

PACS: 71.20 N_r; 72.20 F_r

Посвящается доброй памяти Академика М.К.Керимова

**РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ γ -ОБЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА С НАНО – α -SiO₂**

А.М. Магеррамов, Е.Г. Гаджиева

Институт Радиационных Проблем НАНА
arifm50@yandex.ru

Резюме: Проведен сравнительный анализ явлений радио- и электротермо-люминесценций в кристаллизующих полимерах и нанокompозитах на основе сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и нано- α -SiO₂. Изучено влияние малых доз γ -излучения на электрофизические свойства ($\epsilon\epsilon'$, ϵ'' , T_c) нанокompозитов СВМПЭ/ α -SiO₂. Установлено, что на особенности ЭлТЛ и РТЛ существенно влияет дисперсность наночастиц и условий кристаллизации композита. Показано, что как при создании нанокompозита СВМПЭ/ α -SiO₂, так и при γ -воздействии происходит снижение интенсивностей γ -, β - релаксационных процессов. Установлено, что значения электретной разности потенциалов $U_{эл}$ от дозы облучения носит не линейный характер.

Ключевые слова: Нанокompозиты, γ -излучения, радиотермолюминесценция, электротермолюминесценция.

1. Введение

Одним из наиболее перспективных и бурно развивающихся направлений в науке и технологии полимерных композитов в последние годы является разработка и изучение новых композитов с различной связностью между компонентами. При формировании структуры полимерных нанокompозитов возникают ряд трудностей, связанных с высокой поверхностной активностью нанонаполнителя. Для регулирования и прогнозирования структуры и эксплуатационных свойств полимерных нанокompозитов, в том числе композитов на основе сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и диоксида α -SiO₂ [1-3]. В ряде случаев, при модифицировании свойств полимерных композитов используются различные виды ионизирующих излучений [35]. Известно, что результаты воздействия γ -излучения зависят от природы, формы и дисперсности нанонаполнителя и от особенностей межфазных границ полимер-наполнитель. Изучение особенностей радиационных эффектов в нанокompозитных материалах важно также для отрасли космического материаловедения.

Для эффективного использования полимерных композитов в различных областях материаловедения актуальными остаются вопросы радиационного модифицирования отдельных компонентов композитов, выяснения роли α -, γ - релаксационных явлений в полимер-связующих, а также роли дисперсности при формировании структуры и свойств нанокompозитов. Изучение характера стабилизации и динамики радиационно-индуцированных заряженных частиц полезно для эффективного прогнозирования электроактивных (электретных, люминесцентных, структурно-релаксационных, пострадиационных и т.п.) свойств полимерных композиционных материалов. Следует также отметить, что кроме отмеченных свойств композиционных материалов малоизученным является такие вопросы, связанные выявлением роли надмолекулярной

разной природы [4,9].

Общими для природы явлений ЭлТЛ и РТЛ является соответствие времен релаксаций для α -, α' -, β - и β' процессов для полимерных композиционных материалов со структурными параметрами и подвижностью различных кинетических единиц полимеров [1-5], в том числе со структурой межфазных границ.

Целью настоящей работы является изучение особенностей структурных и релаксационных процессов в наноконпозициях сверхкомпозита СВМПЭ/ α -SiO₂ методом радиотермомлюминесценции.

2. Экспериментальная часть

Композиты СВМПЭ/ α -SiO₂ были получены из гомогенной смеси порошков полимера с аморфным диоксидом кремния в обогреваемом прессе при температуре 190⁰С и давлении 15МПа. Режим кристаллизации-быстрое охлаждение (закалка) образца в смеси вода-лед [3,14]. В качестве наполнителя использован α -SiO₂ (Sky Spring Nanomaterials, Inc. Nauston, USA) с размером частиц 20нм, удельной поверхностью 160м²/г и плотностью 2665 г/см³. Представляет особый интерес изучение процессов радиационного модифицирование полиолефинов с участием нано- SiO₂. Нано- SiO₂ широко применен в ядерных технологиях [23-26].

Композиции, полученные в условиях глубокой закалки расплава при T=273 К обладают более однородной структурой, легко перерабатываются.

Возбуждение термомлюминесценции в образцах произведено на установке МРХ- у-25М изотопа ⁶⁰Со с максимальной активностью 16500Ки. РТЛ спектры получены на термомлюинографе ТЛГ-69М. При снятии кривой высвечивания РТЛ кюветы с образцами с диаметром 7мм предварительно вакуумировались при 300К, а затем облучались γ -квантами при 77 К до дозы 10⁴Гр. По положению β -максимума на кривых РТЛ определяли T_c [37].

3. Результаты и их обсуждения

Влияние нанодисперсного α -SiO₂ особенности РТЛ сверхвысокомолекулярного (СВМ) полиэтилена ПЭ показано на рис.2. Более заметное изменения на кривых РТЛ образцов СВМПЭ с α -SiO₂ наблюдается в областях γ -релаксационных областях при 125-130К , а также в области β -релаксаций 203-212К. Видно, что с увеличением содержания нанонаполнителя происходит перераспределение интенсивностей γ -и β - процессов. Вместе с тем, не меняется их температурные положения. Прежде чем обсуждать об причинах изменения на кривых РТЛ отдельных пиков в зависимостях их температурных положений и интенсивностей от дозы облучения, рассмотрим роли дисперсности нанонаполнителя на особенности изменения на кривых РТЛ. На наш взгляд, с уменьшением размеров наполнителя в первую очередь, из-за увеличения количества центров кристаллизаций происходит степень кристалличности и снижения размеров сферолитных надмолекулярных образований (НМО). Ранее, на примере низкомолекулярных ПЭ наблюдались некоторое смещение β -пика в сторону высоких температур [25], авторы которых связывали с «упругим» нагружением предельно выпрямленных проходным молекул. Следует отметить, что авторы данной работы анализируют кривые РТЛ компактированных образцов изготовленных в пресс- форме. При этом природа изменения на кривых РТЛ (особенно в областях β -переходов) для разных высокоориентированных и для изотропных реакторных порошков ПЭ будет существенно

отличается по причине различия в НМС полимера, и наличия меж-и внутрицепных напряжений. Из рис.2 видно, что с увеличением количества нано α -SiO₂ возрастает интенсивность α -пика при 125-130К, а интенсивность β -максимума изменяется нелинейно.

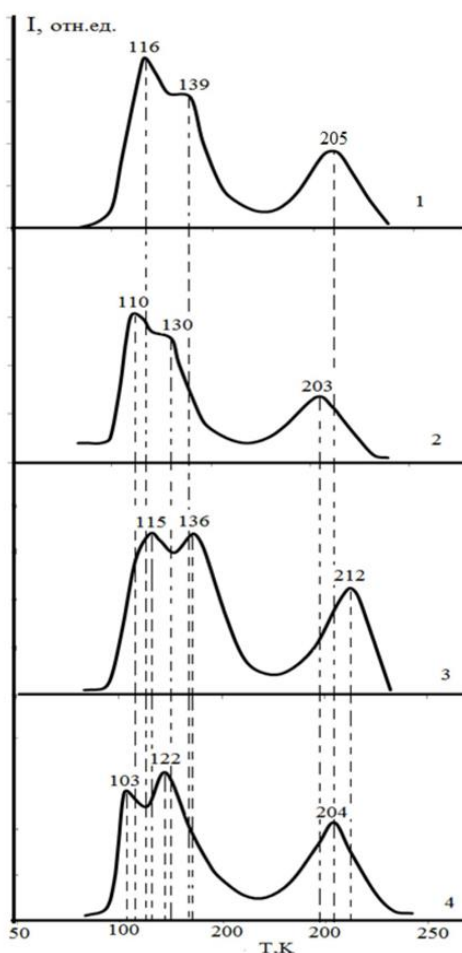


Рис. 2. Спектры РТЛ образцов СВМПЭ/ α -SiO₂. ;1-без наполнителя α -SiO₂, 2-4 с наполнителем α -SiO₂ 2-1%, 3-3%,3- 5% объ.

Из сравнений данных на рис.1 и рис.2 видно, что более существенные изменения в структуре нанонаполненных пленок СВМПЭ происходит в области β -и α -релаксационных процессах. Нано частицы α -SiO₂ снижают интенсивность β -процессов и полностью подавляют интенсивность α -процессов. К настоящему времени трудно разграничить аддитивность влияний нанополнителей и у-радиаций на характер спектров РТЛ нанокмпозиций СВМПЭ / α -SiO₂. По-видимому, наночастицы играют роли центра зародыша кристаллизации, приводят к уменьшению размеров сферолитов и повышению степени кристаллизации. Оба эти факторы существенны при радиационном модифицировании полиолефинов. Нанонаполнение также может привести к изменению типа надмолекулярных образований и НМС СВМПЭ, и изменению характера поляризационных процессов. В этой связи представляет интерес изучения электретных свойств СВМПЭ/ α -SiO₂. На рис.3 приведена зависимость электретной разности потенциалов $U_{эрт}$ электретов из СВМПЭ предварительно облученных при различных дозах.

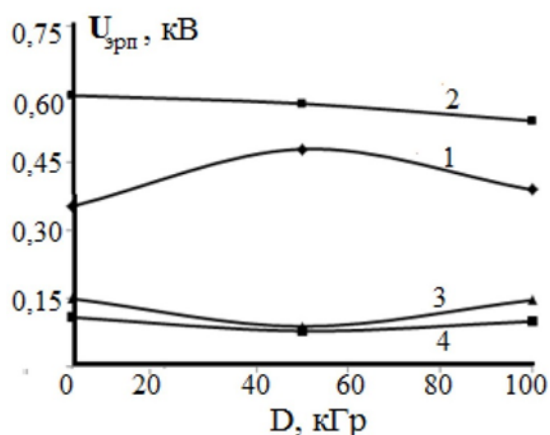


Рис.3. Дозовые зависимости $u_{эпр}$ (D) образцов СВМПЭ (1) и композиций на основе α - SiO_2 : 2-1об.%, 3-3об.%, 4-5об.% α - SiO_2

Из рис.3 видно, что необлученные образцы СВМПЭ+1 об.% α - SiO_2 обладают более стабильным электретыным состоянием, которое обусловлено более высокой степенью кристалличности. Эти данные согласуются с данными приведенными в [19-21].

Роль НМС или размера наполнителей в формировании релаксационных свойств и характера стабилизации избыточных зарядов в полимерных композитах. Рассмотрим изменения кривых РТЛ γ -облученных ПЭ с различной предысторией и молекулярной массой (ММ). Вопрос о локализации процессов сшивания и деструкции в облучаемом ПЭ является дискуссионным [26,32]. Это в значительной степени зависит также от морфологии и ММ полимера. Для демонстраций роли ММ в процессах низкотемпературной стабилизации радиационно-химических превращений на рис. 4 показаны кривые РТЛ различных пленок сверхвысокомолекулярного ПЭНП [25,26].

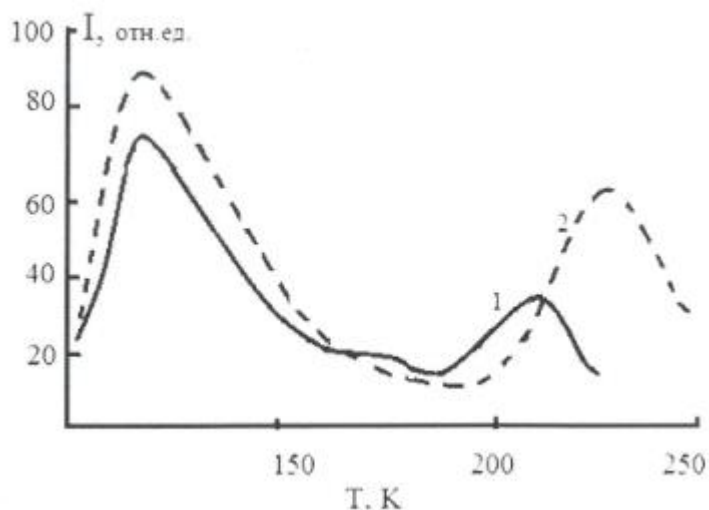


Рис. 4. Кривые РТЛ исходных реакторных порошков СВМПЭ (1)[25], а также пленок ПЭНП, приготовленных из расплава под давлением (2).

Видно, что кривые РТЛ реакторных порошков СВМПЭ (1) и пленок (2) существенно различаются. Интенсивность β -пика при 220-230 К растет при всестороннем сжатии. 150МПа. В отличие от промышленных пленок ПЭНП, образцы из пленок СВМПЭ

имеют пики РТЛ, при 110 К (γ' -пик), γ -пик при 140К и β -пик при 210К (рис.5). Как следует из этих данных при относительно высоких значениях α -SiO₂ в композициях положение β -максимума СВМПЭ смещается в область низких температур (кривая 4). Схожие изменения на кривых РТЛ обнаружены также для композитов на основе полипропилена при модифицировании введением до 5% SiO₂ [20].

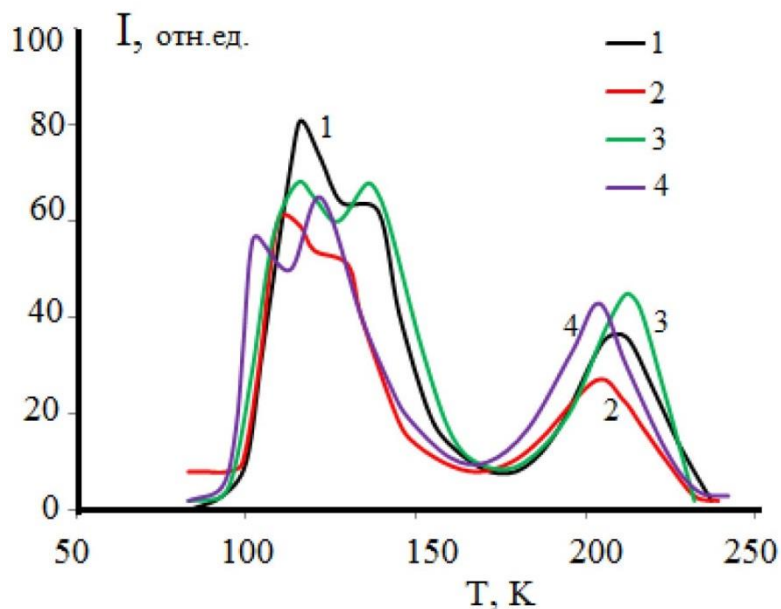


Рис.5. Спектры РТЛ Образцов нанокomпозиций на основе СВМПЭ/ α -SiO₂; 1- СВМПЭ; 2- СВМПЭ+1 об.% α -SiO₂; 3- СВМПЭ+3 об.% α -SiO₂; 4- СВМПЭ+5 об.% α -SiO₂

Изменения положений β -максимумов на кривых РТЛ в зависимости от условий кристаллизации образцов СВМПЭ/ α -SiO₂ трудно объяснимы в рамках двухфазной модели кристаллизующихся полимеров. В этой связи необходимо пересмотреть двухфазной модели Флори, Каргина и Каваи. На рис. 6 предлагаем трехфазовую модель НМС кристаллических полимеров.

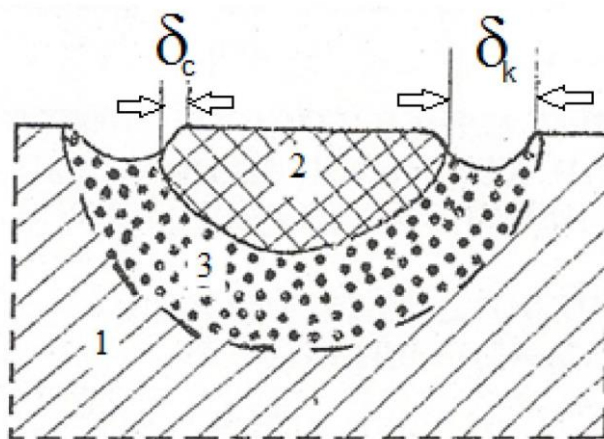


Рис.6. Схематическое описание образования межфазного слоя (МС) в наполненных кристаллизующихся полимерах: 1- полимер, 2-наполнитель, 3- межфазный слой, δ_c -сегментальная растворимость, δ_k - граничный слой с измененной НМС матрицы с частицами микрофазы контактирующего полимера [19,36]

Схематическое представление образования МС в смесях и индивидуальных полимерах показано в [19] и эта она не противоречит с представлениями об существовании МС в кристаллизующих полимерах [36]. Толщину δ межфазного слоя (3) (рис.6) по этой схеме можно определить по формуле $\delta=1/2(\delta_c + \delta_k)$. Оценка δ по этой формуле составлял 5-30нм и эти значения толщин находят в соответствии с имеющимися другими данными.

Литература

1. Nikolskii V. // Soviet Sci. Rev. 1972.№7, p. 77-82
2. Кулешов И. В., Никольский В. Г. Радиотермолюминесценция полимеров, М. Химия, 1991, -128 с.
3. Магеррамов А. М., Багиров М. А., Никольский В. Г. // Высокомолек. соед. 1982, т. 24Б, №1, с. 38-42
4. Филиппов В. В. Развитие метода радиотермолюминесценции для изучения структурных особенностей и кинетики окисления полимерных материалов. Автореф. дисс. к.ф.м.н., М. МФТИ, 1984, 25 с.
5. Аулов В.А. Особенности радиотермолюминесценции полимеров в широком интервале температур. Автореф. дис. д.х.н., М. НИХФИ им. Л. Я. Карпова, 1987, 34 с.
6. Гезалов Х. Б., Керимов М. К., Сулейманов Б. А. // Пласт. массы, 1982, №3, с.8-9
7. Katsumi Araki, Michitada Endo, Kichinosuke Yahaqi // Japan J. of Appl. Phys. v. 13, 1984, №11, p. 1787-1791
8. Kerimov M. K., Suleymanov V. A. // Phys. stat. sol., 1986, v.94. p. 31-34.
9. Керимов М.К. Молекулярные механизмы электростимулированных процессов в полимерных диэлектриках / Автореф. дисс д.ф.-м.н. Институт физики АН Азерб., 1989, 38 с.
10. Магеррамов А. М. Электротермолюминесценция полимерных диэлектриков. / Всесоюз. сем. «Био-термо-хемиллюминесценция», М, г. Суздал, 1990, с.48
11. Абасов С. А., Курбанов М. А., Велиев Т. М., Кулиев М. М. //ФТТ, т.24, №3, с.693- 695
12. Магеррамов А. М., Багиров М. А., Никольский В. Г., Бурзиев К.С. Исследование совместимости двухкомпонентных полимерных диэлектриков методами радио- и электротермолюминесценции. // Электронная техн., 1988, сер. 6, вып 1 (227), с.72
13. Davidenko N. A., Ischenko A. A., Electroluminescence of new dyes polymer films in sandwich structur // Techn. phys. Letter, 2000, v.88, №6, p.483-485
14. Магеррамов А. М., Нуриев М. А., Ахмедов Ф. И., Радиотермолюминесценция у-облученных композиций полипропилена с дисперсными оксидами //Электронная обработка материалов, 2009, №5, с.105-108
15. Магеррамов А.М., Багирбеков Х. В., Нуриев М. А. Диэлектрические свойства и особенности совместимости полипропилена с диметилфенилвинилоксановым эластомером СКТФВ-2001// Материаловедение, 2011, №3, с.18-31
16. Курбанова Н. И., Алимйрзоева Н. А., Кулиев А. М. и др. Влияние металлосодержащих нанонаполнителей на свойства смесевых и динамически вулканизированных термопластичных эластомеров на основе изотактического ПП и тройного этилен-пропиленового эластомера // Пластические массы, 2016, №5-6, с. 48-51
17. Magerramov A.M., Ismayilova R.S., Kuliev M.M. et.al. Electret properties of γ -irradiated composites of ultrahigh molecular weight polyethylene / α -SiO₂ // Problems of Atomic Sci. and Technology, 2018, №5(117), p.50-54

18. Магеррамов А. М., Мамедова Р. Л., Багирбеков Х. В. Диэлектрические свойства нанокмозитов полипропилен/наноглин типа Na⁺- монтмориллонит в режиме нагрeва-охлаждения // Жур. техн. физики, 2017, т.87, вып.9, с.1367-1370
19. Магеррамов А. М., Исмаилова Р.С., Нуриев М. А., Набиев А. А. Диэлектрические свойства нанокмозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и α - SiO₂ // Пластичиские массы, 2018.
20. Магеррамов А. М., Кулиев М.М., Исмаилова Р.С., Набиев А.А. Нанокмозитные короноэлектреты на основе полиэтилена высокой плотности и диоксида кремния // Перспективные материлы, 2015, №9, с.17-22
21. Исмаилова Р.С., Магеррамов А.М., Кулиев М.М., Ахундова Г.А. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость γ -облученных нанокмозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителем α -SiO₂ // Электронная обработка материалов, 2017, 53(3), с.12-18
22. Гаджиева Н.Н., Магеррамов А.М. Радиотермолюминесценция оксидных наноструктур на поверхности радиационно-окисленных алюминия и бериллия // Оптика и спектроскопия, 2018, т.124, вып.3, с. 328-332
23. Elchin Huseynov, Adil Qaribov, Ravan Mehdiyeva, Study of blend composition of nano-silica under the influence of neutron flux./ Nano Convergence, Springer, 2014, v.1, p.211218
24. Магеррамов А. М., Дашдамиров М.К. О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов // Химия высоких энергий, 2005, т.39, №3, с.176-182
25. Аулов В. А., Кучкина И.О., Макаров С.В. и др. Особенности радиотермолюминесценции реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Высокомолекул. соед, серия А., 2003, т.45, №4, с.588-596
26. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. и др. Модифицирование полиолефинов-современное направления создания полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств //Высокомолек. соед, сер. А, 2008, т.50, №11, с. 19852000
27. Охлопова А.А., Петрова П.Н., Гоголева О.В., Парникова А.Г. Наномодифицированные композиты на основе политетрафторэтилена и сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Перспектив. материалы, 2012, №6, с.10- 16
28. Магеррамов А.М., Алиев Н.Ш., Байрамов М.Н., Алиева И.К., Гаджиева Е.Г. Радиотермолюминесценция γ -облученных композиций полипропилена с диоксидом бериллия // АМЕА-nin Хəbərлəri Fiz. texn. və riyaz. elm. ser., 2015, №2, s.89-93
29. Рамазанов М.А., Тагиев О.Б., Исмаилов А.А., Бартоу С., Беналоул П. Новые фотолуминесцентные композиционные материалы на основе полимер-полупроводник// Прикладная физика, 2003, №2, с.51-53
30. Магеррамов А.М., Никольский В.Г., Миронов Н.А., Багиров М.А., А.с. №1017983 от 11,01,1983.
31. Magerramov A.M., Ismayilova R.S., Kuliev M.M., et. al. Electret properties of γ - irradiated composites of ultrahig molecular weight polyethylene/ α -SiO₂ // VANT, Украина, 2018, №5(117), с.50-54
32. Мешкова И.Н., Крашенинников В. Г., Оптов В.А. и др. Регулирование свойств полиэтилена высокой плотности введением низкомолекулярных добавок различной природы // Высокомол. соед. сер. А, т. 56, №5, с. 536-541
33. Magerramov A.M., Kerimov M.K., Huseynova S.A., Nuriyev M.A. Photo and electroluminescent polymer compositions / Intern. Symposium on Marcomolekules, Paris-France, Macro 2004, p5.1-44, p.166
34. Новиков Л.С., Воронина Е.Н., Чирская Н.П. Особенности радиационных воздействий

на наноструктурированные материалы // Перспективные материалы, 2013, №11, с. 12-21

35. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite scien. and Technology. Wiley-VCH Verlag, 2003, 236p.

RADIOTHERMOLUMINESCENCE OF γ -IRRADIATED COMPOSITES BASED ON ULTRAHIGH MOLECULAR POLYETHYLENE AND NANO- α -SiO₂

A.M. Maharramov, E.G. Hajiyeva

Abstract: A comparative analysis of radio - and electro - thermoluminescence phenomena in crystallizing polymers and nanocomposites based on supermolecular polyethylene (UHMWPE) and nano- SiO₂ is carried out. The effect of low doses of γ -radiation on the electrophysical properties (ϵ' , ϵ'' , T_c) of UHMWPE/ α - SiO₂ nanocomposites was studied. It was found that the dispersion of nanoparticles and crystallization conditions of the composite significantly affect the ETL and RTL features. It is shown that as in the creation of nanocomposite UHMWPE / α - SiO₂ and γ -exposure decrease the intensity of γ , P-relaxation processes.

Key words: Nanocomposite, γ -irradiation, radiothermoluminescence, electro- thermoluminescence.

γ -KVANTLARLA ŞÜALANMIŞ İFRAT YÜKSƏK MOLEKULLU POLIETİLEN VƏ NANO-SiO₂ ƏSASLI KOMPOZİTLƏRİN RADIOTERMOLÜMINESSENSİYASI

A.M. Məhərrəmov, Y.H. Hacıyeva

Xülasə: İşdə kristallaşan polimerlərdə, o cümlədən ifratyüksəkmolekullu polietilen (İYMPE) və nano-SiO₂ əsaslı nanokompozitlərdə radio- və elektrotermolüminessensiya (RTL və EITL) hadisələrinin müqayisəli analizi verilmişdir. γ -şüalanma dozasının kiçik qiymətlərində İYMPE/ α -SiO₂ əsaslı nanokompozitlərin quruluş və (ϵ' , ϵ'' , T_s , U_{el}) elektrofiziki xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, RTL və EITL hadisələrinin xüsusiyyətləri doldurucunun dispersliyindən və kompozitin kristallaşma rejindən asılıdır. Göstərilmişdir ki, γ -şüalanmanın təsiri ilə İYMPE/ α -SiO₂ nanokompozitlərdə γ -, β - relaksasion proseslərin intensivlikləri azalır, onlar əsas da hazırlanmış elektretlərin U_{el} elektret potensialları fərqi D şüalanma dozasından asılılığı qeyri xəttidir.

Açar sözlər: Nanokompozitlər, γ -şüalanma, radiotermolüminessensiya, elektrotermolüminessensiya.