

## MÜXTƏLİF FİZİKİ PROSESLƏRİN POLİMERLƏRİN YÜK HALINA TƏSİRİ

H.S. ƏLİYEV

Azərbaycan Texniki Universiteti, H. Cavid pros. 23, AZ 1073

E-mail: [hikmet\\_2005@mail.ru](mailto:hikmet_2005@mail.ru)

Polimerlərin yük halı nəzərdən keçirildikdə elektrotermopolyarlaşma ilə yanaşı - yük halı, əsasən də elektret xassəsi və polyarlaşma effektivliyi, mexaniki sahədə termoelektretləşmə, közərən və tac boşalmaları və ya göstərilən faktorların birgə təsiri şəraitində həyata keçirməklə kifayət qədər yaxşılaşdırıla bilər.

**Açar sözlər:** Polimer, elektrotermopolyarlaşma, polietilen, oriyentasiya, mütəhərriklik, lokallaşma mərkəzləri.

**UOT:** 666.9-129

**PACS:** 73.40.Ns, 73.40.Sx, 72.10.-d

Aparılan təcrübələr göstərir ki, PE-nin oriyentasiya dartılması onun əsasında tacelektretlərin yükünün stabilliyini nəzərə çarpacaq dərəcədə artırır. Hesab edilir ki, oriyentasiya dartılması əlaqələrin, sonradan oksigenin birləşdirilməsi və polietilendə mikroqatların yaranmasına səbəb olan qırılmasına gətirir. Bu defektlər, yük daşıyıcıları üçün elektret halına cavabdeh olan dərin tələlər rolunu oynayır. Müəyyən edilmişdir ki, oriyentasiyaya səbəb olan dartılma, zəncirlərin molekulyar mütəhərrikliyinin azalması səbəbindən YSPE – dən olan tacelektretlərin termiki stabilliyini yaxşılaşdırır [1]. Yüklərin lokallaşma mərkəzlərinin çoxalmasına gətirən ilkin oriyentasiya dartılmasından fərqli olaraq, bizim tərəfimizdən mexaniki təsir termoelektretləşmə zamanı həyata keçirilmişdir. Mexaniki gərginlik ( $\sigma$ ) vektorunun istiqaməti elektrik sahəsinin intensivliyinin vektoruna həm perpendikulyar  $\sigma \perp E_p$ , həm də paralel  $\sigma \parallel E_p$  götürülmüşdür.

Mexaniki gərginliyin rolunu müəyyən etmək üçün tədqiqatlar iki rejimdə aparılmışdır:

a) PTFE – təbəqəsi mexaniki yükün təsiri altında yüklənir, termopolyarlaşır və boşalır;

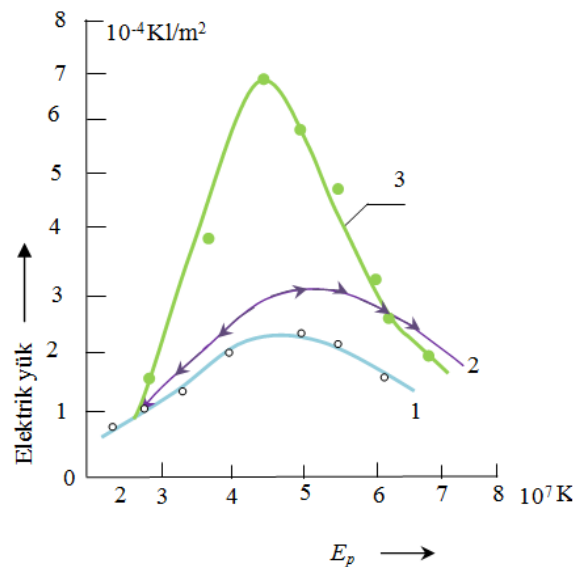
b) PTFE – təbəqəsi mexaniki yükün təsiri olmadan yüklənir və boşalır.

Mexaniki,  $E_p$  – elektrik və temperatur sahələrinin birgə təsiri PTFE-də təbiətinə görə müxtəlif strukturəməlgəlmələrini inisiyasiya edə bilər, polyarlaşma və oriyentasiya proseslərinin inkişafını dəyişə bilər ki, göstərilən proseslərin dəyişmə dərəcəsi  $\sigma$  və  $E_p$ -nin istiqamətlərindən və həmçinin,  $\sigma_p$ ,  $E_p$  və  $T_p$ -nin qiymətlərindən asılı olacaqdır. Ona görə də  $\sigma_p$ ,  $E_p$  və  $T_p$ -nin qiymətlərinin və istiqamətlərinin dəyişməsi ilə polyarlaşma zamanı polimerin yük halı nizamlanmışdır [2].

Şəkil 1-də elektret və PTFE-nin stabilləşmiş yükünün səthi sıxlığının  $\sigma_p=0$  (1- əyrisi) və  $\sigma_p=15\text{MPa}$  olduqda (2,3- əyrisi)  $E_p$ -dən asılılığı verilmişdir. Mexaniki yük altında polyarlaşma zamanı effektiv yükün qiyməti, mexaniki yük olmadıqda polyarlaşma zamanı olduğundan kifayət qədər böyükdür, özü də  $Q$ -nün maksimal qiymət aldığı elektrik sahəsinin intensivliyi nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır.

Relaksasiya müddətini və depolyarlaşmanın aktivasiya enerjisini müəyyən etmək üçün elektretlərin boşalması müxtəlif temperaturlarda aparılmışdır, yəni, polyarlaşmadan sonra müxtəlif temperaturlarda yükün səthi sıxlığının loqarifminin zamandan asılılıqları alın-

mışdır. Bütün temperaturlarda ayrılar qırılma sahələrinə malikdirlər ki, bu da iki relaksasiya prosesinin olmasını göstərir. Xətlərin meyilliyyətinə görə, ən kiçik kvadratlar üsulu ilə yükün verilmiş temperaturda  $\tau$  – relaksasiya müddəti təyin edilmişdir.



Şəkil 1. Mexaniki gərginliyin birgə təsiri zamanı.

PTFE – dən alınan elektretlərin  $Q = f(E_p)$  asılı-

lılığı: 1 –  $\sigma_p = 0$ ; 2 –  $\sigma_p = 15\text{MPa}$ ,  $\sigma \perp E_p$ ;

3 –  $\sigma_p = 15\text{MPa}$ ,  $\sigma \parallel E_p$ .

Sonradan,  $\ln\tau$ -nin temperaturun əks qiymətindən asılılığı qurulmuş və xətlərin meyilliyyətinə görə aktivasiya enerjisi təyin edilmişdir. Yük olmadığı zaman elektretlər üçün aktivasiya enerjisinin belə yolla hesablanması 1,27 eV, yükün təsiri altında olan elektretlər üçün isə 1,83 eV – qiymətini vermişdir. Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, elektretin polyarlaşması zamanı tətbiq olunmuş mexaniki yük, nəinki elektret yükünün qiymətinin artmasına gətirir, həm də PTFE təbəqəsində dərin tələlərin yaranmasına səbəb olur.

Şəkil 1-dən görünür ki, daha effektiv elektret  $\sigma \parallel E_p$  olduğu zaman alınır. Belə maraqlı effektin mexanizmi hələ ki, axıra qədər öyrənilməmişdir. Aşağıdakı fərziyyələri söyləyə bilərik:

a)  $\sigma \parallel E_p$  olduğu zaman elektret yükünün  $\sigma = 0$  və  $\sigma \perp E_p$  olduğu hallara nəzərən nəzərə çarpacaq dərəcədə artmasına səbəb (şəkil 1, 3 – əyrisi) injeksiya

olunmuş yüklərin üst molekulyar quruluşun polyar elementlərinin sərhədlərinə axması şərtlərinin yüngülləşməsi və onların PTFE-nin kvaziqadağan zonasının daha dərin lokallaşmış səviyyələrində stabilizasiyasıdır;

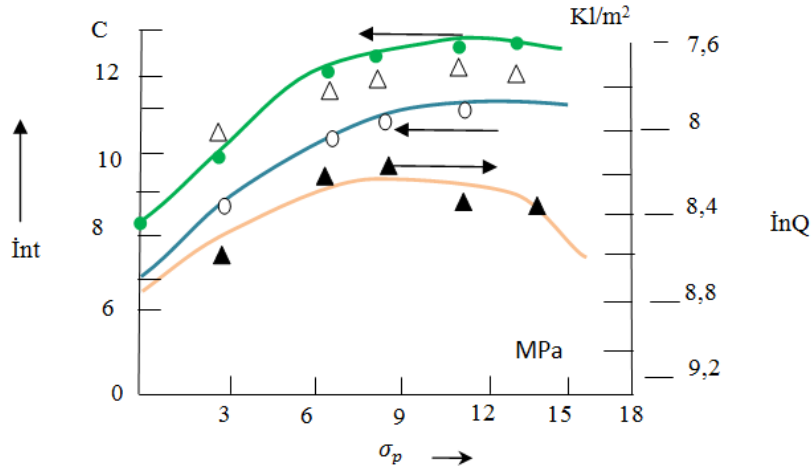
b) belə modelin xeyrinə, ədəbiyyatda olan verilənlər [3] və bizim təcrübəmizdən alınmış, tətbiq olunan  $\sigma$  - mexaniki gərginliyin istiqamətinin YSPE + 5% həcmi QST – 19 kompozitinin elektret yükünün qiymətinə təsirinə həsr olunmuş eksperimental nəticələrdir.

Həqiqətən də, oriyentasiya polimer fazada amorf qatların ölçülərinin nisbi artmasına və injeksiya olunmuş yüklərin pyezohissəciklərin sərhədlərinə axması şərtlərinin pisləşməsinə və deməli, kompozitdə heteroyükün formalaşması ehtimalının azalmasına səbəb ola bilər. Dielektrikin elektret qismində istifadə edilməsinin yararlılıq dərəcəsinin əsas göstəricisi  $\tau$  – relaksasiya müddəti və effektiv  $Q$  – yükünün qiymətidir və göstərilən parametrlərin təmin olunması üçün elektretin daxilində iki tip yükün – hetero- və homoyüklərin qarşılıqlı təsiri vacibdir [4].

Heteroyüklər materialda bağlanmış yüklərdir, məsələn, kompozitlərdə oriyentasiya olunmuş domenlərdir. Homoyüklər isə elektrodlardan və ya boşalma kanallarından kompozitin həcmində injeksiya olunmuş yüklərdir. Homo- və heteroyüklərin qarşılıqlı təsiri elə güclü olar ki, biri digərini yarada bilər. Deyildiyi kimi,

kompozitlər üçün heteroyükün formalaşması injeksiya olunmuş elektronların kvaziqadağan zonasında elektronları tutan lokallaşmış səviyyələrin olduğu polimer matrisə vasitəsi ilə fazaların sərhədinə axması ilə əlaqədardır. Elektrik və mexaniki sahələrin birgə təsirinin istiqamətindən asılı olaraq elektrotermomexaniki stimullaşdırmanın həyata keçirilməsi, injeksiya olunmuş yüklərin fazaların ayırma sərhədinə axmasına fərqli cür səbəb olur. Hesab edirik ki, dartılma zamanı (oriyentasiya), yəni  $\sigma \perp E_p$  olduğu halda, sıçrayış keçiriciliyinin aktivasiya enerjisi artır və injeksiya olunmuş yüklər, əsasən polimer fazanın həcmində, injeksiya edici elektrodun yaxınlığında akkumulyasiya olunur, bununla da elektronların fazaların sərhədinə daşınmasına və heteroyükün formalaşmasına mane olur. Bu isə, öz növbəsində, elektrotermomexaniki stimullaşdırma zamanı YSPE + 5% həcmi QST – 19 kompozitinin (şəkil 2, 3 - əyrisi) effektiv elektret yükünün nəzərə çarpacaq dərəcədə azalmasına gətirir.

Nümunə sıxılmaya məruz qalanda, yəni  $\sigma \parallel E_p$ , elektretin effektiv yükünün qiyməti nəzərə çarpacaq dərəcədə artır ki, bu da amorf qatların ölçülərinin nisbi azalması və deməli, injeksiya olunmuş yüklərin polimer – pyezohissəcik sərhədinə qədər daşınmasının aktivasiya enerjisinin azalması ilə əlaqədardır.



Şəkil 2. YSPE + 5% həcmi QST – 19 kompozitinin elektretlərinin  $\ln Q = f(\sigma_p)$  (2,3 - əyriləri) və  $\ln \tau = \sigma$  (1,4 - əyriləri) asılılıqları.  $T_p = 410K$ ;  $t_p = 1saat$ . 1 -  $\sigma \parallel E_p$  olduqda  $\ln \tau$ ; 2 -  $\sigma \parallel E_p$  olduqda  $\ln Q$ ; 3 -  $\sigma \perp E_p$  olduqda  $\ln Q$ ; 4 -  $\sigma \perp E_p$  olduqda  $\ln \tau$ .

$E_p$  və  $\sigma$  – istiqamətində sərhəd yüklərinin sahəsinin təsiri altında pyezohissəciklərin domenlərinin oriyentasiya ehtimalı artır və deməli, qeyd edildiyi kimi, heteroyükün qiyməti yüksək elektret yükünün formalaşmasının ən başlıca şərtlərindən biri olur (şəkil 2, 2 - əyrisi).

Lokallaşmış halların sərhədində yüklərin tutulma şərtləri, keçiricilik zonasında injeksiya olunmuş elektronların peyda olması ilə əlaqədardır. Zonanın quyruğunda çoxlu sayda sərbəst halların mövcudluğu nəticəsində elektron enerjisini itirərək Fermi səviyyəsinə qədər düşür və elə burada sərhəddə sərbəst səviyyələrin birində tutulur. Tutma prosesi Fermi səviyyəsinin lokal qalxması ilə baş verir və bu proses lokallaş-

mış elektronlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirin ionlaşmış səviyyələrin boşalmasına gətirməsinə qədər davam edir.

Şəkil 2-dən aydındır ki,  $\sigma \perp E_p$  olduqda elektretin effektiv yükünün azalmasına (şəkil 2, 3 - əyrisi) baxmayaraq,  $\tau$ -nın qiyməti (əyri - 4)  $\sigma \parallel E_p$  (əyri - 1) olduğu haldakı analoji parametrdən praktiki olaraq fərqlənir. Beləliklə, elektret materiala elektrotermopolyarlaşma zamanı mexaniki gərginliyin tətbiq edilməsi onun əsas parametrlərinin ( $Q$  və  $\tau$ ) qiymətlərinin artmasına gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrotermopolyarlaşma zamanı mexaniki gərginlik kompozitin polimer fazasında struktur dəyişikliklərinə səbəb ola

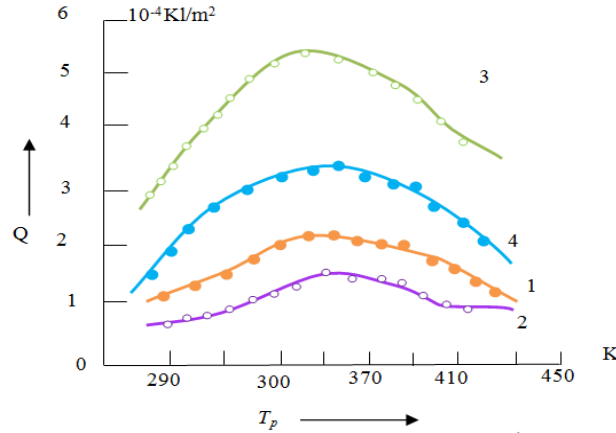
bilər və injeksiya olunmuş yüklərin yeni tutma mərkəzlərini yaradır.

Yüklərin yeni tutma mərkəzlərinin yaranma səbəblərini aydınlaşdırmaq üçün polimerlərə elektrik sahəsinin və mexaniki gərginliyin təsirindən sonra onların  $\dot{I}Q$  – spektrlərinin dəyişmələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, elektrik sahəsi polimerdə sərbəst-radikal oksidləşmə proseslərini inisiyasiya edir və mexaniki gərginliyin və elektrik sahəsinin birgə təsiri bu prosesləri intensivləşdirir [5]. 1–2 saat müddətində temperaturun, elektrik sahəsinin və mexaniki gərginliyin birgə təsirinə məruz qalmış YSPE-nin  $\dot{I}Q$  – spektrində bir sıra yeni udulma zolaqları yaranır ki, bunlardan da ən kəskin ifadə olunanı  $3400 - 3200 \text{ sm}^{-1}$  (OH - qrupları),  $1750 - 1720 \text{ sm}^{-1}$  (C=O qrupları),  $1280 \text{ sm}^{-1}$  (mürəkkəb efir qrupları),  $1210 - 1180 \text{ sm}^{-1}$  (sadə efir qrupları C-O-C),  $1650 \text{ sm}^{-1}$  (C=C əlaqələr) zolaqlardır. Mexaniki gərginliyin birgə təsiri şəraitində termoelektretləşmədən sonra PTFE-nin  $\dot{I}Q$  – spektrində  $3600 - 2800 \text{ sm}^{-1}$  (RCF<sub>2</sub>OH),  $1760 - 1650 \text{ sm}^{-1}$

(~CF=CF~),  $1500 \text{ sm}^{-1}$  (~CHF=CF<sub>2</sub>) oblastında zəif ifadə olunan zolaqlar yaranır.

Beləliklə, PE- və PTFE-nin  $\dot{I}Q$  – spektrlərinin dəyişməsi göstərir ki,  $E_p$ ,  $\sigma_p$  və  $T_p$ -nin birgə təsiri şəraitində onlarda, yükdaşıyıcıların aktiv tutma mərkəzləri olan polyar qruplar və komplekslər yaranır.  $E_p$ ,  $\sigma_p$  və  $T_p$ -nin birgə təsiri şəraitində polimerlərdə sərbəst radikal oksidləşmə proseslərinin hesabına, polyar qrupların və komplekslərin yaranması polimerlərin elektret xassələrini də yaxşılaşdırma bilər.

Mexaniki gərginliyin birgə təsiri şəraitində alınan polimer termoelektretlərin yükünün enerjisinin və relaksasiya müddətinin artması göstərir ki, mexaniki sahə, tutma səviyyələrinin dolma dərəcəsinin yük daşıyıcıların kiçik tələlərdən daha dərin tələlərə daşınması nəticəsində dəyişməsinə gətirir. İstisna edilmir ki, termoelektretləşmə zamanı elektrik sahəsinin və mexaniki gərginliyin birgə təsiri şəraiti daha mükəmməl səthlərinə yüklərin stabilləşməsi mümkün olan kristallitlərin formalaşmasına səbəb olur.



Şəkil 3.  $U_p = 6 \cdot 10^3 \text{ V}$ ;  $t_p = 30 \text{ dəq}$ ;  $P = 4 \cdot 10^6 \text{ MPa}$  olduqda  $Q = f(T_p)$  asılılığı. 1 - səthi mənfi yüklərlə bombardman edilən PETF elektreti. 2 - səthi mənfi yüklərlə bombardman edilən PTFE elektreti. 3 - səthi müsbət yüklərlə bombardman edilən PETF elektreti. 4 - səthi müsbət yüklərlə bombardman edilən PTFE elektreti.

Eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, elektretlərin əksər hissəsində qövs boşalması plazması şəraitində polyarlaşma zamanı elektret nümunələri qızdırılmaya məruz qalarlarsa, yükün stabilliyi və qiyməti yaxşılaşa bilər. [5,6] – işlərindən fərqli olaraq aldığımız nəticələr göstərir ki, yüksək voltlu polyarlaşma elektrodunun müsbət polyarlığında (şəkil 3; 1, 2 - əyriləri), polyarlığın mənfi daşıyıcıları olduğu halına nisbətən elektret yükləri nəzərəçarpaq dərəcədə azdır (şəkil 3; 3, 4 - əyriləri). PTFE və PETF-da elektret yükləri homoyüklün işarəsinə malik olur, deməli, mənfi yükdaşıyıcıların sonradan müxtəlif tələlərdə tutulması baş verməklə boşalma zonasından daxil edilməsi ilə şərtlənir. Fərz etmək olar ki, polyarlaşdırıcı elektrodun müsbət polyarlığında hətta, qazın potensialın katod düşgüsündə sürətlənmiş müsbət ağır ionları materialın dərinliyinə daxil ola bilmir. Digər tərəfdən, elektronlar polimerin daxilinə böyük dərinliyə qədər daxil ola bilər və orada nisbətən dərin tələlərdə tutulur.

Şəkil 3-də PETF-dən (1 - əyrisi) və PTFE-dən (2 - əyrisi) alınan elektretlərin səthi yüklərinin sıxlığının təbəqələrin səthinin elektronlarla bombardman edilməsi zamanı yüklənmə temperaturundan asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi,  $U_p = \text{const}$  olduqda,  $Q_t = f(T_p)$  asılılığı ekstremal xarakter daşıyır. PTFE və PETF-lərdən alınmış elektretlər üçün yükün səthi sıxlığının ən böyük qiyməti, uyğun olaraq, 360 K və 370 K temperaturlarda alınır. PTFE polimer nümunələrinin (4 əyrisi) katodda yerləşdirilməsi, yəni onların müsbət ionlarla bombardmanı zamanı elektretlərin yüklərinin səthi sıxlığı nəzərə çarpaq dərəcədə kiçikdir və temperaturdan asılı olaraq o qədər də böyük olmayan maksimuma malikdir.

Qığılcımlı boşalma zamanı polimerlərin yüklənməsi prosesinə baxaq. Qövs boşalması yaranan kimi təbəqəyə elektronlar daxil olur. Bu zaman anod yaxınlığında elektrik sahəsi iki sahənin superpozisiyası olur: xarici  $E_p$  və daxil edilmiş zərrəciklərin sahəsi  $E_d$ , yəni;

$$E = E_p + |-E_d|$$

Polyarlaşma prosesində polimerin yüklənmə prosesi, daxil olmuş yüklərin  $E_d$  və polyarlaşdırıcı sahənin  $E_p$  – sahələri bərabərləşən zaman praktiki olaraq kəsiləcəkdir. Polyarlaşma prosesi zamanı temperaturun artması ilə daxil edilmiş yüklərin sahəsinin aşağıdakı ion – polyarlaşma proseslərinin intensivləşməsi nəticəsində azalmış və ya kompensasiyası baş verir:

1. səthdə tutulmuş yüklərin polimerin dərinliyinə difuziyası sürətlənir;
2. daxil olan yüklərin sahəsinə kompensasiya edən kiçik polyar qrupların oriyentasiya polyarlaşması asanlaşır.

Yükün effektiv səthi sıxlığına ən böyük təsir göstərən faktor dipol-qrup oriyentasiya polyarlaşması olacaq. Belə ki, birinci faktor yükün həcmi konsentrasiyasını artıraraq elektret yükünün səthi sıxlığını zəif dəyişir. Polyarlaşmadan sonra dipol – qrup polyarlaşması tez bir zamanda relaksasiya edir və effektiv yükü artırır. Burada əsas məsələ nümunənin qızdırılmasının temperatur intervalının seçilməsidir. Bizim tərəfimizdən eksperimental olaraq müəyyən edilmişdir ki, polimerin polyarlaşma temperaturu onun dipol – qrup relaksasiyası intervalında seçilsə, onun əsasında alınmış elektretin  $Q$  – qiyməti qığılcımlı boşalma zamanı polyarlaşmada artır. Həqiqətən də, sürətlə relaksasiya edən heteroyüklər bir tərəfdən yüklənmə prosesi zamanı daxil edilmiş zərrəciklərin sahəsinə qismən ekranlaşdıraraq, sonradan onların polimerin həcminə daxil olmasına səbəb olur, digər tərəfdən isə qığılcımlı boşalma və temperatur kəsildikdən sonra sürətlə qismən relaksasiya edir və bununla da effektiv yükün artmasına gətirir. Polyarlaşma temperaturunun sonrakı artırılması zamanı daha dayanıqlı, məsələn, otaq temperaturunda relaksasiyası çətinləşən dipol-seqment oriyentasiya polyarlaşması böyük rol oynamağa başlayır. Ona görə də, elektriklişmədən sonra injeksiya olunmuş yük daha çox kompensasiya olunmuş olur və elektretin effektiv yükü azalır.

- [1] *H.S. Aliyev, Z.A. Allahverdiyev, A.O. Orucov, S.N. Niftiyev.* Polimer dielektriklerin elektret ozellikleri. Elektik Muhendisigi 6 Ulusal Kongresi, Turkiye, Bursa. 1995. s. 1109-1112.
- [2] *X.C. Aliyev.* Особенности формирования пьезоэлектрического эффекта в композите полимер- пьезокерамика. ЦТС. AzTU, Elmi əsərlər №2, 2012, s. 26-28.
- [3] *H.S. Aliyev.* Features of the interphase phenomena in heat-conducting composites on the basis of polyolefins - nitrides - carbides of metals. МОСКВА, Министерство Образования и Науки РФ, XV Международная Научно-Техническая Конференция. “Наукоемкие хи-

- мические технологии - 2014” (22-26 сентября 2014 года. Сборник докладов, с.238.
- [4] *X.C. Алиев, М.М. Кулиев.* Диэлектрическая проницаемость композитов ПЭВП/ ТlInS2. Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры -2014» Том II. Сбор. докладов. В 2 частях. Часть вторая, с. 785, Москва, 2014.
- [5] *М.А. Курбанов, С.Н. Мусаева, X.C. Алиев.* Электромеханические характеристики композитов кристаллизованных в условиях действия плазме электрического разряда. Журнал Электричество. Москва, 2009, с. 9.

**H.S. Aliyev**

### **THE INFLUENCE OF VARIOUS PHYSICAL PROCESSES ON THE CHARGE STATE OF POLYMERS**

Studying the polymer charge states, we make sure that charge state, especially electret properties and polarization efficiency can be improved at corona discharges or at influence of above mentioned factors together with electro-thermo-polarization.

**X.C. Алиев**

### **ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ**

Изучая зарядовое состояние полимеров, убеждаемся, что вместе с электротермополяризацией зарядовое состояние, а особенно электретные свойства и эффективность поляризации могут быть, улучшены при коронных разрядах или воздействиях перечисленных факторов вместе.

*Qəbul olunma tarixi: 10.09.2019*