

## POLİMER - NANOÖLÇÜLÜ VƏ POLİMER - MİKROÖLÇÜLÜ KOMPOZİTLƏRİN HİBRİDİNİN YARADILMASI ÜÇÜN PYEZOELEKTRİK FAZALI ALTLIĞIN ALINMASI TEXNOLOGİYASI

M.Ə. QURBANOV<sup>1</sup>, F.N. TATARDAR<sup>1,2</sup>, İ.S. RAMAZANOVA<sup>1</sup>, A.F. NURƏLİYEV<sup>1</sup>,  
Z.A. DADAŞOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu, AZ 1143, Bakı, H. Cavid pr., 131.

<sup>2</sup>Xəzər Universiteti, Məhsəti küç, 41, AZ 1096, Bakı, Azərbaycan

Təklif etdiyimiz matrisa tipli polimer materiallar nano- və mikroölçülü pyezohissəciklərdən ibarət polimer kompozitlərin hibridindən ibarətdir. Hibrid strukturlu pyezoelektrik materiallar nanostrukturlaşdırılmış səthə yaxın təbəqədən və polimer pyezoelektrik altlıqdan ibarətdir. hibrid tipli kompozitdə pyezoaltlığa çökdürülmüş polimer qatı nanostrukturlaşdırılmışdır və matrisa tipli kompozitdə səthə yaxın qatı əvəz edir. Hibrid strukturlu kompozitlərdə polimer-pyezokeramika altlığı mikropyezoelektrik fazanı və polimer SiO<sub>2</sub> isə nanofazanı təyin edir.

**Açar sözlər:** Polimer kompozit, nanokompozit, elektrik qaz boşalması, pyezoelektrik altlıq.

**PACS:** 83.85. Hf, 82.35. Np, 83.80.Tc.

### GİRİŞ

Nano-pyezoelektrik materialların yaradılması üçün çoxkomponentli Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> ailəsinə mənsub olan seqnetoelektrik materialların istifadə edilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Lakin ədəbiyyatlarda Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> ailəsinə mənsub çoxkomponentli pyezokeramikalardan nanoölçülü hissəciklərin alınması haqqında dolğun məlumat yoxdur. Digər tərəfdən məlumdur ki, çoxkomponentli Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> mənşəli keramikaların mikroölçülü hissəcikləri stabil struktura malikdir və hal-hazırda matrisa tipli həm enerji tutumlu, həm də kiçikgüclü polimer kompozitlərin yaradılması üçün geniş tətbiq olunur. Bizim təklif etdiyimiz matrisa tipli polimer materiallar nano- və mikroölçülü pyezohissəciklərdən ibarət polimer kompozitlərin hibridindən ibarətdir. Hibrid strukturlu pyezoelektrik materiallar nanostrukturlaşdırılmış səthə yaxın təbəqədən və polimer pyezoelektrik altlıqdan ibarətdir. Nanostrukturlaşdırılmış səthə yaxın təbəqə pyezoelektrik altlığa kimyəvi üsulla çökdürülür. Beləliklə, hibrid tipli kompozitdə pyezoaltlığa çökdürülmüş polimer qatı nanostrukturlaşdırılmışdır və matrisa tipli kompozitdə səthə yaxın qatı əvəz edir. Pyezoaltlığa çökdürülmüş bu faza yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olacaqdır. Hibrid strukturlu kompozitlərdə polimer-pyezokeramika altlığı mikropyezoelektrik fazanı və polimer SiO<sub>2</sub> isə nanofazanı təyin edir. Hal-hazırda mikroölçülü seqnetoelektrik və poliyar, qeyri-polyar polimerlər arasında kompozitlər daha yaxşı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kompozitlərdə pyezoelektrik effektinin yaranmasının əsas səbəbi elektrotermopolyarlaşma prosesində pyezofazanın oriyentasiya olunmuş domenlərindən və fazalararası sərhəddə injeksiya olunmuş elektrik yük daşıyıcılarından ibarət kvazinetral sistemin yaranmasıdır. Pyezoelektrik fazanın hissəciklərinin ölçüsünün, strukturunun, həcmi payının və polimer matrisasının fiziki-kimyəvi xassələrinin, həmçinin polyarlaşma rejimlərinin variasiyası ilə pyezokompozitlərin tərkibi və alınma texnologiyasının rejimləri optimallaşdırılmışdır. Kompozitlərin pyezoelektrik xassələrinə sərhəd elektron-ion və polyarlaşma

proseslərinin təsiri kifayət qədər öyrənilmişdir. Bu səbəbdən, polimer- seqnetopyezoelektrik kompozitlərin pyezoelektrik, mexaniki və elektromexaniki xarakteristikalarının yuxarıda göstərilən fiziki və kimyəvi faktorların dəyişməsi yolu ilə sonrakı artımını təmin etmək mümkün deyil. Bu effektin yaranmasının əsas səbəbi, alınma texnologiyasından asılı olmayaraq, kompozit elementin səthə yaxın həcmində mexaniki, elektrik və akustik itkilərinin yüksək olmasıdır.

### TƏDQIQAT METODLARI VƏ ÜSULLARI

Tədqiqat obyektləri üzvi və qeyri-üzvi nano- və mikroölçülü polimer kompozitlərin hibridi əsasında yaradılmış yeni nəsil pyezoelektrik materiallarıdır. Qeyri-üzvi nanofaza kimi ölçüləri 70-100 nm olan SiO<sub>2</sub> seçilmişdir. Mikroölçülü pyezokeramik faza kimi Pb(TiZr)O<sub>3</sub> ailəsinə mənsub çoxkomponentli PKR tipli pyezoelektrik materiallardan istifadə olunmuşdur. Hibrid kompozitlərin üzvi fazası kimi poliyar və qeyri-polyar polimerlər götürülmüşdür: poliolefinlər (ASPE, YSPE, PP) və polivinilidenftorid (PVDF).

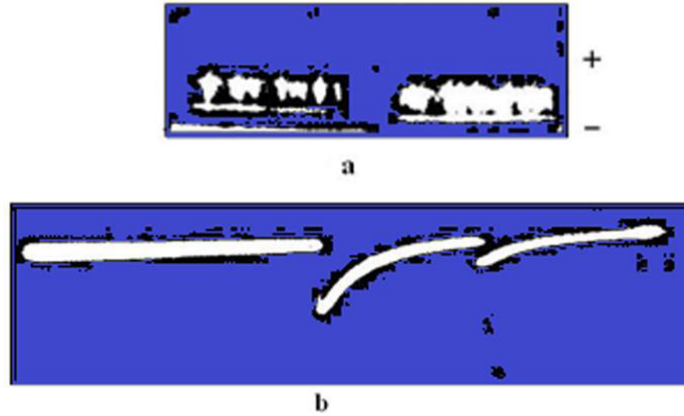
Tədqiqat üsulları kimi İQ spektroskopiya, termodepolyarlaşma analizi, rezonans-antirezonans metodu, temperatur - zaman və təzyiq - zaman kristallaşması və baryer tipli elektrik qaz boşalması texnologiyasından istifadə edilmişdir.

### NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

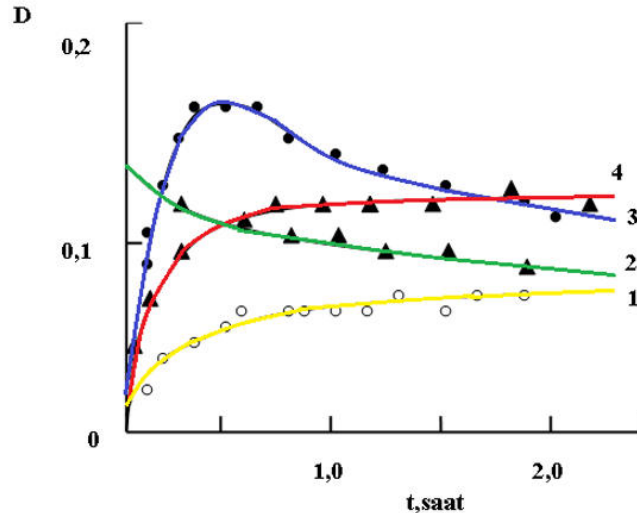
Hibrid pyezoelektrik materialların texnologiyasının işlənməsinin əsas məsələsi mikroölçülü PZT tipli pyezoelektrik hissəcikləri ilə dispersiya olunmuş pyezoaltlığın yaradılmasıdır, çünki hibrid kompozitlərin bu hissəsi (pyezoaltlıq) onların pyezoelektrik xassələrini təyin edir. Öz növbəsində, bu məsələnin həlli üçün mikrostrukturlaşdırılmış kompozitlərin fiziki-kimyəvi strukturlarını nəzərə almaqla onların səthinin daha effektiv metodla aşındırılması tələb olunur. Nanotexnologiyada baryer tipli elektrik qaz boşalması plazmasının elektronika elementinin səthinin aşınması faktoru kimi tətbiq edilməsi əhəmiyyət kəsb edir.

Şəkil 1-də baryer tipli elektrik qaz boşalmasının diskret plazma kanallarının optik mənzərəsi (şəkil 1.a) və ona uyğun gərginlik impulsu (şəkil 1.b) verilmişdir. Gərginlik impulsu ardıcıl bağlanmış müqavimətdən elektron ossilloqrafa verilmişdir. Göründüyü kimi diskret plazma kanalları pyzeoelektrik altlığın səthinin müxtəlif nöqtələrində yaranır, dayanmadan bütün qaz boşalması ilə əhatə olunmuş qaz aralığında yerini dəyişir və bununla da pyzeoaltlığın bütün səthini bircins

aşıdır. Baryer boşalmasının bu xüsusiyyəti əsasən onun hibrid kompozitlər üçün pyzeoelektrik altlığın alınmasında tətbiqi ilə təyin edilir. Bu halda elektrik qaz boşalması kanalları dielektrik-qaz fazası-pyzeoelektrik altlıq-metal sistemində dəyişən sinusoidal gərginliyin ( $20 \cdot 10^3 \text{V}$ ) təsirindən yaranır. Dielektrik strukturun qaz fazasının qalınlığı 0,5-dən 6 mm-ə qədər tənzim olunur.



Şəkil 1. Smaq özəyin metal-dielektrik-qaz-pyzeoelektrik altlıq-dielektrik-metal strukturunda yüksək gərginliyin təsiri altında yaranan elektrik qaz boşalmalarının optik (1,a), elektrik (1, b) mənzərələri.



Şəkil 2. PE-nin İQ spektrindəki zolaqların optik sıxlığının aşınma müddətindən asılılığı. 1 –  $3200 \text{ sm}^{-1}$ -OH; 2 –  $4327 \text{ sm}^{-1}$ -  $\text{CH}_2$ ; 3 –  $1700 \text{ sm}^{-1}$ - C=O; 4 –  $1278 \text{ sm}^{-1}$ -C – O – C qrupları. Elektrik qaz boşalmasının yaratdığı dielektriklərlə əhatə olunmuş hava aralığının qalınlığı  $d=4\text{mm}$ , plazmaya tətbiq olunmuş gərginlik  $U=20 \text{ kV}$ .

Hesab etmək olar ki, pyzeoaltlığın səthinin aşınması əsasən plazma kanalı ilə altlığın kontakt sahəsinə verilmiş enerji ilə təyin edilir. Bu enerjinin təsiri nəticəsində pyzeoaltlığın səthi qızır və həm termooksidləşmə reaksiyası üçün, həm də porsiyalarda dağılması üçün şərait yaranır. Baryer tipli elektrik qaz boşalmasının təsiri şəraitində yaranmış proseslərin formalaşmasında plazma kanallarında sintez olunan oksigen məhsəli kiçik molekullu qrupların rolu daha yüksəkdir. Şəkil 2-də və 3-də PP-də və PE-də plazma şəraitində oksidləşmə proseslərinin göstəricisi olan  $D = \lg \frac{I_f}{I}$  asılılıqları verilmişdir. Burada  $I_f$  və  $I$  – uyğun olaraq zolağın fon və pik buraxmasının  $\nu$ -dən asılı olaraq faizlərlə dərəcəsidir. Polimer zəncirində kimyəvi aktiv oksi-

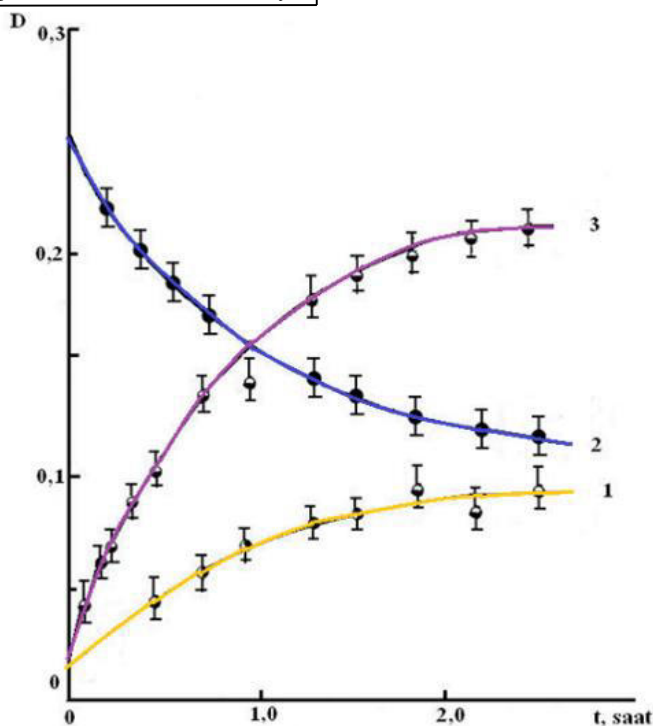
gen tərkibli qrupların yaranması zəncirin C=C rabitəsini zəiflətməklə makromolekulun əsas zəncirinin qırılmasını təmin edir. Mikroölçülü seqnetopyzeoelektrik hissəciklərlə dispersiya olunmuş PE və PP fazaların elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində aşınmasından sonra, onların İQ spektrində nəzərəcarpaq dərəcədə kimyəvi qruplar yaranır: karbonil C=O, hidroksil OH və efir körpüçükləri C – O – C. Şəkil 2 və 3-də uyğun olaraq PE və PP- də elektrik qaz boşalması şəraitində yaranan qrupların aşınma zamanından asılılıqları kifayət qədər mürəkkəb qanunla dəyişirlər. Məsələn, PP-də C=O və OH qrupları aşınma zamanından asılı olaraq əvvəlcə artır, sonra isə doyma rejiminə keçir. Spektrdən  $\text{CH}_2$  qrupuna aid  $D = f(t)$  asılılığı isə sabit qiymətə malik olur. Göstərilən qrupların sıxlığının aşınma zamanından asılı olaraq sabit qiymət alınmasının əsas səbəbi müəyyən modifikasiya zamanından

sonra erroziya prosesinin sona çatması ilə izah oluna bilər. İşdə  $\text{CH}_2$  qrupunun optik sıxlığının dəyişməsi istifadə etdiyimiz polimer matrisada gedən erroziya proseslərinin proqnozu üçün istifadə edilmişdir.  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2$  qrupların optik sıxlığının dəyişmə xarakteri pyezoelektrik altlığında baryer tipli elektrik qaz boşalmasının təsiri şəraitində gedən prosesləri proqnozlaşdırmağa və pyezoaltlığın mexaniki olaraq zədələnməsinin qarşısını almağa imkan verir.

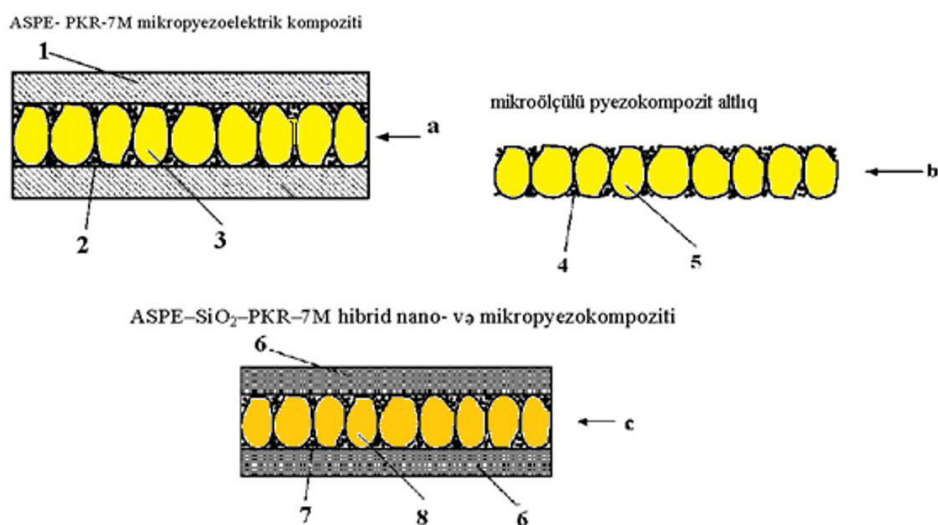
Bütün yuxarıda göstərilənləri nəzərə alaraq eyni polimer matrisa əsasında alınmış nano- və mikroölçülü dispers fazaya malik kompozitlərin hibridi əsasında ye-

ni nəsil pyezoelektrik materialların alınma texnologiyası təklif edilmişdir. Təklif olunan texnologiyanın ümumi modeli şəkil 4-də verilmişdir [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

Təklif olunan texnoloji proseslərin yerinə yetirilməsində əsas faktorlardan biri polimer fazanın həlledicidə həll edilməsi üçün temperaturun seçilməsidir. Bu temperatur mikrohissəciklərə malik olan polimer altlıqda fazalararası sərhəddəki polimer fazanın ərimə temperaturundan kiçik olmalıdır, yəni mikropyezohissəciyə malik olan altlığın fiziki strukturu və quruluşu saxlanılmalıdır (şəkil 4, 2b).



Şəkil 3. PP-nin İQ spektrindəki zolaqların optik sıxlığının aşınma müddətindən asılılığı. 1 –  $3200 \text{ sm}^{-1}$ -OH; 2 –  $4327 \text{ sm}^{-1}$ - $\text{CH}_2$ ; 3 –  $1720 \text{ sm}^{-1}$ -  $\text{C}=\text{O}$ ; qrupları. Elektrik qaz boşalmasının yaratdığı dielektriklərlə əhatə olunmuş hava aralığının qalınlığı  $d=4\text{mm}$ , plazmaya tətbiq olunmuş gərginlik  $U=20 \text{ kV}$ .



Şəkil 4. ASPE - nanohissəcik  $\text{SiO}_2$  - pyezokeramika PKR-7M nano-və mikropyezokompozitin hibridinin formalaşmasının struktur sxemi. a) ASPE- PKR-7M mikropyezoelektrik kompoziti. b) polimerin səthə yaxın qatının həll olmuş halda olan mikropyezoelektrik kompoziti. c) ASPE- $\text{SiO}_2$ -PKR-7M hibrid nano- və mikropyezokompoziti. 1-səthəyaxın polimer oblastı; 2-fazalararası polimer qatı; 3-pyezohissəcik; 4-üst polimer qatının olmadığı halda fazalararası təbəqə; 5-pyezokompozit struktur (altlıq) (b, 5); 6-nanostrukturlanmış səthəyaxın polimer qatı; 7- nanohissəcik  $\text{SiO}_2$ ; 8 – nano- və pyezohibrid kompoziti (c, 8).

[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] işlərində göstərilmişdir ki, üzvi və qeyri-üzvi kompozitlərin sərhəddində strukturu qeyri-üzvi faza kimi götürdüyümüz pyezokeramik hissəciklərin səthinin təsiri altında formalaşan yeni bir faza yaranır. Bu fazada polimerin strukturu və xassələri ilkin götürdüyümüz polimer matrisanın analoji xarakteristikalarından fərqlidir: elektrik qaz boşalması plazmasının təsirinə qarşı davamlılığı və az erroziya qabiliyyətinə malik olması. Fazalararası sərhəddə yaranan və baryer tipli elektrik qaz boşalması plazmasının təsirinə yüksək davamlılığı, stabil elektrik yük halına malik olması polimer-mikroölçülü pyezokeramik fazaya malik kompozitlərin əsasında unikal fiziki və mexaniki xassələrə malik pyezoelektrik altlığın yara-

dılmasına imkan verir.

## **YEKUN NƏTİCƏ**

Aparılan eksperimentlər göstərir ki, hətta həcmi payı 0,25 - 1,5% olan SiO<sub>2</sub> nanohissəciklərini polimer matrisaya saldıqda onun fiziki və mexaniki xassələri kifayət qədər artır [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

Polimer – nanoölçülü SiO<sub>2</sub> və polimer – mikroölçülü Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> ailəsinə mənsub kompozitlərin hibridinin alınması üçün, polimer – mikroölçülü pyezoelektrik kompozit altlığın elektrik qaz boşalması plazması üsulu ilə alınmasının texnologiyası işlənmişdir;

- 
- [1] *M.K. Керимов, M.A. Курбанов, A.A. Мехтили, Г.Г. Алиев, И.С. Султанакмедова, Ф.Н. Татардар и др.*. ЖТФ., 2011, т. 81, вып. 8, с. 127-134.
- [2] *M.A. Курбанов, Ф.Н. Татардар, A.A. Мехтили и др.*. Электронная обработка материалов, 2011, т. 47, вып.1, с. 87-95.
- [3] *Ю.Г. Фролов*. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. Для вузов Ю.Г. Фролов. 3-е изд. М.: Альянс – Пресс, 2004, 464с.
- [4] *R.C. Kani*. J. Polymer Sci., 2001, v. 2, p. 345-356.
- [5] *I.R. Nabiullin*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2007, vol. 468, p. 257-263.
- [6] *K.L. Ng, H.L.W. Chan, C.L. Choy*. Piezoelectric and piroelectric properties of PZT/P (VDF - TrFE) composites with constituent phases poled in parallel or antiparallel directions. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., a. Freq. Contr., 2000, v. 47, No 6, p. 1308-1315.
- [7] *M.A. Kurbanov, A.A. Bayramov, N.A. Safarov, F.N. Tatar dar, A.A. Mextili, I.S. Sultanaxmedova*. Hybrid piezoelectric composites with high electromechanical characteristics. US Patent No.8,030,829 B1, 2011

**M.A. Kurbanov, F.N. Tatar dar, İ.S. Ramazanova, A.F. Nuraliev, Z.A. Dadashov**

## **TECHNOLOGY OF OBTAINING A PIEZOELECTRIC SUBSTRATE FOR THE CREATION OF POLYMER-NANO- AND POLYMER-MICRO-SIZED HYBRID COMPOSITES**

The matrix-type polymer materials suggested by us are a hybrid of polymer composites consisting of piezoelectric nano- and microparticles. Hybrid structural piezoelectric materials consist of a nanostructured surface layer and a polymeric piezoelectric substrate. A polymer layer deposited on piezoelectric substrate in the hybrid type composite, is nanostructured and it replaces the surface layer in the matrix type composite. In the hybrid nanostructured composites, the polymer – piezoceramic substrate composes the micro piezoelectric phase while the SiO<sub>2</sub> polymer builds the nanophase.

**M.A. Курбанов, Ф.Н. Татардар, И.С. Рамазанова, А.Ф. Нуралиев, З.А. Дадашов**

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕР-НАНО- И ПОЛИМЕР-МИКРОРАЗМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Предлагаемые полимерные материалы матричного типа представляют собой гибриды полимерных композитов, состоящих из пьезоэлектрических нано- и микрочастиц. Гибридные структурные пьезоэлектрические материалы состоят из наноструктурированного поверхностного слоя и полимерной пьезоэлектрической подложки. Слой пьезоэлектрического полимера наноструктурирован. Полимер-пьезокерамическая подложка определяет микропьезоэлектрическую фазу, а полимер SiO<sub>2</sub> определяет нанофазу.

*Qəbul olunma tarixi: 22.06.2021*