandırılmış ASPE/CdS kompozitləri daha yüksək termik stabilliyə və dielektrik xassələrinə malikdir.

GİRİŞ

Son zamanlar müxtəlif təyinatlı nanomateriallərin alınmasına və tədqiqinə maraq xeyli artmışdır. Polimer matrisalı nanokompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsirlərin, kompozitin ayrı-ayrı komponentlərinin strukturunun, səthlərinin aktivliyinin, elektrofiziki, o cümlədən dielektrik parametrlərinin (ϵ , $\text{tg}\delta$) temperatur və tezlik asılılıqlarının tədqiqinin geniş praktiki əhəmiyyəti vardır [1-5]. Bu aspektdən yanaşdıqı genişzolaqlı yarımkəçirici olan CdS bir doldurucu kimi yaxşı fotokatalitik aktivliyə, yüksək kimyəvi və termik stabilliyə malik kompozitlərin alınmasında istifadə oluna bilər [6-10]. Polimer-yarımkəçirici kompozitlərinin tətbiqi ilk növbədə onların fotokatalitik xassələrinə əsaslanan foto- və optik çeviricilərdə, ultrabənövşəyi filtrlərdə və qaz sensorlarında istifadəsini nəzərdə tutur [11-14].

Polimer matrisada müxtəlif təyinatlı nano-dispers doldurucular formalaşdırmaqla onların elektrofiziki və elektroaktiv xassələrinin idarə

olunması məsələsi müxtəlif xarakteristikalı materialların alınması, ümumiyyətlə materialşünaslıq sahəsində geniş imkanlar açır. Ona görə də müxtəlif tərkibli nanokompozit materialların alınması, onların elektrofiziki xassələrinin kənar təsir vasitəsi ilə modifikasiya proseslərinin tədqiqi bugün də aktual olaraq qalır [14-16]. Elektrofiziki xassələr dedikdə materialın elektrik keçiriciliyi, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itkilərinin bucaq əmsalı kimi xarakteristikaları nəzərdə tutulur.

Dünyada polimerlərin radiasion üsullarla modifikasiyasının həyata keçirilməsi çox geniş tətbiq olunur. Polimer və kompozitlərin elektrofiziki xassələrinə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirinin öyrənilməsi, onlarda radiasiyanın təsirindən sonra baş verə biləcək hadisələrin proqnozlaşdırılmasına da imkan verir [14,17-20]. Buna görə də, polimerlərdə və onlar əsasında alınan kompozitlərdə ionlaşdırıcı radiasiyanın təsiri zamanı baş verən proseslərin araşdırılması vacib məsələlərdəndir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Nanokompozitlərin alınması üçün böyük maraq kəsb edən metodlardan biri əvvəlcədən hazırlanmış məsaməli struktura malik polimer matrisanın məsamələrində yarımkeçirici hissəciklərin formalaşdırılmasıdır [21,22]. Təqdim olunan işdə kürəkşəkilli kəsilmiş polimer təbəqələrdə nanoməsaməli struktur onların adsorbsion aktiv maye (AAM) mühitində biristiqamətli orientasiyalı dartılması üsulu ilə alınmışdır. AAM qismində izopropanol spirtinin suda 30% məhlulundan istifadə olunmuş, orientasiya müxtəlif zaman müddətində, sabit $P=7,5\text{MPa}$ dartma qüvvəsinin təsiri altında aparılmışdır.

Tədqiqat obyektini olan nanokompozitlər $h\sim 50\text{mkm}$ qalınlıqlı aşağı sıxlıqlı polietilen (ASPE) əsasında alınmış nanoməsaməli struktura malik təbəqələr əsasında formalaşdırılmışdır. Matrisanın məsamələrində nanohissəciklərin formalaşdırılması zamanı nisbi uzanma 300K temperaturda polimer təbəqənin ilkin uzunluğunun $\sim 90-110\%$ -i qədər olmuşdur [22].

Orientasiya üsulu ilə alınmış məsamələrdə kimyəvi sorbsiyası üsulu ilə təyinatından asılı olaraq müxtəlif birləşmələr formalaşdırmaq olar. Bu üsulla hissəciklərin formalaşması zamanı polimerin məsamələrində ardıcıl olaraq sorbsiya olunmuş anion və kationlar arasında gedən reaksiya səbəbindən uyğun birləşmənin nanohissəcikləri formalaşır. ASPE matrisada CdS nanohissəciklərinin formalaşdırılması zamanı $0,1\text{mol/l}$ qatılıqlı Na_2S duzunun və $0,05\text{mol/l}$ qatılıqlı CdCl_2 duzunun məhlulundan istifadə olunmuşdur. Anion və kationların bir dəfə sorbsiya prosesini tsikl adlandırsaq, onda tsikllərin sayını (n) və davam etmə müddətini (t) dəyişməklə polimer matrisada formalaşdırılan nanohissəciklərin miqdarını və ölçülərini idarə etmək olar. Polimer matrisada hissəciklərin formalaşmasına nəzarət hər tsikldən sonra təbəqənin rənginin dəyişməsinə görə aparılmışdır.

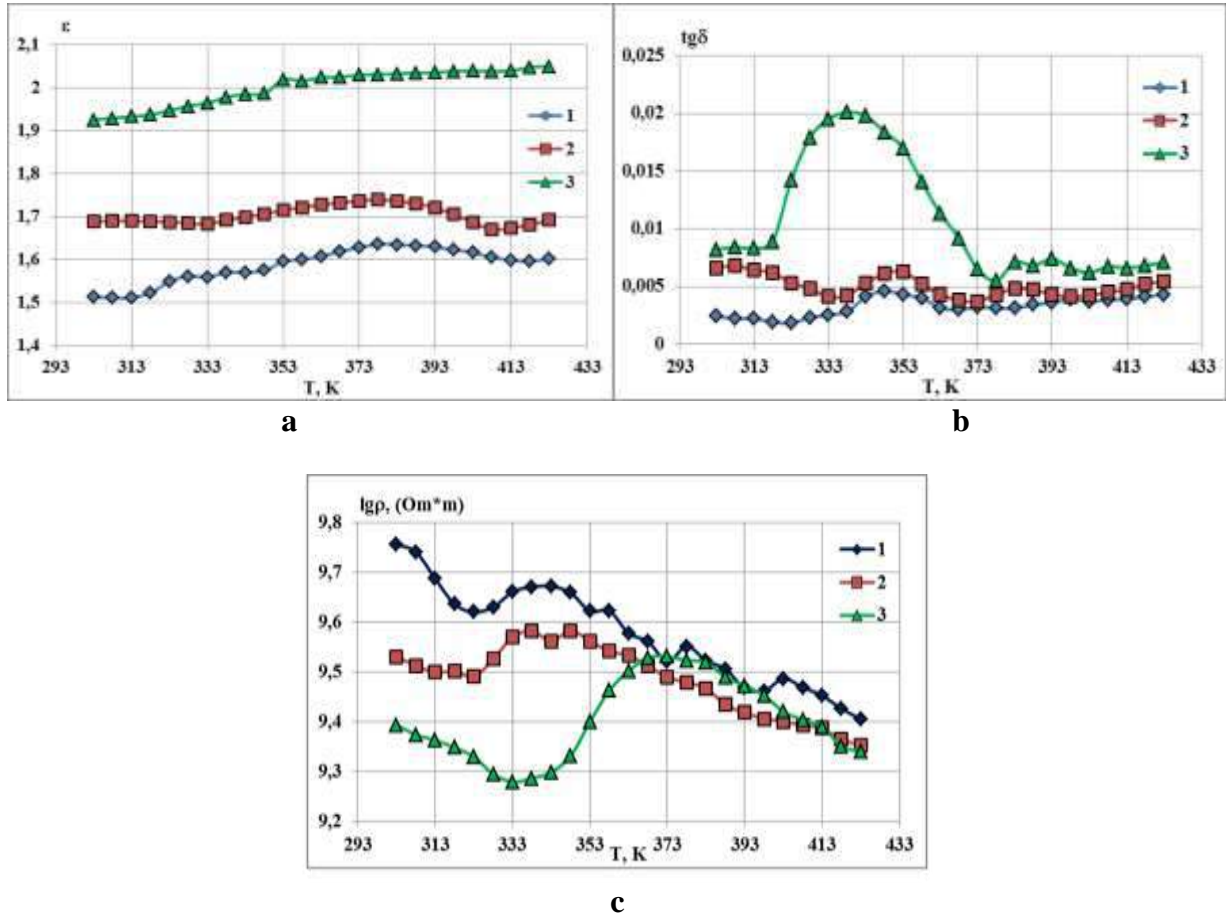
AAM-də deformasiya olunmuş nümunələr və onların əsasında alınmış nanokompozitlər destillə olunmuş suda bir neçə dəfə yuyulduqdan sonra quruducu şkafta $30-40^\circ\text{C}$ temperaturda 1 saat müddətində qurudulmuşdur. Təqdim etdiyimiz işdə orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında 3 və 6 tsikldə formalaşdırılaraq alınmış ASPE/CdS

nanokompozitləri tədqiq edilmişdir. ASPE/CdS nanokompozitlərinin γ -şüalanmadan əvvəl və sonra dielektrik nüfuzluğunun ϵ , dielektrik itki bucağı tangensinin $\text{tg}\delta$ və xüsusi müqavimətinin ρ temperatur asılılıqları ölçülmüş və onların müqayisəli analizi aparılmışdır.

Ölçmələr müstəvi paralel, yayla sıxılmış elektrodlar arasında yerləşdirilmiş nümunələrdə aparılmışdır və təkrar, ikinci ölçmənin nəticələri təqdim edilmişdir. ϵ , $\text{tg}\delta$ və ρ_v kəmiyyətlərinin qiymətləri dəyişən elektrik sahəsində E7-20 immittans ölçənə, $2,5\text{K/dəq}$ qızma sürəti ilə, $293-433\text{K}$ temperatur intervalında ölçülmüşdür. Nümunələrin şüalandırılması Co^{60} izotopu əsasında işləyən MRX- γ -25M markalı qurğuda aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Aşağıda orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında 3 və 6 tsikldə formalaşdırılmış ASPE/CdS nanokompozitlərinin $\epsilon=f(T)$, $\text{tg}\delta=f(T)$ və $\rho=f(T)$ asılılıqları verilmişdir (Şəkil 1). $\epsilon=f(T)$ asılılığından (Şəkil 1,a) görünür ki, dielektrik nüfuzluğunun qiyməti gözlənilmədiyi kimi, tərkibdə doldurucunun miqdarı artdıqca artır. $\epsilon=f(T)$ asılılığında müşahidə olunan cüzi artım güman ki, temperaturun təsirdən makromolekulların yürekliyünün artması ilə əlaqəli olub, doldurucunun miqdarından da asılıdır. Məlumdur ki, dielektrik nüfuzluğunun qiyməti ASPE üçün $\sim 2,1-2,3$ ətrafında dəyişir. Lakin orientasiyalı dartılma ASPE matrisanın həcmində məsaməli struktur formalaşmasına gətirir, nəticədə ϵ kəmiyyətinin ədədi qiyməti azalır və ölçmə aparılan temperatur intervalında $\sim 1,5-1,6$ arasında dəyişir. Bu qiymət fiziki üsulla formalaşdırılan məsaməli polietilen üçün ϵ kəmiyyətinin ədədi qiymətinə çox yaxındır [23]. Tsikllərin sayı artdıqca nanokompozitlərdə ϵ kəmiyyətinin ədədi qiyməti $\sim 1,9$ qiymətinə qədər artır. Hesab edirik ki, buna səbəb bir tərəfdən CdS nanohissəciklərinin konsentrasiyasının artması, digər tərəfdən CdS üçün dielektrik nüfuzluğunun yüksək qiymətə ($\epsilon_{\text{CdS}}\sim 9$) malik olmasıdır. $\text{tg}\delta=f(T)$ asılılığından (Şəkil 1,b) görüldüyü kimi, öyrənilən temperatur intervalında polimerə məxsus əyriddə bir maksimum (1 əyrisi), kompozit halında isə biri çiyin olmaqla iki maksimum (2 və 3 əyrisi) müşahidə olunur.



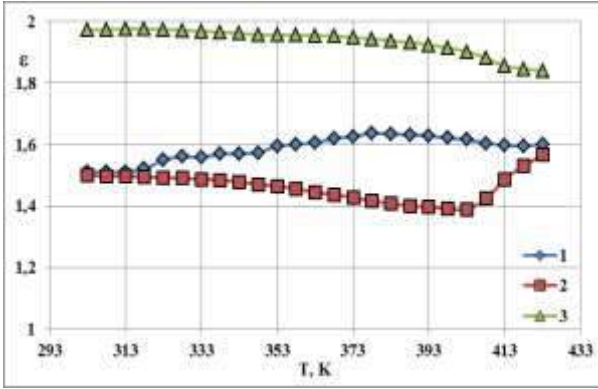
Şəkil 1

Orientasiya olunmuş ASPE və ASPE/CdS nanokompozitlərinin $\epsilon=f(T)$ (a), $tg\delta=f(T)$ (b) və $lg\rho=f(T)$ (c) asılılıqları:
1-ASPE; 2-3tsiklCdS; 3-6tsiklCdS

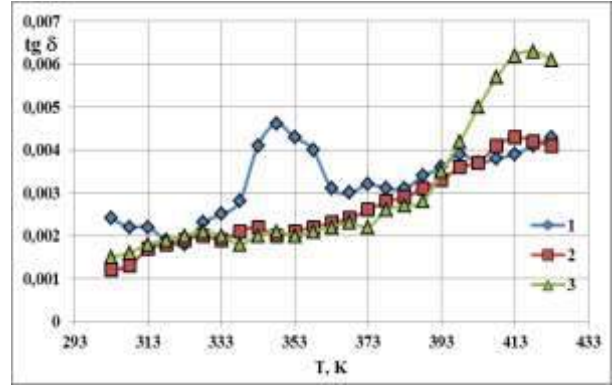
Dəyişən elektrik sahəsində aparılan ölçmələr zamanı nümunələrin $lg\rho=f(T)$ temperatur asılılığında (Şəkil 1, c), aşağı temperaturlar oblastında güman ki, çox az miqdarda su molekullarının rəlaksasiyası ilə əlaqəli minimum müşahidə edirik. Bu minimumun parametrləri ASPE/3tsiklCdS kompozitində təmiz ASPE ilə müqayisədə ancaq müqavimətin qiymətinə görə fərqlənir. ASPE/6tsiklCdS kompozitində isə çox fərqli, yəni daha dərin və geniş temperatur intervalına malik minimum müşahidə edirik. Hesab edirik ki, bunun səbəbi 6 tsikldə formalaşdırılmış nümunələrdə səth və səthə yaxın oblastda formalaşmış CdS nanohissəcikləri konsentrasiyasının yüksək olması və onların H-OH qrupları ilə qarşılıqlı təsir enerjisinin daha geniş diapazonu əhatə etməsi ilə əlaqədardır. Digər tərəfdən, formalaşma tsikli artdıqca məsələlərdə yaranan nanohissəciklərin konsentrasiyası artır, sorbsiya kanallarının ölçüləri isə kiçilir, nəti-

cədə həm sorbsiya, həm də desorbsiya prosesləri çətinləşir və prosesin baş verməsi üçün daha yüksək enerjiyə ehtiyac duyulur.

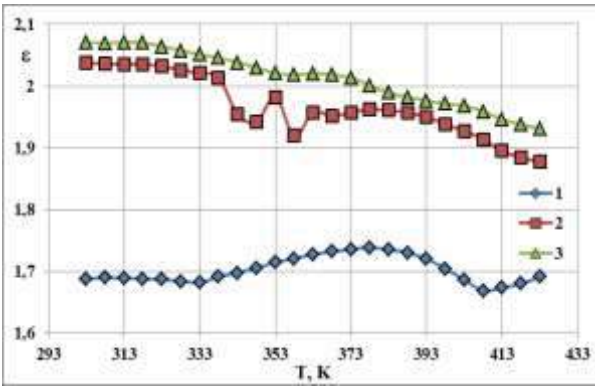
Bu alınmış strukturların elektrofiziki xassələrinə qamma şüalanmanın təsirinin araşdırılması kompozitlərin elektrofiziki xassələrinin modifikasiya edilməsi baxımından maraqlı kəsb edən mövzulardan biridir. Bu məqsədlə müxtəlif dozalarda γ -şüalanma ilə işlənmiş orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında formalaşdırılmış ASPE/CdS nanokompozitlərinin elektrofiziki xassələri - dielektrik xarakteristikaları və xüsusi müqavimətinin temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. $\epsilon=f(T)$ asılılıqlarından görüldüyü kimi orientasiya olunmuş ASPE və onun əsasında formalaşdırılmış ASPE/CdS nanokompozitlərinə γ -şüalanmanın təsiri, ölçmə aparılan temperatur intervalında dielektrik nüfuzluğu qiymətinin nisbi artmasına səbəb olur (Şəkil 2).



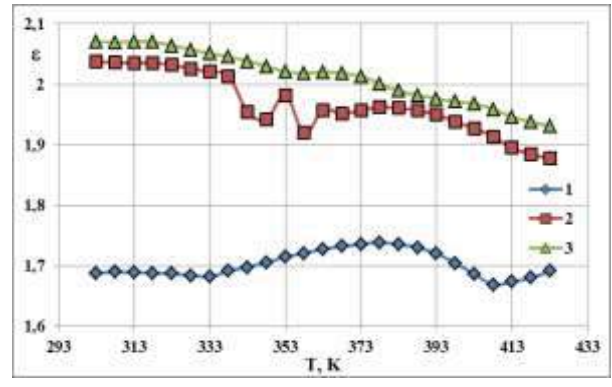
a



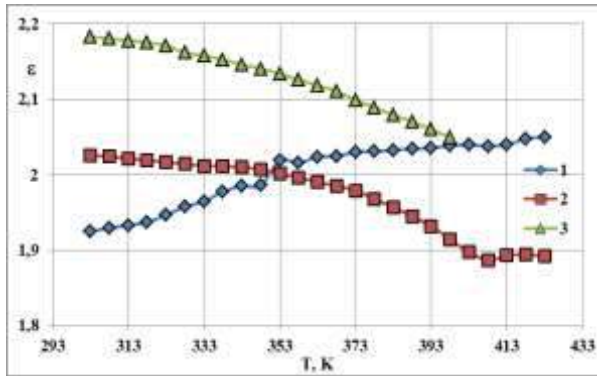
b



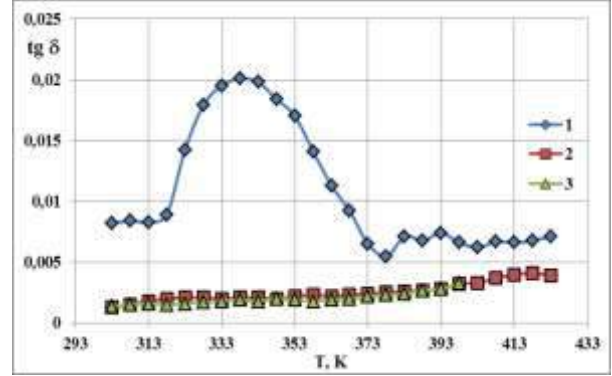
c



d



e



f

Şəkil 2.

Oriyentasiya olunmuş ASPE (a,b) ASPE/3tsiklCdS (c,d) və ASPE/6tsiklCdS (e,f) nanokompozitlərinin $\varepsilon=f(T)$ (a,c,e) və $tg\delta=f(T)$ (b,d,f) asılılıqları: 1-ilkin; 2-50kQr; 3-100kQr

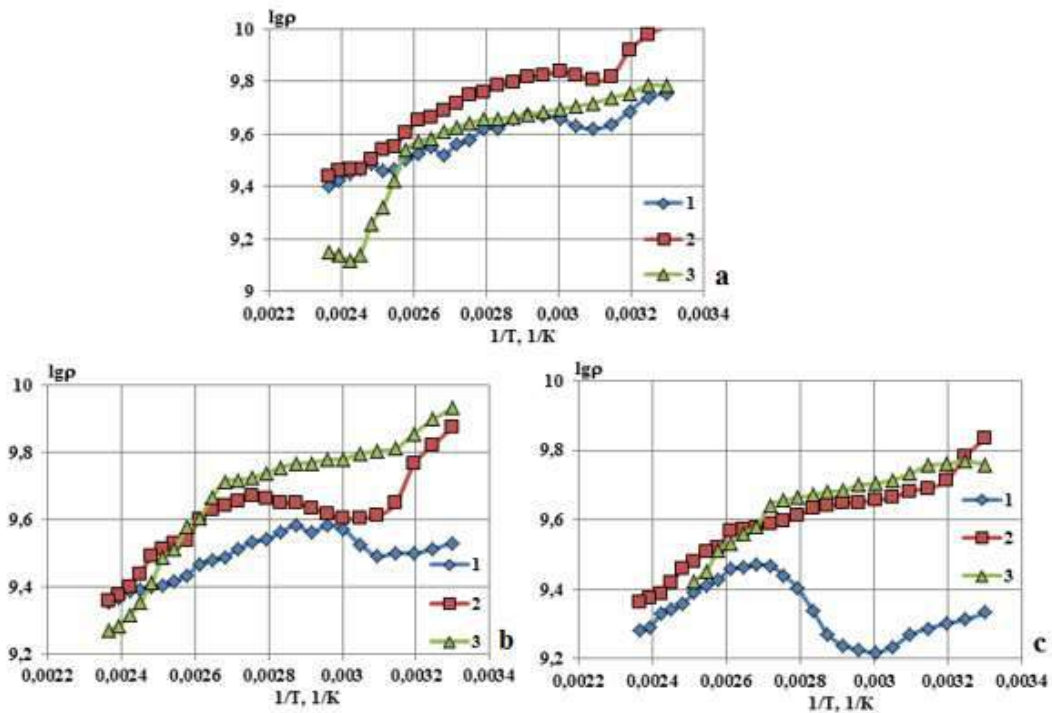
Asılılıqlardan görünür ki, qamma şüalanmanın təsiri ε -nin qiymətinin ASPE üçün $\sim 2,0$ və ASPE əsasında hazırlanmış nanokompozitlər üçün isə $\sim 2,2$ qiymətinə qədər artmasında özünü göstərir. Hesab edirik ki, ε -nin qiymətinin artması, şüalanmadan sonra polimer matrisada yaranan radiasiya defektləri və polimerin həcmində matrisa ilə CdS nanohissəciklərinin fazalararası sərhəddində Maksvel-Vaqner polyarizasiyasının nəticəsidir [2,3].

Bu nümunələrdə dielektrik itkilərinin tədqiqi göstərir ki, ASPE matrisanın $tg\delta=f(T)$ asılılığında aşağı temperatur intervalında müşahidə olunan maksimumun amplitud və yarıməninin qiymətində nanohissəciklər daxil edildikdən sonra artma müşahidə olunmuşdur. Məlumdur ki, temperatur asılılıqlarının belə gedişi dipol-relaksasiyası polyarizasiyasına malik materiallara xas xüsusiyyətdir. ASPE qeyri polyar polimer olduğundan dipol polyarizasiyası mexanizminin ona xas olduğunu söy-

lənək olmaz. Lakin, orientasiya olunmuş polimer təbəqənin həcmində olan nanoölçülü məsələlər və bu məsələlərə sorbsiya olunmuş polyar su molekulları özlərini dipollar kimi apara bilər və sistemin relaksasiyası dipol-relaksasiyası mexanizmi ilə izah oluna bilər və bu zaman söhbət dəyişən elektrik sahəsinin təsiri ilə məsələlərin sərhəddinə yığılmış yüklərin relaksasiyasından getmiş olacaq. $tg\delta=f(T)$ asılılığında aşağı temperaturlarda müşahidə olunan maksimum yüklərin məsələlərin sərhəddinə axımının, su molekuluna məxsus dipolların və polimer zəncirlərinin yürüklüyünün dəyişməsinin nəticəsidir. Temperaturun sonrakı artımı ilə müşahidə olunan $tg\delta$ -nın cüzi artımı güman edirik ki, ümumi sistemin keçiriciliyinin artması ilə əlaqədardır [3]. Göründüyü kimi doldurucunun konsentrasiyasının artması maksimumun amplitudunun artmasına və yerinin aşağı temperaturlara tərəf sürüşməsinə səbəb olur.

Qamma şüalanmanın təsirindən sonra $tg\delta=f(T)$ asılılığında makromolekulların yürüklüyü və relaksasiyası ilə bağlı olan maksimum itir və ölçmə aparılan intervalda $tg\delta$ -nın qiymətləri stabilləşir. Bunun səbəbi, güman edirik ki, şüalanma zamanı nümunələrin nisbətən qızması və bu zaman su molekullarının desorbsiyası və radiasion tikilmə prosesləri nəticəsində ASPE və ASPE/CdS kompozitlərində makromolekul zəncirlərinin yürüklüyünün aşağı düşməsidir. Bundan başqa kompozitdə nanodoldurucu ilə matrisa arasında qarşılıqlı təsirin (əlaqənin) güclənməsi polimer zəncirlərinin yürüklüyünün azalmasına, radiasion tikilmə isə su molekullarının təkrar sorbsiyasını çətinləşdirərək $tg\delta$ parametrinin stabilləşməsinə səbəb olur.

ASPE və ASPE/CdS kompozitlərinin xüsusi müqavimətinin temperatur asılılıqları da (Şəkil 3.) yuxarıda qeyd etdiyimiz relaksasiya mexanizminin doğru olduğunu təsdiq edir.



Şəkil 3

Orientasiya olunmuş ASPE (a), ASPE/3ts.CdS (b) və ASPE/6ts.CdS (c) nanokompozitlərinin $lg\rho=f(1/T)$ asılılıqları: 1-ilkin; 2-50kQr; 3-100kQr.

Görürük ki, $lg\rho=f(1/T)$ asılılığının yuxarı temperaturlu hissəsində ASPE ilə müqayisədə nanokompozitlərə məxsus əyriyə daha böyük meyli bucağına malikdir. Bu, polimerlə müqayisədə kompozitə məxsus keçiriciliyin aktivləşmə enerji-

sinin doldurucunun konsentrasiyasının artması ilə artdığını təsdiq edir. Bundan başqa, polimerə məxsus asılılığın aşağı temperaturlar oblastında müşahidə olunan kiçik ölçülü minimumun, ASPE/3tsiklCdS kompozitində dərinliyinin azaldığını və