

QAMMA ŞÜALANMA İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ YSPE/ZrO₂ NANO- VƏ MİKROKOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİ

M.A. NURİYEV¹, A.A. NƏBİYEV², A.A. SHÜKÜROVA¹, A.I. GASIMOVA¹

¹Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyi, Radiasiya Problemləri İnstitutu, Azərbaycan, Bakı, Az-1073, B.Vahabzadə küç.9.

²Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutu, 141980, Dubna, Rusiya

e-mail: musa_nuriev@mail.ru

Yüksək sıxlıqlı polietilenlə (YSPE) mikro- və nanoölçülü sirkon dioksid (ZrO₂) əsasında alınmış YSPE/ZrO₂ kompozitlərinin elektrofiziki xassələri tədqiq edilmişdir. YSPE/ZrO₂ kompozitlərinin elektrofiziki xassələrinə hər iki ölçülü doldurucunun və qamma şüalanmanın təsiri araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərdə doldurucu konsentrasiyasının mikrokompozitlərə nisbətən daha yüksək olması fazalararası effektiv səthin artmasına və komponentlərarası qarşılıqlı təsirin yüksəlməsinə səbəb olur. Qamma şüalanma dozasının artması isə radiasiya tikilmələri sıxlığının artması səbəbindən fazalararası adgeziv qarşılıqlı təsirin artmasına və matrisada makromolekulların mütəhərrikiyinin aşağı düşməsi ilə nəticələnir.

Açar sözlər: YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompoziti, polietilen, elektrofiziki xassələr, qamma şüalanma

DOI:10.70784/azip.2.2024344

GİRİŞ

Öz aralarında molekulyar səviyyədə qarşılıqlı təsirdə olan üzvi və qeyri-üzvi komponentlərin qarışığından alınan nanokompozit materiallar bu günümüzün perspektivli və müasir materialları hesab olunur. Bu yeni kompozit materialların xüsusiyyəti onları təşkil edən qeyri-üzvi komponentin nanometr ölçüsündə olmasıdır. Bu zaman üzvi komponent-matrisa qismində təyinatından asılı olaraq istənilən karbon zəncirli və ya element orqanik polimer götürülə bilər. Qeyri-üzvi komponent qismində isə təyinatından asılı olaraq nanoölçülü müxtəlif metallar, metal oksidlər, laylı silikatlar, seolitlər, karbon strukturları (qrafit, qrafen, fulleren, almaz), seqnetoelektriklər, metal xalkogenidlər və digər yarımkeçirici birləşmələrin narin, nanoölçülü hissəcikləri istifadə oluna bilər. Bu komponentlər əsasında formalaşdırılan nanokompozitlər destruksiyaya davamlılığa, elektrofiziki xassələrində fərqlərə, termik və mexaniki xassələrinin yaxşılaşmasına görə mikron ölçülü hissəciklərlə alınmış kompozitlərlə müqayisədə bir çox üstün xassələrə malik olurlar [1]. Nanodoldurucular əsasında alınmış kompozitlərin dielektrik xassələrində müşahidə olunan bu fərqlərin səbəbi nanohissəciklərin yüksək effektiv səth sahəsi [2], səth sahəsinin artması hesabına polimerdə baş verən morfoloji dəyişikliklər [3] və kənar təsirlərin (elektrik və ya maqnit sahəsi, istilik və ionlaşdırıcı radiasiya) səpilmə mexanizminin dəyişməsi ola bilər. Nəzərə almaq lazımdır ki, adını çəkdiyimiz bu faktorlar nanomaterialların təkcə elektrofiziki xassələrinin deyil, həm də digər xassələrinin (məsələn: optik, termik, mexaniki və s.) dəyişməsinə səbəb olur [4]. Nanokompozit materialların xassələrinin müəyyənəşdirilməsi zamanı nanohissəciklərin effektiv səth sahəsi əhəmiyyətli rol oynayır. Nanohissəciklərin ölçüləri kiçildikcə onların səth sahəsinin həminə olan nisbəti artmış olur. Kompozit polimer matrisa ilə eyni sayda hissəcik əsasında alındığı halda nanokompozitlərdə hissəciklərin konsentrasiyası və fazalararası sərhəd layının sahəsi, yəni effektiv səth, mikrokompozitlərə nisbətən dəfələrlə böyük olmuş olur. Belə böyük fazalararası sərhəd layı polimerlə hissəciyin

qarşılıqlı təsir oblastının artmasına və kompozitin, həcmi polimerdən fərqli xassələr əldə etməsinə səbəb olur [2, 5]. Komponentlərin fazalararası sərhəd layının mikrokompozitlərlə müqayisədə nanokompozitlərdə daha yüksək olması onların xassələrində ciddi fərqlərin yaranması ilə nəticələnir [6-7]. Polimerlə hissəcik arasında qarşılıqlı təsirin, yəni adgeziyanın, güclü olmasından asılı olaraq fazalararası sərhəd layında polimer zəncirlərinin digər oblastdakı zəncirlərlə müqayisədə daha yüksək və ya aşağı mütəhərrikiyə malik olacaq. Bu isə öz növbəsində kompozitin şüşələmə temperaturunun artmasına [8] və ya azalmasına [2] səbəb olur. Güman olunur ki, nanohissəciklərin polimerə əlavə edilməsi ilə yaranan fazalararası sərhəd layında qarşılıqlı təsir hətta doldurucu miqdarının aşağı qiymətlərində belə materialın elektrik xassələrinə təsir edir [9-10]. Deyilənlərdən məlum olur ki, kompozitlərin elektrik, termik və mexaniki xassələrində baş verən dəyişikliklərin səbəbi əsasən doldurucunun ölçüsüdür, onun kimyəvi tərkibi ölçüsü ilə müqayisədə bu xassələrə nisbətən az təsir edir və alınmış nanokompozitin material kimi xarakterini əsasən doldurucunun ölçüsü təyin edir [11]. Polimerə nanohissəciklərin əlavə edilməsi ilə fazalararası sərhəd layına məxsus effektiv səth sahəsinin artması nəticəsində matrisanın morfologiyasında baş verən ciddi dəyişikliklər nanokompozitin elektrofiziki xassələrinə də təsir edir [3,12].

Təsvir etdiyimiz mexanizmlərlə şərtlənən fiziki xassələrə malik nanokompozitlərin perspektivliyi onların elektrofiziki xassələrinin tədqiqini stimullaşdıran əsas səbəblərdən biridir. Elektrofiziki xassələri, fəza yüklərinin təbiətini və relaksasiya proseslərini öyrənərkən nanoölçülü hissəciklərin rolunu başa düşmək üçün nanokompozitlərdə fazalararası oblastın tədqiqi vacibdir [13-15]. Kompozitlərdə fazalararası oblastın xarakteristikası təkcə hissəciklərin ölçüsü ilə deyil, həm də onun səthinin morfologiyası və kimyəvi təbiəti ilə təyin olunur. Təqdim etdiyimiz məqalədə məqsəd yüksək sıxlıqlı polietilenlə (YSPE) mikro- və nanoölçülü sirkon dioksid (ZrO₂) hissəcikləri əsasında alınmış

YSPE/ZrO₂ nano- və mikro kompozitlərinin elektrofiziki xassələri arasında fərqlərin araşdırılması və bu xassələrə qamma şüalanmanın təsirinin tədqiqi olmuşdur.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

YSPE ilə nano- və mikro ölçülü ZrO₂ hissəcikləri

əsasında YSPE/ZrO₂ kompozitləri müxtəlif həcm nisbətində çəkilmiş komponentlərin mexaniki qarışığının 165-170°C temperaturda, 10MPa təzyiqdə, *t*=5dəq. Müddətində termik preslənməsi və buzlu suda soyudulması üsulu ilə alınmışdır. Kompoziti təşkil edən komponentlər haqqında məlumat cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

Komponent	Orta ölçü,	Struktur quruluşu	Xüsusi sıxlığı,q/m ³	Xüsusi səth sahəsi, m ² /q	Kristallıq dərəcəsi, %	İstehsalçı, mərkəz
YSPE	50-63 mkm	(-CH ₂ -CH ₂ -) _n	0,958	–	~60	20806-024, Rusiya
ZrO ₂ sferik	20-30 nm	monoklinik	5.68	35	–	Sky Spring Nanomaterials, Inc. Houston, USA
ZrO ₂ sferik	1-10 mkm	monoklinik	5.7	–	–	https://www.xingluchemical.com/ru/

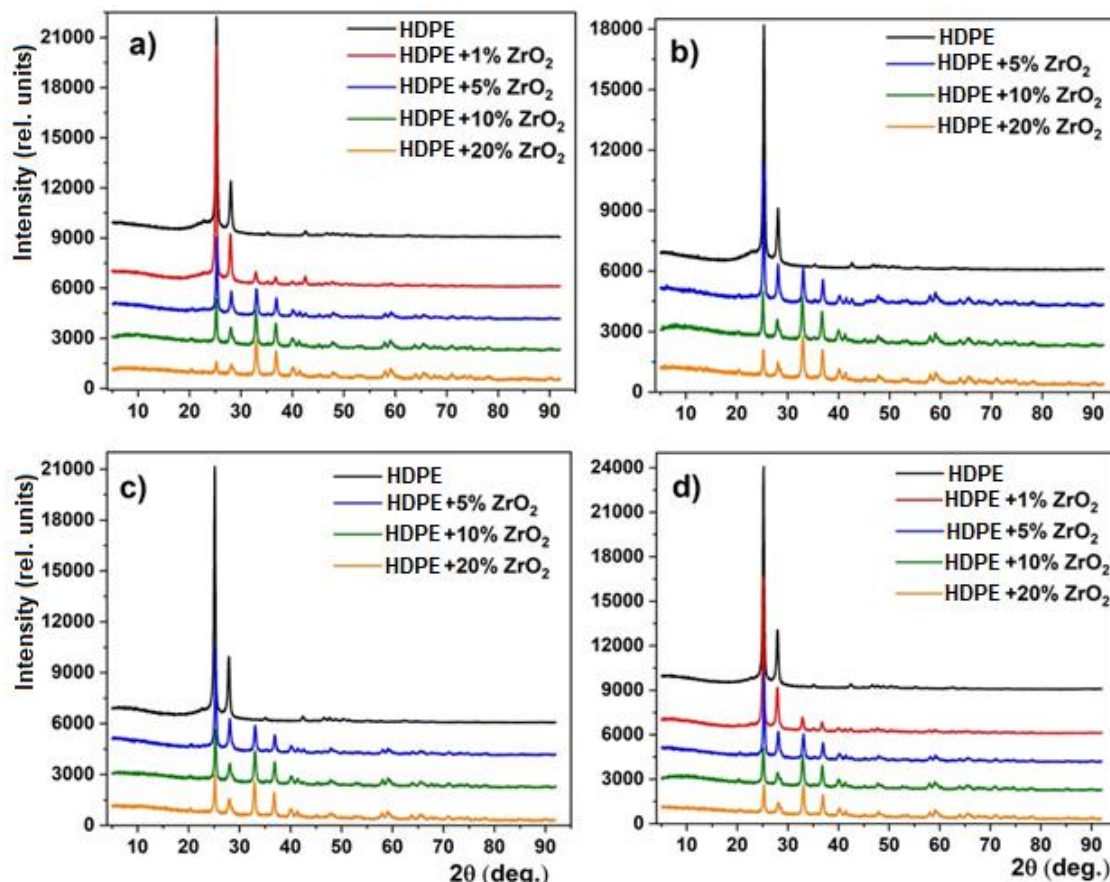
Nazik təbəqə şəklində alınmış YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin qalınlığı *h*~110÷130 mkm, diametri isə *d*~48 mm olmuşdur. Kompozitlərdə doldurucunun miqdarı isə həcmə görə 1, 3, 5, 10 və 20% olmuşdur. Hər iki növ kompozitlər ⁶⁰Co izotopu əsasında işləyən MRX-γ-25 qurğusunda (Institute of Radiation Problems of the Ministry of Science and Education) 100, 300, 500 kGy dozaya qədər qamma şüalanma ilə işlənmişdir. Şüalanma zamanı doza gücü 2,7 kGy/saat olmuşdur.

YSPE və YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozit nümunələrinin elektrofiziki parametrlərinin (*ε*, *tgδ* və *ρ*) ölçülməsi E7-20 immittans ölçəninin köməyi ilə, nü-

munələrin sabit sürətlə qızması rejimində (~2,5K/dəq.) aparılmışdır. Nümunələrin elektrofiziki parametrlərinin 293-443K intervalında temperatur asılılığı tezliyin *ν*=1kHz qiymətində və tezlik asılılığı isə 20-10⁶ Hz tezlik diapazonunda otaq temperaturunda ölçülmüşdür.

RENTGEN STRUKTUR ANALİZ

İonlaşdırıcı radiasiyanın YSPE və YSPE/ZrO₂ nano-kompozitlərinin kristal və amorf strukturunda yaratdığı dəyişikliklərin tədqiqi Rentgen difraksiya üsulu ilə aparılmışdır.



Şəkil 1. İlk (a) və 100(b), 300(c), 500 kGy(d) dozada şüalandırılmış təmiz polietilenin və müxtəlif həcm nisbətində alınmış YSPE/ZrO₂ kompozitlərinin Rentgen difraksiya (XRD) spektrləri.

Rentgen difraksiya spektrindən görüldüyü kimi polietilenin əsas Breqq difraksiya pikləri 25.312° (110) və 28.083° (200) bucaqlarda müşahidə edilir və onlar polietilenin elementar kristal qəfəsinin ortorombik struktura aid olduğunun göstəricisidir [16.]. Təmiz polietilenin və kompozitlərinin şüalanmadan əvvəl və sonra difraksiya spektrləri müqayisə edilmiş və göstərilmişdir ki, şüalanmadan sonra polietilenin difraksiya piklərinin intensivliyi təqribən 300kGy dozaya qədər artır və sonra stabilləşir (şəkil 1). İntensivliyin artması radiasiyadan sonra polimer – doldurucu fazalararası sərhəddində, doldurucunun yaxın ətrafında gedən tikilmələrin hesabına kristallıq dərəcəsinin artdığını sübut edir. Qamma radiasiyanın təsirinin başlanğıcında polimer zəncirlərinin destruksiyası səbəbindən yaranan qısa zəncirli molekulların seqmental hərəkəti və ya mütəhərriqliyi yüksəlir. Qısa makromolekul zəncirlərinin kristallaşma qabiliyyəti uzunzəncirli molekulların kristallaşmasından dəfələrlə sürətli olduğundan radiasiya dozasının təsirindən artan qısa zəncirli molekulların tikilmə prosesində iştirakı kristal fazanın nisbətən artması ilə nəticələnir.

İlkin YSPE/ZrO₂ kompozitlərinin XRD rentgenoqramlarından doldurucunun həcmi miqdarının artması ilə polietilenin əsas (110) və (200) reflekslərində difraksiya piklərinin innetsivliyinin kiçilməsi, (200) piklərinin yarıməninin (β) isə böyüməsi, yəni, kristallitlərin ölçülərinin kiçilməsi müşahidə edilir. Deyilənlər qamma şüalanma ilə işlənmiş kompozit nümunələri üçün də doğrudur. Burada qeyd etmək lazımdır ki, şüalanma dozasının artması ilə difraksiya piklərində intensivlik daha asta sürətlə azalır. Analizlərin nəticələri göstərir ki, təmiz YSPE qamma şüalanmadan sonra həm (110) refleksinə görə, həm də (200) refleksinə görə kristallitlərin ölçülərinin dəyişməsi əsasən radiasiya proseslərinin, tikilmə və destruksiyanın hesabına baş verir [17].

NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

İndi ilkin və müxtəlif dozalarda qamma şüalanmaya məruz qalmış YSPE və YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozit nümunələrinin elektrofiziki xassələrinin tədqiqindən alınmış nəticələrin müzakirəsinə keçək. Əvvəlcə YSPE və YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğu (şəkil 2) və dielektrik itkiləri tangensinin (şəkil 3) tezlik asılılıqlarını təhlil edək. YSPE və YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığından görüldüyü kimi, YSPE təbəqələrində şüalanma dozasının artması ilə elə bir ciddi dəyişiklik müşahidə olunmur. İlkin YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin $\epsilon=f(\nu)$ asılılıqlarının müqayisəsi nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğu qiymətinin mikrokompozitlərdən təqribən 1,5÷2 dəfəyə qədər yüksək olduğunu göstərir. Nano- və mikrokompozitlərin həm qamma şüalanmadan sonrakı qiymətlərində, həm də $\epsilon=f(\nu)$ asılılıqlarının ölçülən tezlik intervalında dəyişmə kinetikasında kifayət qədər fərqli nəticələr müşahidə olunur. YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinin $\epsilon=f(\nu)$ asılılıqlarından udulma dozasının 500kGy qiymətinə qədər dəyişməsi ilə dielektrik nüfuzluğunun kəskin azaldığını, tezlik boyunca dəyişmə kinetikasında isə müəyyən qədər stabilləşmə

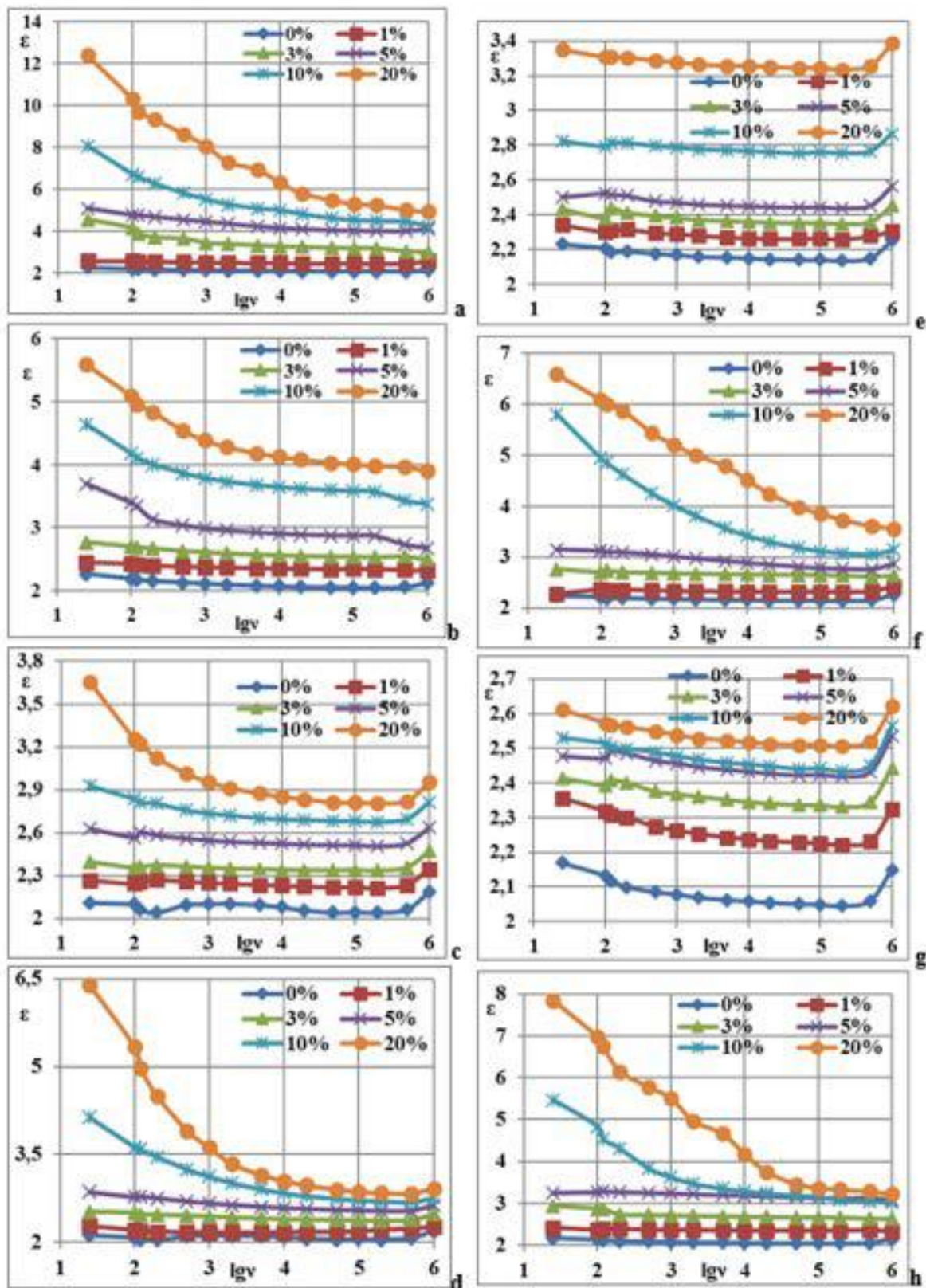
olduğunu görürük. Güman edirik ki, bunun səbəbi nanoölçülü ZrO₂ hissəciklərinin nisbətən yüksək konsentrasiyasıdır ki, nəticədə radiasion tikilmələrin miqdarı artır və polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyi aşağı düşür. Qamma şüalanmaya məruz qalmış nanokompozitlərin $\epsilon=f(\nu)$ asılılıqlarında, yuxarı tezliklər oblastında (10^5 - 10^6 Hz) müşahidə olunan artmaya meyl ionlaşdırıcı radiasiyanın təsirindən yaranan radikal və polyar qrupların relaksasiyasına uyğun dipol polyarizasiyasını əks etdirir. YSPE/ZrO₂ mikrokompozitlərinin $\epsilon=f(\nu)$ asılılıqlarında isə qamma şüalanma dozasının 500kGy qiymətinə qədər dəyişməsi ilə dielektrik nüfuzluğunun qiymətlərində, əsasən doldurucunun nisbətən yüksək qiymətlərində (həcmə görə 10 və 20%) alınmış nümunələr üçün müəyyən qədər artım görürük. Mikrokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun tezlik intervalı boyunca dəyişmə kinetikasında aşağı tərkibli kompozitlər üçün nisbi stabillik müşahidə olunduğu halda, yuxarı tərkibli nümunələrdə tezlik boyunca azalma müşahidə olunduğu görünür. Bunun səbəbi aşağı səth sahəsinə malik mikroölçülü ZrO₂ hissəciklərinin aşağı konsentrasiyalarında (həcmə 1-5%) qamma şüalanmanın əsasən matrisaya daha çox təsir etməsi və sərhəd proseslərinin payının nisbətən aşağı olmasıdır. Konsentrasiyanın artması ilə (həcmə 10-20%) fazalararası sərhəd prosesləri nisbətən artır və bu da Maksvel-Vaqner polyarizasiyasını gücləndirir. YSPE/ZrO₂ mikrokompozitlərinin $\epsilon=f(\nu)$ asılılıqlarında hissəciklər konsentrasiyasının yüksək qiymətlərində gördüyümüz tezlik boyunca azalma, artan Maksvel-Vaqner polyarizasiyasına məxsus daha aşağı tezliklərdə formalaşan maksimumun relaksasiyasını əks etdirir. YSPE və YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin dielektrik itkiləri tangensinin (şəkil 2) tezlik asılılıqlarından ($tg\delta=f(\nu)$) görüldüyü kimi, ilkin nümunələrdə dielektrik itkilərinin qiyməti təqribən eyni tərtibdəndir. Ciddi dəyişikliklər nano- və mikrokompozitlərin qamma şüalanmasından sonra baş verir. Qamma şüalanma ilə işlənmiş YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin $tg\delta=f(\nu)$ asılılıqlarının müqayisəsindən nanokompozitlərin dielektrik itkiləri qiymətinin mikrokompozitlərdən aşağı olduğunu görürük. Nano- və mikrokompozitlərin dielektrik itkilərinin qamma şüalanmadan sonra ölçülən $tg\delta=f(\nu)$ asılılıqlarının ölçülən tezlik intervalında dəyişmə kinetikasında təqribi oxşarlıq müşahidə olunur.

Dielektrik itkiləri qiymətinin qamma şüalanmaya məruz qalmış YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərində daha kiçik olmasının səbəbi şüalanma zamanı tikilmə prosesinin daha üstün roludur. Belə ki, qamma şüalanma nəticəsində polimer matrisada və polimer-doldurucu fazalararası sərhəddində gedən radiasion tikilmələr polimer zəncirlərinin mütəhərriqliyini aşağı salaraq sistemin keçiriciliyinin və dielektrik itkilərinin azalmasına səbəb olur.

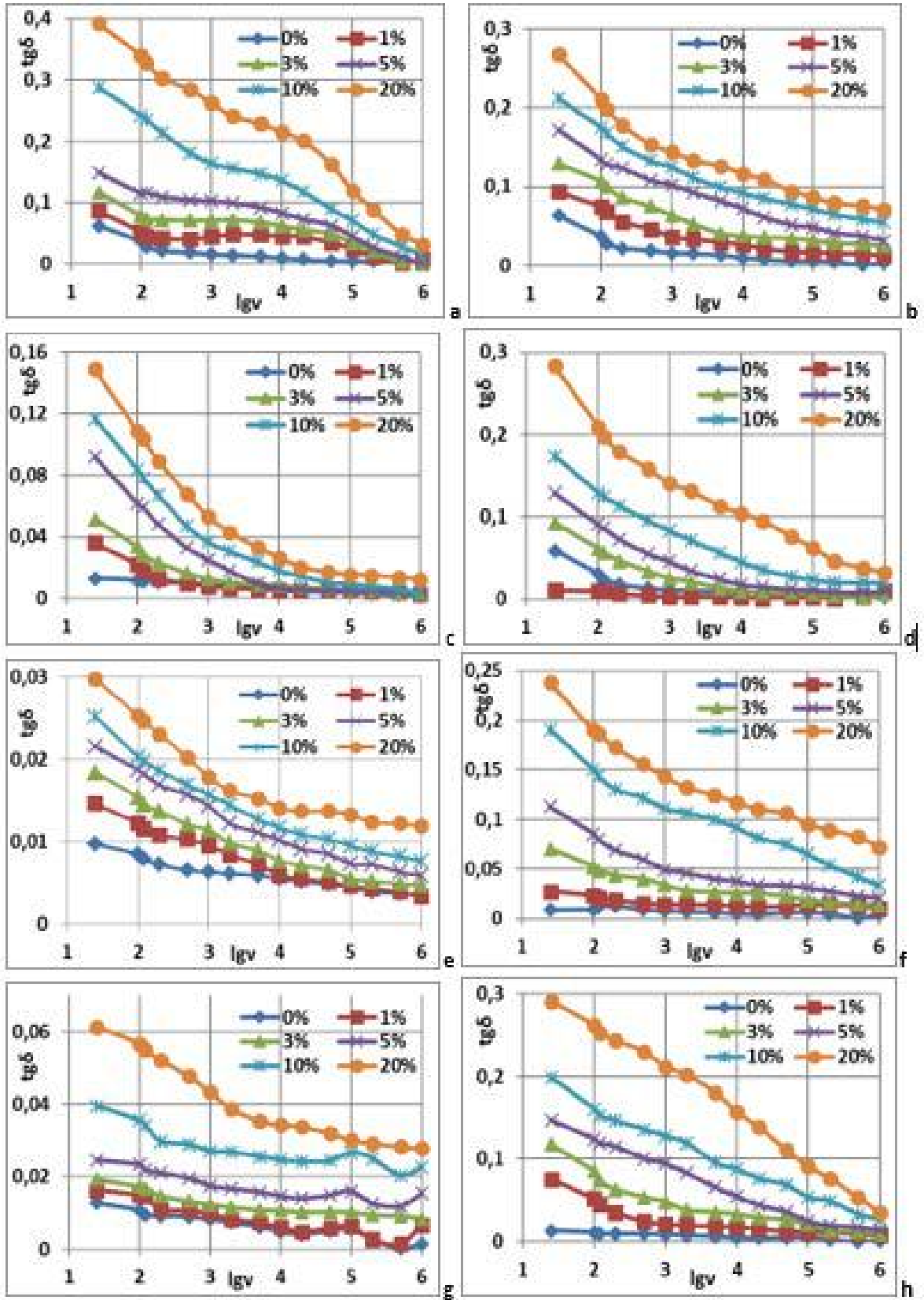
İlkin və γ -şüalanma ilə işlənmiş YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğu (şəkil 4) $\epsilon=f(T)$ və dielektrik itkiləri tangensinin (şəkil 5) $tg\delta=f(T)$ temperatur asılılıqlarının müqayisəli analizi aparılmışdır. Bu tip materialların dielektrik relaksasiya proseslərinin tədqiqi onların elm və texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiqi baxımdan böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

İlkin və γ -şüalanma ilə müxtəlif dozalarda şüalanmış YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərin dielektrik rəlaksasiya proseslərinin tədqiqi, onların elektrofiziki xassələrinin temperatur asılılıqlarının təhlili əsasında həyata keçirilmişdir.

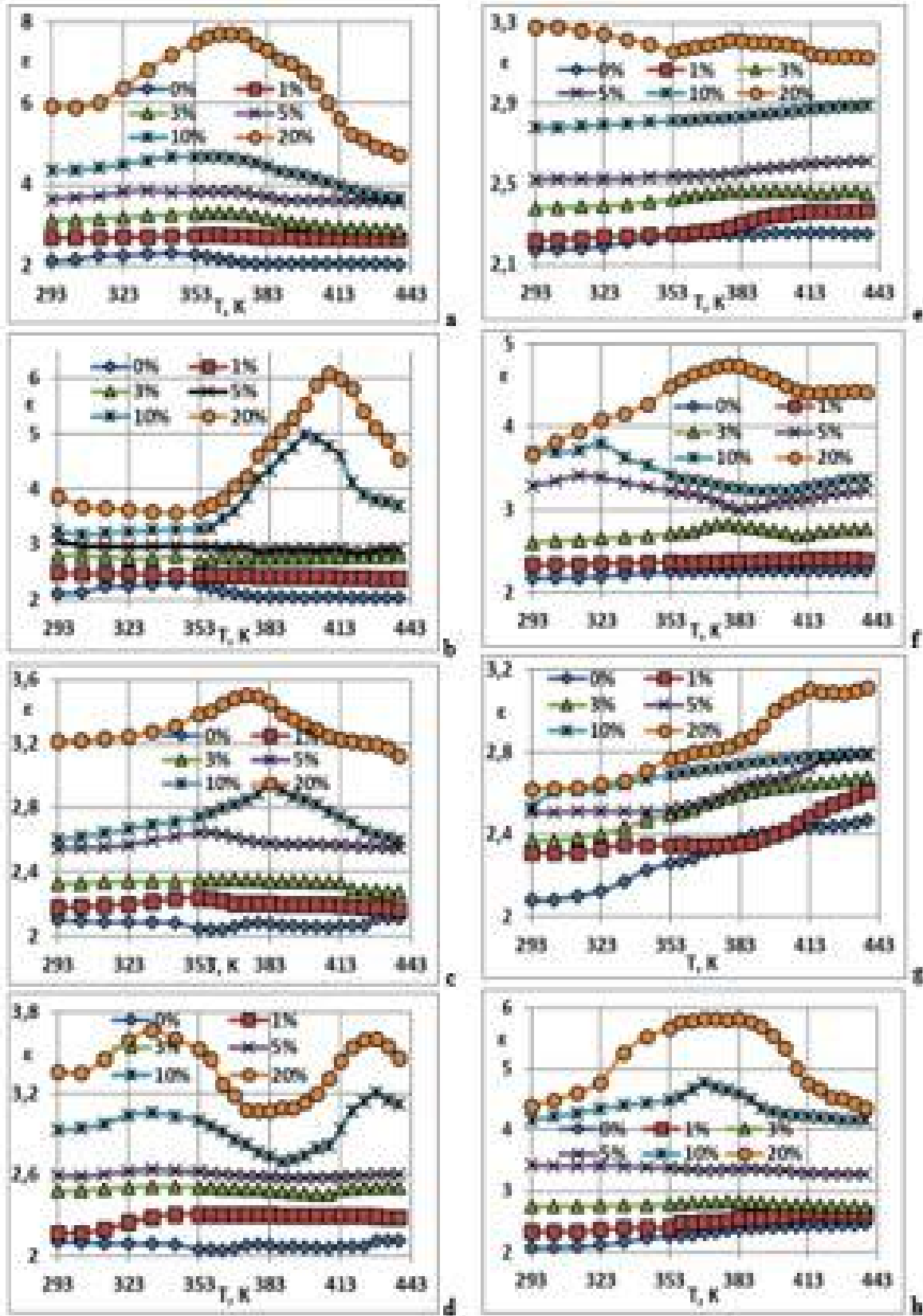
Bu zaman nano- və mikro ZrO₂ hissəciklərinin və γ -şüalanmanın polimer matrisanın makromolekul zəncirlərinin dinamikasına və polimer-hissəcik fazalararası proseslərinə təsirinə araşdırılmasına xüsusi diqqət yetirilmişdir.



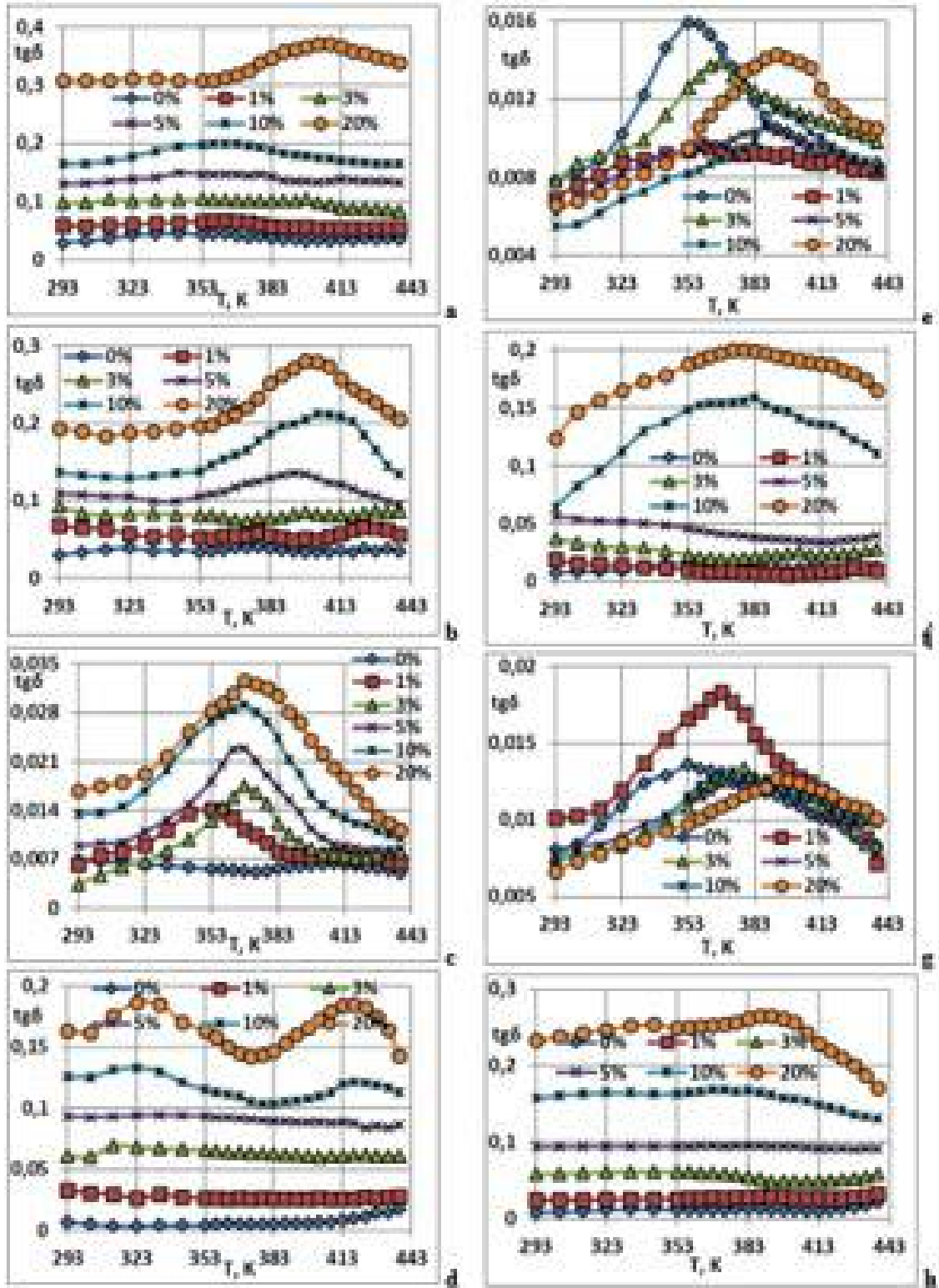
Şəkil 2. İlkin (a,b), 100 (c,d), 300 (e,f) və 500 kGy (g,h) dozada şüalanmış YSPE/ZrO₂ nanokompozitinin (a,c,e,g) və mikrokompozitinin (b,d,f,h) $\epsilon=f(v)$ asılılığı.



Şəkil 3. İlk (a,b), 100 (c,d), 300 (e,f) və 500 kGy (g,h) dozada şüalanmış YSPE/ZrO₂ nanokompozitinin (a,c,e,g) və mikrokompozitinin (b,d,f,h) $tg\delta=f(v)$ asılılığı.



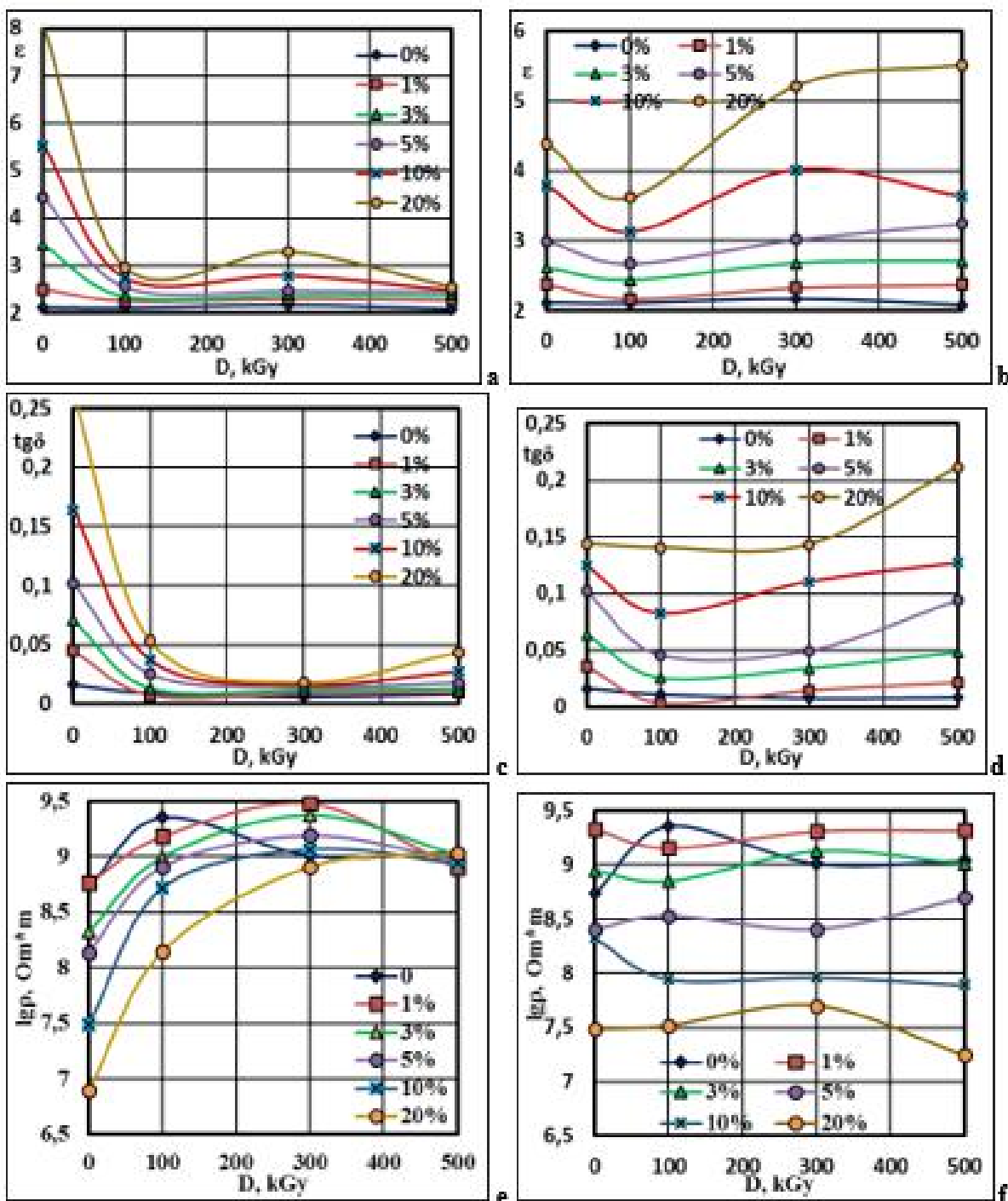
Şəkil 4. İlk (a,b), 100 (c,d), 300 (e,f) və 500 kGy (g,h) dozada şüalanmış YSPE/ZrO₂ nanokompozitinin (a,c,e,g) və mikrokompozitinin (b,d,f,h) $\epsilon=f(T)$ asılılığı.



Şəkil 5. İlk (a,b), 100 (c,d), 300 (e,f) və 500 kGy (g,h) dozada şüalanmış YSPE/ZrO₂ nanokompozitinin (a,c,e,g) və mikrokompozitinin (b,d,f,h) $tg\delta=f(T)$ asılılığı.

Tədqiqatçılar poliolefinlərin dielektrik və mexaniki xassələrinin temperatur asılılığında temperaturun artması ilə α , β və γ kimi şərti işarələnmiş üç xarakteristik relaksasiya proseslərinin olduğunu müşahidə etmişlər [18, 19]. Polimer və polimer əsaslı kompozitlərdə matrisada doldurucu miqdarının dəyişməsi və qamma şüalanmanın təsirindən baş verən struktur dəyişmələri onların dielektrik xassələrinə (ϵ , $tg\delta$) və dielektrik

relaksasiya proseslərinə kifayət qədər güclü təsir edir. Şüalanmanın təsiri nəticəsində bu materiallarda gedən tikilmə, destruksiya, və oksidləşmə prosesləri makromolekul zəncirlərinin mütəhərrikiyinə təsir edərək dielektrik relaksasiya proseslərinə məxsus maksimumların həm intensivliyinin, həm də temperatur şkalasına görə yerinin dəyişməsinə səbəb olur [19,20].



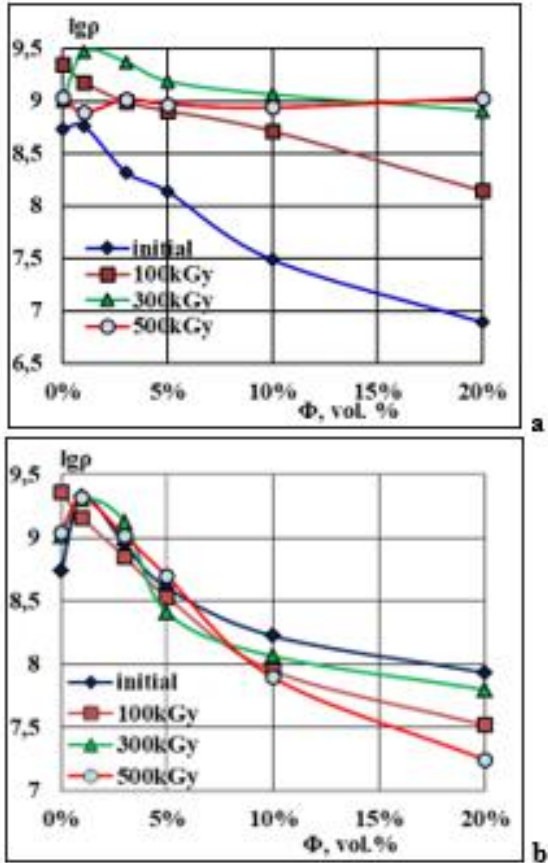
Şəkil 6. Müxtəlif tərkibdə alınmış YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinin (a,c,e) və mikrokompozitlərinin (b,d,f) elektrofiziki parametrlərinin şüalanma dozəsindən asılılığı $\epsilon=f(D)$, $tg\delta=f(D)$ və $lgp=f(D)$.

İlk baxışdan görünür ki, ilkin nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğu qiyməti mikrokompozitlərdən bir qədər yüksəkdir. Şüalanma dozasının artması ilə dielektrik nüfuzluğu qiymətinin nanokompozitlər üçün azaldığını görürük. 100 kGy dozada şüalanmış mikrokompozitlər üçün dielektrik nüfuzluğu qiyməti azaldığı halda, 300 və 500kGy dozada şüalanmış nümunələrdə mikrokompozitlərin dielektrik nüfuzluğu qiymətinin artdığını müşahidə edirik. Asılılıqlardan görüldüyü kimi, şüalanmadan öncə YSPE/ZrO₂ kompozitlərində həm $\epsilon=f(T)$, həm də $tg\delta=f(T)$ temperatur asılılıqlarında

doldurucunun həcmi miqdarının artması ilə artan kəfiyyət qədər geniş α -relaksasiya maksimumları müşahidə olunur. Bu relaksasiya məhz polimer və kompozitlərdə baş verən struktur dəyişikliyi ilə sıx əlaqəlidir. YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinin $\epsilon=f(T)$ temperatur asılılıqlarında α -relaksasiya maksimumlarının dozanın artması ilə 2 dəfədən çox azaldığı müşahidə olunur. İlkin YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərin həm $\epsilon=f(T)$, həm də $tg\delta=f(T)$ asılılıqlarından görüldüyü kimi, ZrO₂ nanohissəcikləri relaksasiya prosesini gücləndirir. ZrO₂ nanohissəciklərinin konsentrasiyasının artması ilə geniş maksimumların intensivliklərinin artması,

onların temperaturun 353-373K oblastında pik və 383-413K intervalında isə çiyin olmaqla iki relaksasiya prosesindən formalaşdığı da məlum olur. YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinin dielektrik xassələrində müşahidə olunan α -relaksasiya prosesini polimer matrisada və polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layında baş verən bu iki relaksasiya prosesi formalaşdırır. Nanokompozitlərin $tg\delta=f(T)$ asılılıqlarında da eyni tendensiyanı müşahidə edirik.

YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinə qamma radiasiyanın təsirindən sonra onların həm $\epsilon=f(T)$, həm də $tg\delta=f(T)$ temperatur asılılıqlarında kifayət qədər fərqli dəyişikliklər müşahidə olunur. Güman edirik ki, bu dəyişikliklərin səbəbi qamma şüalanmanın təsiri ilə baş verən zəncirlərarası tikilmə, destruksiya və oksidləşmə prosesləri ilə yanaşı yaranan həcmi yüklərin polimer matrisada və polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layında paylanması və onların hesabına aktivləşən α -relaksasiya prosesləridir. Göründüyü kimi, radiasiya dozasının 100-500 kGy intervalında dəyişməsi ilə nanokompozitlərin ϵ və $tg\delta$ xarakteristikalarında azalma və relaksasiya proseslərində zəifləmə müşahidə olunur.



Şəkil 7. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO₂ nano (a)- və mikrokompozitlərinin (b) xüsusi müqavimətinin doldurucunun miqdarından asılılığı $lg\rho=f(\Phi)$.

YSPE/ZrO₂ kompozitlərinin $tg\delta=f(T)$ temperatur asılılığında radiasiya dozasının və doldurucu miqdarının artması ilə aşağı temperaturlu proseslərdə azalma

(dəyişiklik müşahidə edilmədiyi halda) yuxarı temperaturlu proseslərdə isə müəyyən artım müşahidə olunur. Bunun səbəbinin udulan dozanın artması ilə yaranan həcmi yüklərin polimer matrisada amorf-kristallik fazalararası sərhəd layında və polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layında relaksasiyasının artması olduğunu hesab edirik. Belə ki, dozanın artması ilə $tg\delta=f(T)$ temperatur asılılığına məxsus maksimumlardan α' -relaksasiya prosesinin intensivliyinin azalmasına baxmayaraq, α -relaksasiya prosesinin intensivliyinin temperatura görə dəyişməsi daha qabarıq görünür. Hesab edirik ki, bunun səbəbi doldurucu miqdarının artması ilə polimer-doldurucu fazalararası sərhəd layının artması, radiasion tikilmələr nəticəsində bu layda nizamlı strukturun formalaşması və radiasiyanın təsiri ilə yaranan yüklərin sərhəd layında, α -relaksasiya prosesində iştirakının güclənməsidir.

Müəlliflərdən Riber Qreus və Dias Qalleja [21] polietilenin dielektrik relaksasiya proseslərində müşahidə olunan α relaksasiyasının, α və α' kimi iki relaksasiya prosesinin hesabına formalaşdığını göstərmişlər. Onlara görə, yüksək sıxlıqlı polietiləndə α -relaksasiya polimerin kristallik fazasını formalaşdıran makromolekulların hərəkətliliyi hesabına yaranır, α' -relaksasiya isə amorf fazanı formalaşdıran makromolekulların hərəkətliliyi ilə əlaqəlidir. YSPE/ZrO₂ kompozitlərində α -relaksasiya və α' -relaksasiya prosesini əks etdirən maksimumlar arasında keçid kəsilməz olaraq baş verdiyindən onlar arasında kəskin bir sərhəd müşahidə etmirik. YSPE/ZrO₂ kompozitlərində α və α' - relaksasiya prosesini əks etdirən bu dəyişikliklər mikrokompozitlərlə müqayisədə nanokompozitlərdə daha əyani görünür.

Təqdim edəcəyimiz növbəti araşdırma müxtəlif tərkibdə alınmış YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin elektrofiziki xassələrinə [$\epsilon=f(D)$, $tg\delta=f(D)$ və $lg\rho=f(D)$] qamma şüalanma dozasının təsirinin tədqiqinə həsr edilmişdir (şəkil 6). Asılılıqlardan göründüyü kimi, YSPE+ZrO₂ nanokompozitlərin həm dielektrik nüfuzluğuna, həm də dielektrik itkilərinə (şəkil 6 a,c) qamma radiasiyanın təsiri, dozanın tətbiq olunan intervalında (100-500kGy) radiasion tikilmə prosesinin daha üstün olduğunu göstərir. Hesab edirik ki, bunun səbəbi nanokompozitlər halında doldurucunun həcmdə daha bircins paylanmasıdır. Paylanma bircins olduğundan radiasion tikilmə prosesi də bütün həcm boyunca 500kGy dozaya qədər davam edir. Nanokompozitlərin 100-500kGy doza intervalında dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkilərinin nisbətən aşağı qiymət alması güman edirik ki, bu intervalda nanokompozitin müqavimətinin kifayət qədər yüksək olması ilə əlaqəlidir (şəkil 6e). YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinin xüsusi müqavimətinin istifadə olunan doza intervalında yüksək olması da bu intervalda radiasion tikilmə prosesinin digər, destruksiya və oksidləşmə proseslərindən üstün olduğunu göstəricisidir (şəkil 6, e). YSPE/ZrO₂ mikrokompozitlərində nanokompozitlərlə müqayisədə bir gəddər fərqli nəticələr alınır (şəkil 6 b,d). Bu halda mikrokompozitlərdə doldurucu miqdarının artması ilə dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkilərinin artdığını görürük. Şüalanma dozasının artması ilə isə daha kəskin dəyişikliklər doldurucu miqdarının həcmcə 10 və 20% ol-

duğu kompozitlərdə müşahidə olunur. Bu artım mikrokompozitlərin dielektrik nüfuzluğu üçün dozanın 300kGy qiymətində müşahidə olunduğu halda, dielektrik itkiləri üçün dozanın 500kGy qiymətində müşahidə olunur. Mikrokompozitlərin $\epsilon=f(D)$ və $tg\delta=f(D)$ asılılığında müşahidə olunan bu dəyişikliklər hesab edirik ki, xüsusi müqavimətin qiymətinin doldurucu miqdarının artması ilə aşağı düşməsidir. (şəkil 6, f). Dediklərimizin doğru olduğu müxtəlif dozalarda şüalandırılmış YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin xüsusi müqavimətinin doldurucunun miqdarından asılılığında $lg\rho=f(\Phi)$ (şəkil 7, a və b) daha əyani görünür. Bu asılılıqlardan görüldüyü kimi, nanokompozitlərdə nümunələrin tərkibində doldurucu miqdarının artması ilə ilkin və 100kGy doza almış nümunələrdə xüsusi müqavimətin qiymətinin monoton azalması müşahidə edilir. 300 və 500kGy doza almış kompozit nümunələrində isə doldurucu miqdarının artması ilə xüsusi müqavimətin qiymətinin stabilləşdiyi görünür. Mikrokompozitlərdə nümunələrin tərkibində doldurucu miqdarının artması ilə isə xüsusi müqavimətin qiymətində aşağı tərkibli nümunələrdə cüzi artımdan sonra doldurucu miqdarının artması ilə nisbətən qeyri-xətti azalma müşahidə edilir. Məlumdur ki, nanokompozitlərdə doldurucu konsentrasiyasının yüksək olması həm fazalararası effektiv səthin artmasına, həm də komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsirin yüksəlməsinə səbəb olur. Digər tərəfdən udulan dozanın artması ilə yaranan aktiv mərkəzlər və radiasiya tikilmələrinin sıxlığının artması matrisa makromolekullarının mütəhərrikiyinin aşağı düşməsinə, fazalararası adgeziv qarşılıqlı təsirin artmasına və nəticədə xüsusi elektrik müqavimətinin də artmasına səbəb olur.

YSPE/ZrO₂ mikrokompozitlərində isə nümunələrin tərkibində doldurucu miqdarının artması ilə xüsusi müqavimətin qiymətində aşağı tərkibli nümunələrdə kiçik bir artımdan sonra eksponensial azalma müşahidə edilir. Hesab edirik ki, bu dəyişikliklər mikrokompozitlərdə doldurucu miqdarının nanokompozitlərlə eyni qiymətində hissəciklər konsentrasiyasının və uyğun

olaraq polimer-hissəcik fazalararası effektiv səthinin aşağı olması, hissəciklərarası məsafənin isə artmasıdır. Buna görə də, qamma radiasiya ilə şüalandırılan mikrokompozitlərin xüsusi müqavimətinin tərkibdən asılı olaraq dəyişmə kinetikasi əsasən hissəciklərarası məsafənin və ZrO₂ hissəciklərinin xüsusi müqavimətinin böyük olması səbəbindən ilkin nümunələrdən az fərqlənir. Bu fərqlər isə əsasən ionlaşdırıcı radiasiyanın matrisaya təsirindən yaranır.

Beləliklə, YSPE/ZrO₂ nano- və mikrokompozitlərinin elektrofiziki xassələrinin müqayisəli təhlili aşağıdakı nəticələri söyləməyə əsas verir.

NƏTİCƏLƏR

Nano- və mikroölçülü ZrO₂ hissəcikləri ilə alınmış kompozitlərin elektrofiziki xassələrinin təhlili YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərində mikrokompozitlərə nisbətən fazalararası effektiv səthin daha yüksək olmasından qaynaqlanan bir sıra fərqli cəhətlər olduğunu göstərmişdir.

Nano- və mikroölçülü ZrO₂ hissəcikləri ilə alınmış kompozitlərin elektrofiziki xassələrinin təhlili ilkin YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinin mikrokompozitlərə nisbətən daha yüksək dielektrik nüfuzluğu qiymətinə malik olduğunu göstərmişdir. Qamma şüalanma ilə işlənmə YSPE/ZrO₂ nanokompozitlərinin strukturunda gedən radiasiya tikilmələri nəticəsində polimer zəncirlərinin mütəhərrikiyinin zəifləməsinə və dielektrik nüfuzluğu qiymətinin aşağı düşməsinə səbəb olur.

Nano- və mikroölçülü ZrO₂ hissəcikləri ilə alınmış YSPE/ZrO₂ kompozitlərinin elektrofiziki xassələrinin temperatur tezlik asılılığının müqayisəli analizi qamma şüalanmanın kompozitdə fazalararası effektiv səthin sahəsindən asılı olaraq polimer matrisanın struktur elementlərinə fərqli təsir etdiyini göstərir. Bu nəticə qamma şüalanmanın polimer kompozitlər üçün effektiv modifikasiya üsullarından biri olduğunu söyləməyə əsas verir.

- [1] M. Kozako, R. Kido, N. Fuse, Y. Ohki, T. Okamoto, and T. Tanaka. Difference in Surface Degradation due to Partial Discharges between Polyamide Nanocomposite and Microcomposite, IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena, pp. 398-401, 2004. <https://doi.org/10.1109/CEIDP.2004.1364271>
- [2] Sung Il Ahn, Chang Woo Ohk, Jae Hyun Kim, Wang-Cheol Zin. Glass transition temperature of polymer nanocomposites: Prediction from the continuous-multilayer model, J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2009, Volume 47, Issue 22, p.2281-2287. <https://doi.org/10.1002/polb.21826>
- [3] D. Ma, Y.A. Akpalu, Y. Li, R.W. Siegel, L.S.Schadler. Effect of titania nanoparticles on the morphology of low density polyethylene, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. 43: pp. 488-497. <http://dx.doi.org/10.1002/Polb.20341>
- [4] Linda S. Schadler, J. Keith Nelson. Polymer nanodielectrics—Short history and future perspective, J. Appl. Phys. 128, 120902, 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0019865>
- [5] A.A. Nabiyev, A.Olejniczak, A.K.Islamov, A.Pawlukojc, O.I.Ivankov, M. Balasoju, A.Zhigunov, M.A. Nuriyev, F.M. Guliyev, D.V.Soloviov, A.K. Azhibekov, A.S.Doroshkevich,O.Yu.Ivanshina, A.İ.Kuklin. Composite Films of HDPE with SiO₂ and ZrO₂ Nanoparticles: The Structure and Interfacial Effects. Nanomaterials, 2021, 11, 2673 (20p.). <https://doi.org/10.3390/nano11102673>
- [6] M. F. Fréchette, M. Trudeau, H. D. Alamdari, and S. Boily. "Introductory remarks on Nano Dielectrics", IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena, 2001, February, pp.808-818,. <http://dx.doi.org/10.1109/CEIDP.2001.963496>
- [7] W. Peukert, H.C. Schwarzer, M. Gotzinger, L.Gunther and F. Stenger. 2003, Control of

- Particle Interfaces—The Critical Issue in Nanoparticle Technology. *Advanced Powder Technology*, 14, pp. 411-426. <http://dx.doi.org/10.1163/156855203769710645>
- [8] P. Cousin and P. Smith. Dynamic mechanical properties of sulfonated polystyrene/alumina composites, *J. Poly. Sc.*, 1994. Vol. 32, pp. 459-468, <http://dx.doi.org/10.1002/polb.1994.090320307>
- [9] T. Tanaka, G. C. Montanari and R. Mühlhaupt. Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation perspectives for Processing Technologies, *Material Characterization and Future Applications*, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 11, pp. 763-783, 2004. <http://dx.doi.org/10.1109/TDEI.2004.1349782>
- [10] T. J. Lewis, *Nanometric Dielectrics*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Volume: 1, Issue: 5, October 1994, pp. 812-825, 1994. <http://dx.doi.org/10.1109/94.326653>
- [11] J. C. Fothergill, J. K. Nelson and M. Fu. Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites containing TiO₂, Al₂O₃ and ZnO fillers, *IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, 2004. pp. 406-409, <http://dx.doi.org/10.1109/CEIDP.2004.1364273>
- [12] D. Ma, R. W. Siegel, J-I. Hong, L. S. Schadler, E. Mårtensson and C. Örneby, Influence of nanoparticle surfaces on the electrical breakdown strength of nanoparticle-filled low-density polyethylene, *J. Mater. Res.*; March 2004, Vol. 19, No. 3, pp. 857-863, <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2004.19.3.857>
- [13] G S Zhukova, Z R Radjabov and G V Boykova. Features of the structure of interfacial layers in polymer composites, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 971, (2020), 032007, <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/971/3/032007>
- [14] E. Pérez & B. Lauke. Evaluation of the particle geometry and interphase influence on the filler-matrix debonding process. *Materials Research Express*, 2019,. Volume 6, Number 8, 085341. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab2746>
- [15] K.L. Reifsnider, Modelling of the interphase in polymer-matrix composite material systems, *Composites*, Volume 25, Issue 7, 1994, Pages 461-469, [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(94\)90170-8](https://doi.org/10.1016/0010-4361(94)90170-8)
- [16] Sahitya Movva, Reeshemah K. Burrell, Parisa Pooyan, Hamid Garmestani, Karl Jacob. Crystallographic texture evolution in ultra-high molecular weight polyethylene during uniaxial tension, February 2022, *Polymer*, 245(1):124649, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124649>
- [17] A.A. NABIYEV, A. OLEJNICZAK, A. PAWLUKOJC, M. BALASOIU, M. BUNOIU, A.M. MAHARRAMOV, M.A. NURIYEV, R.S. ISMAYILOVA, A.K. AZHIBEKOV, A.M. KABYSHEV, O.I. IVANKOV, T. VLASE, D.S. LINNIK, A.A. SHUKUROVA, O. YU IVANSHINA, V.A. TURCHENKO, A.I. KUKLIN, Nano-ZrO₂ filled high-density polyethylene composites: Structure, thermal properties, and the influence of irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 171, January 2020, 109042; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109042>.
- [18] Sáenz De Juano-Arbona, V., Vallés-Lluch, A., Contat-Rodrigo, L., & Ribes-Greus, A.. Chemical and thermal characterization of high- and low-density irradiated polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, (2002), 86(8), 1953–1958. <https://doi.org/10.1002/app.11110>
- [19] G. Stamboliev, E. Suljovrujic. A dielectric study of molecular relaxations in irradiated high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2010, pp.593-599; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.010>
- [20] Suljovrujic Edin. Some aspects of structural electrophysics of irradiated polyethylenes, *Polymer*, 2005, 46, (17), p.6353–6359; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.113>
- [21] A. Ribes-Greus & R.D. Calleja. 1989, Dielectric relaxations of high and low density irradiated polyethylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 38(6), pp.1127–1143. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070380611>

M.A. Nuriyev, A.A. NABIYEV, A.A. Shukurova, A.I. Gasimova

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF NANO AND MICROCOMPOSITES HDPE/ZrO₂ MODIFIED BY GAMMA IRRADIATION

The electrophysical properties of HDPE/ZrO₂ composites based on micro- and nanosized zirconium dioxide (ZrO₂) with high-density polyethylene (HDPE) were studied. The influence of both filler sizes and gamma radiation on the electrophysical properties of HDPE /ZrO₂ composites was investigated. It was shown that the filler concentration in HDPE /ZrO₂ nanocomposites is higher than in microcomposites, which leads to an increase in the effective interfacial surface area and enhanced interaction between the components. An increase in the gamma radiation dose leads to an increase in the interfacial adhesive interaction and a decrease in the mobility of macromolecules in the matrix due to an increase in the density of radiation crosslinks.

М.А. Нуриев, А.А. Набиев, А.А. Шукюрова, А.И. Гасимова

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО И МИКРОКОМПОЗИТОВ ПЭВП/ZrO₂,
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЕМ**

Изучены электрофизические свойства композитов ПЭВП/ZrO₂ на основе микро- и наноразмерного диоксида циркония (ZrO₂) с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП). Исследовано влияние как размеров наполнителей, так и гамма-излучения на электрофизические свойства композитов ПЭВП/ZrO₂. Показано, что концентрация наполнителя в нанокompозитах ПЭВП/ZrO₂ выше, чем в микрокомпозитах, что приводит к увеличению межфазной эффективной поверхности и усилению взаимодействия между компонентами. Увеличение дозы гамма-излучения приводит к увеличению межфазного адгезионного взаимодействия и снижению подвижности макромолекул в матрице за счет увеличения плотности радиационных сшивок.

Qəbul olunma tarixi: 27.09.2024