

ELEKTROTERMOBOŞALMA KRİSTALLAŞMASININ KOMPOZİTLƏRİN ELEKTRET, PYEZOELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

H.S. ƏLİYEV

Azərbaycan Texniki Universiteti,
Bakı, AZ 1073, H. Cavid pr. 23,
E-mail: hikmet_2005@mail.ru

Polimer materiallarda müxtəlif elektrofiziki və kimyəvi faktorların təsiri ilə stimullaşdırılmış həcmi yüklərin formalaşma mexanizmləri nəinki nəzəri başa düşülməli, həmçinin mümkün qədər polimerlərin müəyyən xassələrinin dəyişməsinə əsasən eksperimental nəticələrlə əsaslandırılmalıdır. Bununla əlaqədar olaraq, polimerlərdə və onların kompozitlərində (elektret, pyezoelektrik, həcmi mikroboşalmaların həyəcanlanması və sönməsi və elektrotermoluminissensiya, elektrotermostimullaşdırılmış depolyarlaşma) yalnız müxtəlif tələlərdə həcmi yüklərin, və ya polimerin kvaziqadağan zonasının hallarının mövcudluğu ilə izah oluna bilər, tərəfimizdən öyrənilmiş effektlərin eksperimental nəticələrini misal göstərmək mümkündür.

Açar sözlər: polimer, elektrik boşalması, kompozit, qismi boşalma, qaz aralığı, elektret, elektrotermoluminissensiya, kvaziqadağan zona.

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

UOT: 666.9-129

Polimer dielektrikin energetik spektrinin tədqiqi zamanı polimerin daxili quruluşunun nizamsızlığını və onun həcmində təsadüfi potensialın yaranma ehtimalını nəzərə almaq lazımdır. Fiziki-kimyəvi strukturun nizamsızlığı, onunla bağlı energetik spektrdə olan dəyişikliklər, özünü elektrofiziki xassələrin pisləşməsinə və polimerlərin yeni xassələr əldə etməsində göstərən nəticələr polimer dielektriklərin və onlar arasında aktiv kompozitlərin elektrofizikasının tədqiqat obyektləridir. Elə nizamsızlıq dərəcəsi, kvaziqadağan zonasında lokal səviyyələrin enerjiyə görə paylanması strukturunu, elektrik keçiriciliyinin aktivasiya enerjisini və deməli, yükdaşıyıcıların polimerin həcminə daşınmasını təyin edəcəkdir. Polimerin elektrik keçiriciliyinin aktivasiya enerjisinin (W_a) onun qadağan zonasının eni ilə müqayisəsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Əgər W_a qadağan zonasının eni ilə müqayisə ediləndirsə, onda yükdaşıyıcıların valent zonadan keçiricilik zonasına daşınması nəzərə alınmalıdır. Bu zaman elə şərait yaranır ki, elektrik keçiriciliyinin və elektret halının polimerin strukturu və morfoloji quruluşundan müxtəlif növ termoemal və s. zamanı zəif asılılığı meydana gəlir.

Ona görə də, polimerlərin strukturunun nizamsızlığının məqsədyönlü şəkildə dəyişməsi və onların quruluşunun morfoloqiyasının qiyməti və elektrofiziki xassələrə təsiri əsasında aktiv xassələrin və elektrofiziki proseslərin, əsasən də polimerlərin elektrik keçiriciliyinin aktivasiya enerjilərinin qiymətinin yaxşılaşdırılması şərtlərinin daha dəqiq və əsaslandırılmış qiymətləndirilməsi vacibdir. Polimer materiallar üçün makrofiziki xassələrin (ϵ , $tg\delta$, ρ_v , ρ_s) onların üst molekulyar strukturunun (ÜMS) parametrləri və formalarından kəskin asılılığı mövcuddur. Məsələn, əsaslı olaraq hesab edilir ki, kristallik materiallardan fərqli olaraq polimerlərin əksər elektrofiziki xassələri başlıca olaraq molekulyar quruluşla deyil, ÜMS elementləri ilə təyin olunur [1, 2].

Xüsusən mexaniki və elektrik möhkəmliyi xassələri makromolekul kiplərinin xarakterik detalları və

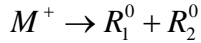
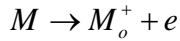
molekullarası qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə təyin olunur. Beləliklə, polimerlər və onlar əsasında kompozitlərin heterogen quruluşunun xüsusiyyətləri elektrik və aktiv xassələrə, xüsusən də elektrik keçiriciliyi, elektret yükü və pyezomodula həlledici təsir göstərməlidir ki, bu da özünü göstərilən proseslərin W_a aktivasiya enerjisinin qiymətində göstərir.

Göstərilən effekt və proseslər (elektret, pyezoelektrik, yüklərin köçürülmə və lokallaşması) üçün ən əvvəl strukturun dəyişməsinə və onunla əlaqəli elektronların hərəkəti yolunda potensial çuxurların periodikliyi nizamlamaq lazımdır. Kompozitin ərimə temperaturunda və elektrik boşalması, ionlaşdırıcı boşalma şüalanması təsiri altında kristallaşması həyata keçirilərkən bu pozuntular həm kimyəvi, həm də fiziki ola bilər.

Polimer materiallarda müxtəlif temperaturalarda elektrik boşalması və onun şüalanması ilə yaranan struktur dəyişikliklərinin öyrənilməsi aşağıdakı dörd səbəbə görə maraq kəsb edir: birincisi, polimer və pyezoelektrik hissəciklərin səthlərinin onlar əsasında kompozit alınarkən məqsədyönlü şəkildə emal edilməsi üçün; ikincisi, polimerlərin elektrik köhnəlməsinin başlanğıc mərhələsinin mexanizmini aşkar etmək nöqtəyində nəzərdən; üçüncüsü, bərk cisimlərin enerjisini elektron-ion sistemə verilməsi ilə şərtlənən onların elektrik aktivasiyası perspektivi üçün; dördüncüsü, polimer materialların aktiv və elektroizolyasiya xassələrinin idarə edilməsində güclü elektrik sahəsi və boşalma effektlərinin praktiki istifadəsi üçün.

Elektrotermoboşalma kristallaşması zamanı polimerlərdə elektrik boşalması və onun şüalanması ilə struktur dəyişiklikləri məsələlərinə baxıldıqda, ilk öncə radikaləmələgəlmə və oksidləşmə reaksiyalarının inkişafını təyin etmək lazımdır. Güclü elektrik sahəsinin və boşalmanın təsirinə məruz qalmış polimer dielektriklərdə sərbəst radikalların yaranması mexanizmi haqqında hazırda tam anlaşma yoxdur. Ən əsaslandırılmış mexanizm qismi boşalmalar şəraitinə kifayət qədər uyğun gələn makromolekulların boşalma şüalanması ilə ion-

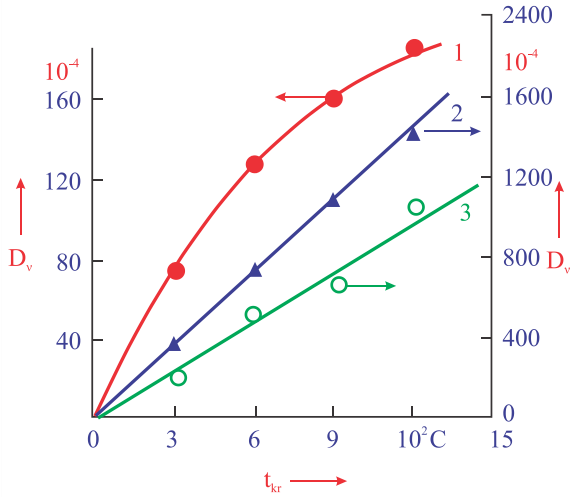
laşması və sonradan molekulyar kationun sərbəst radikal və kation fraqmentinə parçalanması mexanizmdir [3-5]:



İonlaşmış makromolekullarda kimyəvi əlaqələr həyəcənlanmışdır və nəticə olaraq asanca parçalanırlar.

Elektron bombardmanının kiçik və dərin səth tələlərində yerləşən injeksiya olunmuş yüklərin rolunu da qeyd etmək lazımdır.

Dəyişən sinusoidal elektrik sahələrində injeksiya olunmuş yüklərin bir hissəsi polyarlığın dəyişməsi zamanı yenidən elektroda daxil olurlar. Daha dərin tələlərdə lokallaşmış yüklər isə polimer kompozitə elektrotermoboşalma kristallaşması prosesində hava aralığının hər bir dəşilməsində elektrik sahəsinin intensivliyini gücləndirə bilər. Elektron bombardmanı və güclü lokal sahənin mövcudluğu da radikaləmələgəlməni inisiyasiya edir.



Şəkil 1. YSPE + 5% QST kompozitin elektrotermoboşalma kristallaşması zamanı İQ – spektrində meydana gələn zolaqların optik sıxlığının dəyişməsi. $U = 16$ kV, $U_d = 11,8$ kV, $d_h = 4$ mm, $v_{soy} = 2$ dər/dəq, $\Delta W = 1,4 \cdot 10^{-6}$ C. 1- $\nu = 3380$ (OH) sm^{-1} ; 2- $\nu = 1735$ (C=O) sm^{-1} ; 3- $\nu = 1280$ (C-O-C) sm^{-1} .

Elektrik boşalmasının göstərilən faktorlarının birlikdə təsiri nəticəsində radikaləmələgəlmənin intensivliyi, sonradan polimer zəncirlərin oksidləşməsi, makromolekulların mütəhərriqliyi və ölçülərinin dəyişməsi, kimyəvi və fiziki strukturların heterogenliyinin (nizamsızlığının) artması və sonda kompozitin polimer fazasının kristallaşmasının şərtləri təyin olunurlar. Nizamsızlığın artması polimer – pyezoelektrik kompozitlərdə yüksək elektret və pyezoelektrik effektlərin formalaşmasında başlıca şərtlərdən biridir.

Şəkil 1-də YSPE + 5% QST kompozitin elektrik boşalmasının birgə təsiri şəraitində kristallaşması prosesində polimer matrisasının İQ – spektrində meydana gələn zolaqların optik sıxlığının dəyişməsi verilmişdir.

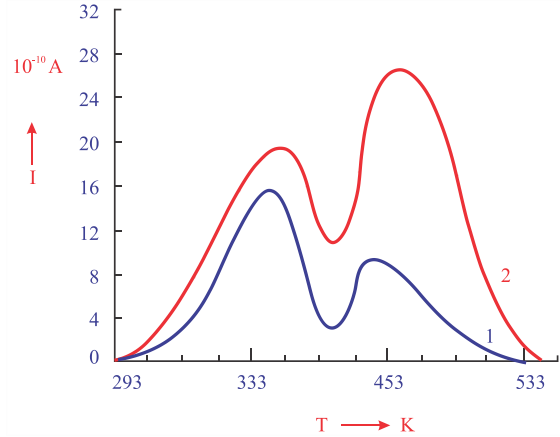
Alınmış nəticələr göstərir ki, hətta elektroboşalma kristallaşmasının çox kiçik zaman müddətində belə

polimer matrisanın strukturu intensiv dəyişikliyə məruz qalır, yəni polimer fazanın nizamsızlığı artır.

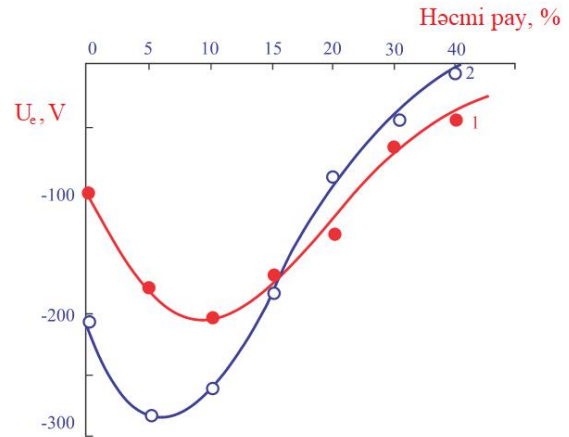
Şəkil 2-də YSPE + QST – 19 kompozitin iki hal üçün TSD-ləri verilmişdir:

yalnız temperatur – zaman rejiminin variasiyası ilə kristallaşmış və sabit sahənin ($E_p = 2,5 \cdot 10^6$ V/m) və temperaturun ($T_p = 393$ K) təsiri altında polyarlaşmış kompozitlər üçün;

elektrik boşalması, temperaturun, boşalma şüalanmasının birgə təsiri şəraitində kristallaşmış və $E_p=2,5 \cdot 10^6$ V/m və $T_p = 393$ K şəraitdə polyarlaşmış kompozitlər üçün.



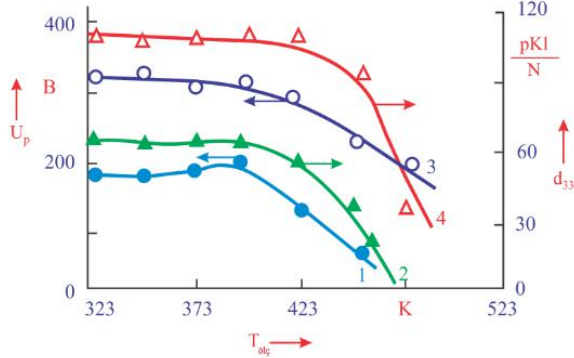
Şəkil 2. YSPE + QST – 19 kompozitin TSD əyriləri. 1 – temperatur – zaman rejiminin variasiyası ilə kristallaşmış kompozit üçün; 2 – elektrotermoboşalma kristallaşmış kompozit üçün.



Şəkil 3. Halogenli polimer ($\Phi - 42$) və QST – 19 əsasında kompozitin potensialın elektret fərqi pyezofazanın (QST – 19) həcmi payından asılılığı. 1 – termokristallaşma; 2 – elektrotermoboşalma kristallaşması. $E_p=8 \cdot 10^6$ V/m; $T_p=420$ K; $t_p = 0,5$ saat

Göründüyü kimi, polyarlaşmanın eyni şərtlərində elektrik boşalması və temperaturun təsiri altında (elektrotermoboşalma kristallaşması) kristallaşmış kompozitin bütün TSD spektri üzrə depolyarlaşma cərəyanının qiyməti termokristallaşmış kompozitlərdə olduğundan kifayət qədər çoxdur. Elektrotermoboşalma kristallaşmış kompozitlərdə külli miqdarda yükün toplanması qabiliyyəti onlarda yüksək elektret (şəkil 3) və pyezoelektrik (şəkil 4) hallarının formalaşmasına gətirir. Bu

kompozitlərdə pyezomodulun stabilliyinin temperatur intervalı və elektret potensialları fərqi də böyüyür.



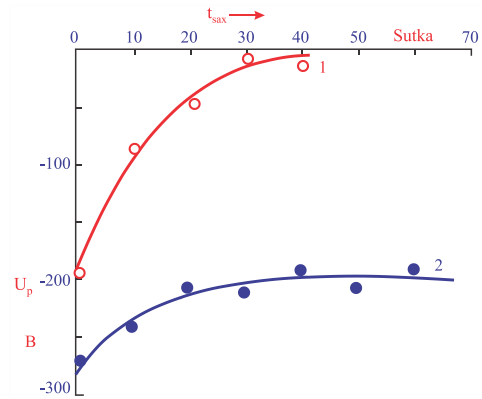
Şəkil 4. YSPE + QST kompozitinin potensiallarının elektret fərqinin U_p (əyriylər 1,3) və pyezomodulun d_{33} (əyriylər 2,4) ölçmə temperaturundan asılılığı. 1 - YSPE + 10 % QST – 19 – termokristallaşmış kristallaşma; 2 - YSPE + 60 % QST – 19 – termokristallaşmış kristallaşma; 3 - YSPE+5% QST – 19 – elektrotermoboşalma kristallaşması; 4 - YSPE + 60 % QST – 19 – elektroboşalma kristallaşması

Halogenli polimer matrisalar əsasında kompozit elektretlər çox stabil və yüksək elektret potensialına malik olurlar (şəkil 5).

Alınmış nəticələr göstərir ki, yüksək effektiv aktiv kompozitlərin işlənilməsi üçün elektrotermoboşalma kristallaşma texnologiyasının tətbiqi daha perspektivlidir. Lakin, belə maraqlı nəticələrin tam mexanizmini aydınlaşdırmaq bu gün də mümkün deyil, belə ki bu tədqiqatlar öz inkişafının başlanğıc mərhələsindədir.

Əminliklə demək olar ki, elektrotermoboşalma kristallaşması zamanı heterogenlik və deməli, polimer fazanın nizamsızlığı kifayət qədər artır ki, bu da

polimerin kvaziqadağan zonasında enerjiyə görə lokal səviyyələrin artmasına kömək edir. Belə hal polimer fazanın yük halının artması və deməli, polimer – pyezoelektrik kompozitinin elektret və pyezoelektrik hallarının yaxşılaşması ilə müşayiət olunur.



Şəkil 5. $\Phi - 42 + QST$ kompozitinin potensiallarının elektret fərqinin saxlama müddətindən asılılığı. 1 - $\Phi - 42 + 10\%$ QST – termokristallaşma; 2 - $\Phi - 42 + 5\%$ QST – elektrotermoboşalma kristallaşması. $E_p = 8 \cdot 10^6 \text{ V/m}$; $T_p = 420 \text{ K}$; $t_p = 0,5$ saat

NƏTİCƏ

Müəyyən edilmişdir ki, kompozitlərin elektrotermoboşalma kristallaşması polimer fazanın kimyəvi və fiziki strukturlarının heterogenliyinin artması ilə müşayiət olunur və sonrakı, onlarda yüksək elektret, pyezo- və piroelektrik halların formalaşmasına gətirən elektron – ion, polyarlaşma və fiziki kimyəvi proseslərin mənbələri olur.

- [1] В.М. Сутягин, О.С. Кукурина., В.Г. Бондалетов. Основные свойства полимеров: учебное пособие Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. с. 68-75.
- [2] Х.С. Алиев. Влияние электротерморазрядовой кристаллизации на электретные, пьезоэлектрические и теплофизические свойства композитных преобразователей. Украина, Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова (Научные труды ОНАС им. А.С. Попова), 2019, № 2, 117-123 с.
- [3] В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. Физика и химия полимеров. Учеб. пособие. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. с. 14-20.

- [4] G. Schoukem. Relationship Between Stress and Orientation Induced Structures During Uniaxial Drawing of Poly(ethylene 2, 6 naphthalate). Polymer. 1999, v. 40. No 20, 5637 p.
- [5] М.М. Ревяко. Теоретические основы переработки полимеров: учеб. пособие для студентов по специальностям «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», «Упаковочное производство», «Машины и технология обработки материалов давлением». М.М. Ревяко, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2009. с. 26-47.

Kh.S. Aliyev

INFLUENCE OF ELECTROTHERMODISCHARGE CRYSTALLIZATION ON THE ELECTRET AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITES

The mechanisms of the formation of space charges stimulated by various electrophysical and chemical factors in polymeric materials should be understood theoretically or qualitatively, but also on the basis of experimental results, which are based as much as possible on changes in certain properties of polymers. In this regard, we can cite as an example the

experimental results of the effects we studied in polymers and their composites (electret, piezoelectric, excitation and quenching of volumetric microdischarges and electrothermoluminescence, electrically thermally stimulated depolarization), which can only be explained by the presence of space charges in various traps or states of the quasigap zone of the polymer.

Х.С. Алиев

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОРАЗРЯДОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Механизмы образования объемных зарядов, стимулированных различными электрофизическими и химическими факторами, в полимерных материалах следует понимать не только теоретически, или исходя из экспериментальных результатов, максимально основанных на изменении тех или иных свойств полимеров. В связи с этим можно привести в пример экспериментальные результаты изученных нами эффектов в полимерах и их композитах (электретный, пьезоэлектрический, возбуждение и тушение объемных микрозарядов и электротермолюминесценция, электротермостимулированная деполяризация), которые можно объяснить только наличие объемных зарядов в различных ловушках или состояниях квазизапретной зоны полимера.

Qəbul olunma tarixi: 17.01.2023