

## РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР–ПЬЕЗОКЕРАМИКА

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 31а, Баку, Аз 1143*

**Введение.** Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что формирование электретного и пьезоэлектрического эффектов в композитах полимер–пьезокерамика непосредственно связано с электронно-ионными и поляризационными процессами, происходящими в отдельных фазах при электротермополяризации [1]. Установлено, что стабильность величины электретной разности потенциалов и пьезомодуля указанных композитов определяется релаксационными процессами в полимерной фазе и вероятностью образования квазинейтральной системы из ориентированного домена и инжектированных при поляризации зарядов [2]. В связи с этим получение экспериментальных данных о релаксационных процессах в полимерной матрице и вероятности образования квазинейтральной системы в композите представляет большой интерес с точки зрения определения механизмов вышеуказанных эффектов.

Метод РТЛ, который чрезвычайно чувствителен к состоянию аморфных областей в полимере, может быть с успехом использован для этой цели. Кривая РТЛ полимера представляет собой ряд пиков свечения, возникающего в результате рекомбинации стабилизированных в процессе облучения при низкой температуре зарядов. Пики свечения появляются из-за увеличения скорости рекомбинации зарядов в интервале релаксационного или фазового перехода в полимере, поэтому положение пиков свечения (пиков РТЛ) тесно связано с состоянием аморфных областей в полимере, в частности с положением релаксационных и фазовых переходов [3–6].

Предметом предлагаемой работы является изучение спектра радиотермолюминесценции композита полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)–пьезокерамика ПКР-3М в зависимости от дозы  $D$  и объемного содержания  $\Phi$  пьезофазы, позволяющего получать информацию об интенсивности релаксационных процессов в композиционных многофазных системах.

**Экспериментальная часть.** Образцы композитов в виде диска получали из гомогенной смеси порошков полимера– и пьезокерамики. В качестве полимерной фазы использован ПЭВП. Пьезоэлектрической фазой являлась пьезокерамика ПКР-3М из семейства ЦТС. Размеры частиц пьезофазы варьировали от 63 до 100 мкм.

Образцы, используемые для исследований, 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 77 К 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 пленок,  $K$  – коэффициент диффузии в полимере  $10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с [3].

Облучение проводилось  $\gamma$ -излучением <sup>60</sup>Со на установке К-25 при температуре жидкого азота. Мощность дозы составляла  $3,3 \cdot 10^3$  Гр/ч. РТЛ снималась на приборе ТЛГ-69М, описанном в [7], 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, преобразуется в электрический сигнал, а затем записывается на ленту электронного самописца. Температура образца регистрировалась с помощью термодпары медь–константан.

**Результаты и их обсуждения.** На рис. 1 приведены спектры РТЛ композита ПЭВП–ПКР-3М, облученного при дозе  $D = 3 \cdot 10^4$  Гр. Спектры получены для композитов с различными объемными содержаниями пьезофазы. Многочисленные спектры РТЛ, полученные при  $D = 3 \cdot 10^4$  Гр позволяют сделать следующие выводы: 1) в спектре РТЛ в температурном интервале от 77 до 300 К наблюдается в основном два максимума: ярковыраженный низкотемпературный I пик и относительно высокотемпературный слабо выраженный II пик; 2) с ростом  $\Phi$  интенсивность I пика высвечивания в спектре РТЛ изменяется по сложному закону: сначала до 5% об. пьезофазы ПКР-3М интенсивность растет, а затем дальнейшее увеличение  $\Phi$  всегда сопровождается уменьшением интенсивности; 3) с увеличением  $\Phi$  пьезофазы температура возникновения I максимума высвечивания смещается в сторону высоких температур (спектры 2, 3, 4), но остается меньше температуры аналогичного максимума, полученного для исходного ПЭВП.

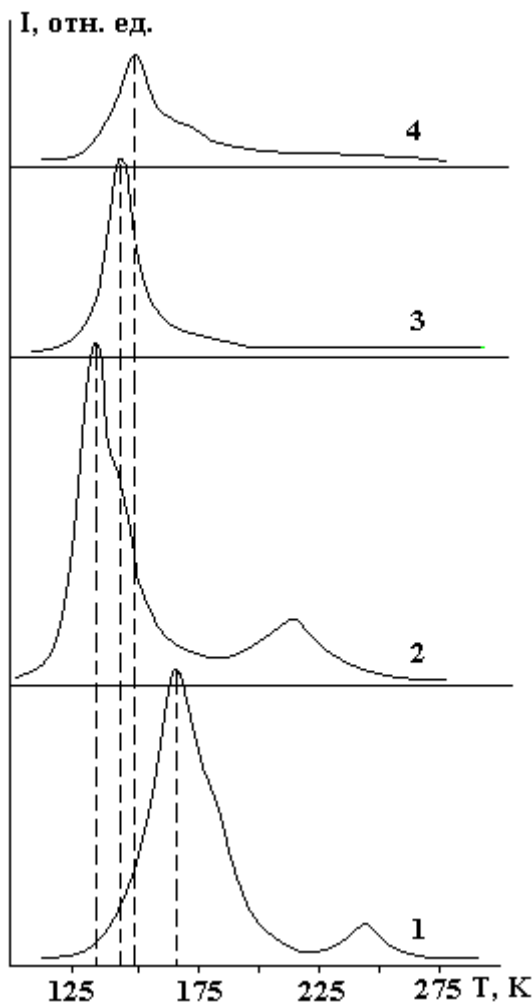


Рис. 1. Радиотермолюминесценция ПЭВП и его композитов: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5% об. ПКР-3М; 3 – ПЭВП+10% об. ПКР-3М; 4 – ПЭВП+30% об. ПКР-3М. Поглощенная доза –  $3 \cdot 10^4$  Гр

На рис. 2 приведено изменение интенсивности высвечивания низкотемпературного максимума спектра РТЛ в зависимости от объемного содержания пьезофазы. Видно, что при всех дозах облучения зависимость интенсивности высвечивания  $I = f(\Phi)$  имеет экстремальный характер и после  $\Phi = 5\%$  об. с увеличением объемного содержания пьезофазы заметно уменьшается. Зависимость интенсивности высвечивания низкотемпературного максимума спектра РТЛ композита ПЭВП + ПКР-3М от дозы облучения для всех исследованных объемных содержаний (рис. 3) выражается кривыми, стремящимися к насыщению (2, 3, 4 и 5). Однако для исходного ПЭВП (кривая 1) эта зависимость имеет линейный характер.

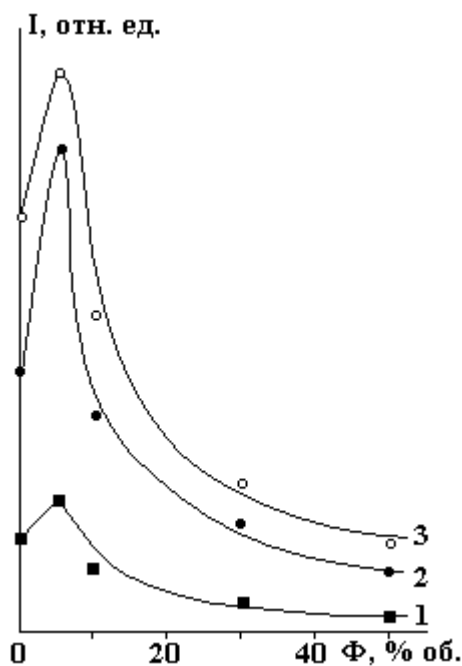


Рис. 2. Зависимость интенсивности композита ПЭВП+ПКР-3М от объемного содержания пьезофазы.  $D \cdot 10^4$ , Гр: 1 – 0,5; 2 – 1,5; 3 – 3,0

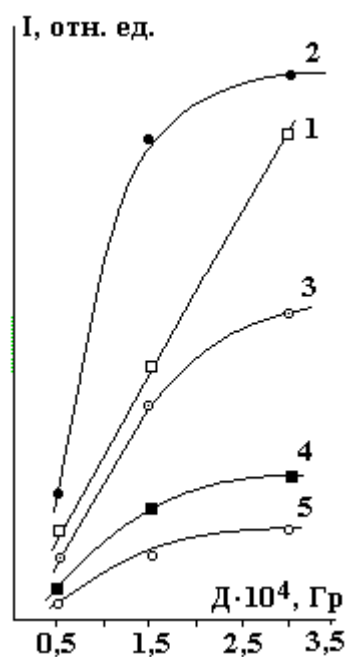


Рис. 3. Зависимость интенсивности пика РТЛ от поглощенной дозы: 1 – ПЭВП; 2 – ПЭВП+5% об. ПКР-3М; 3 – ПЭВП+10% об. ПКР-3М; 4 – ПЭВП+30% об. ПКР-3М; 5 – ПЭВП+50% об. ПКР-3М

Рассмотрим возможные причины изменения спектра РТЛ композита ПЭВП + ПКР-3М в зависимости от объемного содержания пьезофазы и дозы облучения. Сразу отметим, что в условиях наших экспериментов для исходного ПЭВП доза облучения  $D = 3 \cdot 10^4$  Гр является оптимальной с точки зрения образования сшитой структуры. Показателем этого эффекта является заметное смещение низкотемпературного максимума спектра ПЭВП в сторону относительно высоких температур. Этот эффект позволяет нам в первом приближении объяснить результаты экспериментальных исследований спектров РТЛ композита ПЭВП+ПКР-3М в зависимости от  $\Phi$  и  $D$ . Действительно, и при  $D = 1,5 \cdot 10^4$  Гр низкотемпературный максимум спектра ПЭВП заметно смещается в сторону низких температур по сравнению с аналогичным максимумом, полученным при  $D = 3 \cdot 10^4$  Гр, оставаясь выше, чем максимумы полученных для композитов с объемными содержаниями 5, 10 и 30%. Это показывает что диспергирование ПЭВП пьезоэлектрическими частицами в некоторой степени приводит к уменьшению интенсивности структурирования полимерной фазы в условиях действия  $\gamma$ -облучения.

Большой интерес с точки зрения создания более эффективных электрретных композитов представляют результаты исследования изменения положения и амплитуды низкотемпературного максимума РТЛ в зависимости от объемного содержания пьезофазы ПКР-3М (рис. 1 и 2). Видно, что с увеличением  $\Phi$  пьезофазы и, следовательно, доли полимерной фазы в приповерхностных слоях с пьезочастицей уменьшается подвижность полимерных цепей и их кинетических единиц, ответственных за формирование РТЛ. С указанными эффектами в некоторой степени можно связать явление более высокого высвечивания композита с объемным содержанием пьезофазы  $\Phi = 5\%$ , подвергнутого действию  $\gamma$ -излучения.

Нами также обнаружено, что зависимости интенсивности высвечивания низкотемпературного максимума и величины эффективной плотности заряда (электретного заряда) от объемного содержания пьезофазы практически совпадают (рис. 4). Это показывает, что при объемном содержании пьезофазы  $\Phi = 5\%$  структурные изменения (которые происходят в полимерной фазе при ее диспергировании, определяющие спектр локализованных уровней в квазизапрещенной зоне полимера) являются оптимальными с точки зрения стабилизации зарядов и при  $\gamma$ -облучении (РТЛ, радиоэлектрет).

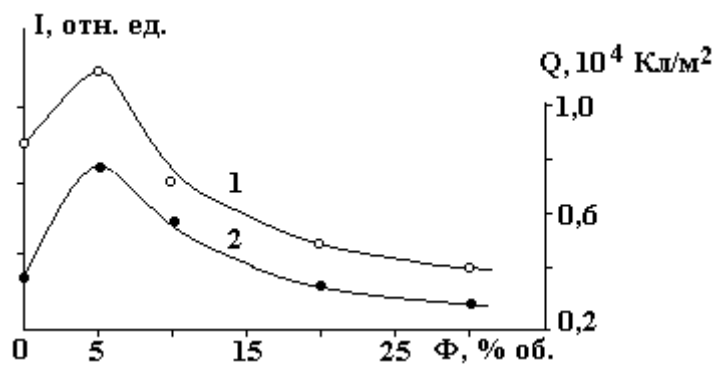


Рис. 4. Зависимость интенсивности РТЛ (1) и величины стабилизированной поверхностной плотности зарядов термоэлектрета (2) композита ПЭВП+ПКР-3М. Поглощенная доза –  $3 \cdot 10^4$  Гр; режим поляризации  $E_n = 3 \cdot 10^6$  В/м и  $T_n = 353$  К

Таким образом, изучением РТЛ спектров композитов можно прогнозировать формирование высокого электретного состояния в композите полимер–пьезокерамика.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kuliev M.M., Niftiev S.N., Musayeva S.N., Faradzshade 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 (Азерб.). 2000. Т. 6. № 4. С. 3–5.
2. Кулиев М.М. О механизме электретного эффекта в полиолефинах, диспергированных сегнетопьезо-частицами // Материалы I междуна. конф. ТРЕ-2002 «Технические и физические проблемы энергетики». Баку, 2002. С. 418–422.
3. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, 2001.
4. Казаков В.П., Коробейникова В.Н., Рыкова В.В. Радиотермолюминесценция алкилсульфоксидов // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 1. С. 26–30.
5. Аулов В.А., Кучкина И.О., Макаров С.В., Пантюхин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. Особенности радиотермолюминесценции в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Высоккомолекулярные соединения. 2003. Серия А. Т. 45. № 4. С. 588–596.
6. Нуриев М.А., Магеррамов А.М., Сафаров Н.Ю. Особенности радиотермолюминесценции в неоднородно поляризованных полимерных пьезокомпозитах // Труды междуна. конф. «Оптика, оптоэлектроника и технология». Ульяновск, 2003.
7. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М., 1991.

Поступила 21.06.05

#### Summary

Radiotermoluminescence (RTL) of high density polyethylene (HDPE) and composites on its basis with various volume content of piezoceramics of PKR-3M of family of plumbum-zirconate-titanate (PZT) after action of  $\gamma$ -irradiation at 77 K has been studied. It was revealed that, at temperature range of 77 to 300 K in RTL spectra of HDPE two irradiation maxima were observed: low temperature peak I and rather high temperature (in area of glass transition) peak II. By increasing of the volume content ( $\Phi$ ) up to 5% of piezophase intensity of peak I increases and then rapidly decreases. Besides with increasing of  $\Phi$  peak II disappears and the formation temperature of peak I of composites shifts to direction of high temperatures. This can be connected with increasing of share of polymeric phase on nearsurface layer of piezoparticle, decreasing of mobility of polymeric chains and its kinetic units, which are responsible for formation of RTL. Correlation between the irradiation intensity of peak I and value of effective density of electret charge of thermoelectrets dependence on volume content of piezophase was observed. It is assumed, that by studying of RTL spectrums of composites to predict their high electret states is possible.