



## تغییر خواص ساختاری و نوری پلی‌مر پلی‌وینیلیدین فلورید در اثر پرتو دهی الکترونی در آهنگ دز بالا

بابک ژاله\*<sup>۱</sup>، پریرا فخری<sup>۱</sup>، محمود برهانی<sup>۲</sup>، صفدر حبیبی<sup>۱</sup>، محمد نوروزی<sup>۳</sup>

۱. گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، صندوق پستی: ۶۵۱۷۴، همدان - ایران

۲. گروه فیزیک، دانشگاه یزد، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵-۷۴۱، یزد - ایران

۳. دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، صندوق پستی: ۶۵۱۷۴، همدان - ایران

**چکیده:** فیلم‌های پلی‌وینیلیدین فلورید تهیه شده و با باریکه‌ی الکترونی به انرژی ۱۰ MeV و با آهنگ دز ۱۰ kGy/s در دزهای مختلف در بازه‌ی ۵۰ تا ۳۰۰ kGy پرتو دهی شدند. طیف‌سنجی مادون قرمز نشان داد که پرتو دهی تغییر قابل توجهی در فاز پلی‌مر ایجاد نمی‌کند. طیف جذب مرئی - فرابنفش نشان داد که تابش منجر به جابه‌جایی قله‌ی جذب پلی‌مر، ایجاد یک قله‌ی جذب جدید و افزایش گاف نوار می‌شود. این تغییرات می‌تواند به دلیل فرایند شکست زنجیره و ایجاد کاستی‌های جدید باشد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که در اثر تابش، بلورینگی تغییر قابل توجهی پیدا نمی‌کند. از اندازه‌گیری کسر ژل مشاهده شد که با افزایش دز، کسر ژل افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی ایجاد اتصالات عرضی در فیلم است.

**کلیدواژه‌ها:** پلی‌وینیلیدین فلورید، پرتو دهی الکترونی، اتصالات عرضی

## Structural and Optical Changes of Poly-Vinylidene Fluoride by Electron Irradiation at High Dose Rate

B. Jaleh\*<sup>1</sup>, P. Fakhri<sup>1</sup>, M. Borhani<sup>2</sup>, S. Habibi<sup>1</sup>, M. Noroozi<sup>3</sup>

1. Department of Physics, Bu-Ali Sina University, P.O.Box: 65174, Hamedan - Iran

2. Department of Physics, Yazd University, P.O.Box: 89195-741, Yazd - Iran

3. Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, P.O.Box: 65174, Hamedan - Iran

**Abstract:** Poly-vinylidene fluoride (PVDF) films were prepared and irradiated by 10MeV electrons at different doses ranging from 50 to 300kGy with a dose rate of 10kGy/s. The FTIR results indicated that no major phase content change was observed. The optical absorption spectra indicated that the electron irradiation results in shifting of the absorption peak, appearance of a new peak and increasing the band gap (Eg). These changes may be due to the breaking of polymer chains and creation of new defects. The X-ray diffraction analysis of samples indicated that the crystallinity did not show any major changes. Concerning the gel fraction measurements, it was observed that gel fraction increases with increasing the dose, where it is an indication of the formation of cross-linked films.

**Keywords:** Polyvinylidene Fluoride, Electron Irradiation, Cross-Linking

\*email: jaleh@basu.ac.ir





## ۱. مقدمه

پلی‌وینیلیدین فلورید، گذار از فاز  $\alpha$  به فاز  $\beta$  و  $\gamma$  را نشان دادند [۱۵]. بنابراین تابش ممکن است بر افزایش میزان فاز  $\beta$  و در نتیجه افزایش پیزوالکتریکی پلی‌مر اثر داشته باشد. از طرفی با توجه به تغییراتی که تابش در ساختار پلی‌مرها به وجود می‌آورد، بررسی ویژگی‌های اپتیکی و مقدار گاف انرژی حایز اهمیت است. همچنین بررسی ایجاد اتصالات عرضی در این پلی‌مر به وسیله‌ی پرتو الکترونی، به دلیل کاربردی که در غشاها دارد، دارای اهمیت است. در واقع در غشاها ایجاد اتصالات عرضی اهمیت زیادی دارد و ویژگی‌های غشاها ساخته شده از یک نوع PVDF با ویژگی‌های فیلمی از همان نوع PVDF یکسان است. اثر باریکه‌ی الکترونی با آهنگ دز  $10\text{ kGy/s}$  بر فیلم‌های PVDF به لحاظ تغییر فاز پلی‌مر، خواص اپتیکی و ایجاد اتصالات عرضی، با استفاده از تکنیک‌های FTIR، XRD و UV-VIS و کسر ژل مورد بررسی قرار گرفته است.

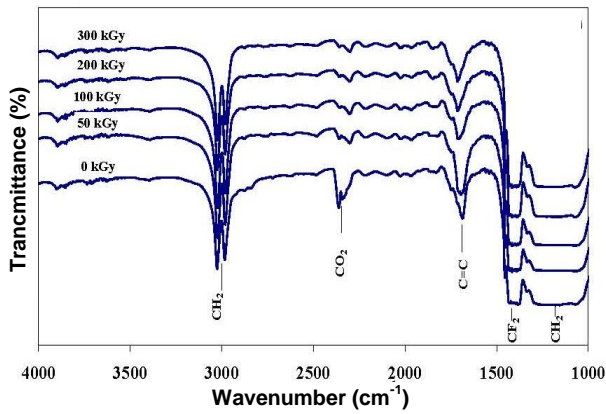
## ۲. روش کار

برای تهیه‌ی نمونه‌ها، پودر PVDF (با  $M_w=534000$ ) در دمای  $60^\circ\text{C}$  در آن-متیل-۲-پایرولیدون (NMP) حل و با هم‌زن مغناطیسی به مدت سه ساعت هم زده شد تا محلول PVDF به دست آید. PVDF/NMP در سه نسبت وزنی متفاوت ۱۰:۹۰، ۱۵:۸۵ و ۲۰:۸۰ ساخته شد. آزمایش گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC)<sup>(۱)</sup> برای بررسی پایداری حرارتی و بلورینگی نسبت‌های مختلف انجام شد. نتایج (شکل ۱) نشان داد که دمای ذوب برای هر سه نسبت وزنی تقریباً یکسان و در حدود  $159^\circ\text{C}$  است، بنابراین محلول‌ها به لحاظ پایداری گرمایی تفاوت قابل توجهی با هم نداشتند. محاسبه‌ی درصد بلورینگی نیز نشان داد که نسبت‌های وزنی ۲۰:۸۰ و ۱۵:۸۵ بلورینگی بالاتری دارند. با این حال گرانروی این دو محلول بسیار بالا و تهیه‌ی فیلم از آن‌ها مشکل بود. بنابراین محلول  $10:90$  که گرانروی پایین‌تری داشت برای تهیه‌ی فیلم انتخاب شد. این محلول روی صفحه‌های شیشه‌ای به مدت ۶ ساعت در دمای  $120^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا خشک شود. به این ترتیب فیلم‌های پلی‌مری با ضخامت ۴۰-۴۵ میکرومتر تهیه شدند. تعدادی از این فیلم‌ها به عنوان نمونه‌ی مرجع در نظر گرفته شدند و تعدادی نیز تحت تابش باریکه‌ی الکترونی  $10\text{ MeV}$  دستگاه رودوترون TT200 در بازه‌ی دز ۵۰ تا  $300\text{ kGy}$  قرار گرفتند. جریان باریکه در طول آزمایش در ۸ میلی‌آمپر ثابت نگه داشته شد. تابش دهی در دمای اتاق و

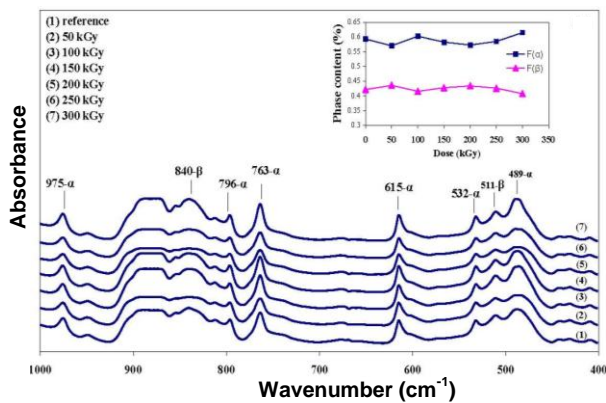
پلی‌مر پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF)، به دلیل برخورداری از خاصیت پیزو و پیزوالکتریک، یکی از پلی‌مرهای مهم مورد مطالعه در دو دهه‌ی اخیر بوده است [۱]. از این پلی‌مر در سنسورها، باتری‌ها، مبدل‌های صوتی مانند میکروفون‌ها، هیدروفون‌ها و سوندهای سونوگرافی و نیز در مبدل‌های الکترومکانیکی مثلاً در ساخت دگمه‌های تلفن و کامپیوتر و در بسیاری از کاربردهای سویچینگ بدون تماس استفاده می‌شود [۱] تا [۴]. خاصیت پیزوالکتریکی این پلی‌مر به ساختار بلوری‌اش بستگی دارد [۵]. این پلی‌مر یک پلی‌مر نیمه بلوری است و می‌تواند بسته به شرایط بلوری شدن، در پنج شکل بلوری یا پنج فاز  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\epsilon$  متبلور شود [۶]. معمول‌ترین شکل بلوری این پلی‌مر فاز  $\alpha$  است که دارای ساختار TGTG بوده و غیرقطبی است [۷]. فاز  $\beta$  و  $\gamma$  به ترتیب دارای ساختار TTTT و T3GT3G بوده و قطبی هستند [۸]. فاز بلوری  $\delta$  حالت قطبی فاز  $\alpha$  و فاز بلوری  $\epsilon$  حالت غیرقطبی فاز  $\gamma$  می‌باشد [۹]. از میان این فازها تنها فاز  $\beta$  از لحاظ پیزوالکتریکی فعال است [۱۰]. بنابراین افزایش میزان این فاز در پلی‌مر، دارای اهمیت زیادی است.

تابش می‌تواند بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پلی‌مرها تأثیرگذار باشد [۱۱]. به دلیل ویژگی پیزوالکتریکی پلی‌وینیلیدین فلورید و چندانکه بودن ساختار بلوری آن، بررسی رفتار بلوری این پلی‌مر تحت اثر تابش موضوع قابل توجهی است. آدم و همکارانش اثر باریکه‌ی الکترونی به انرژی  $1.3\text{ MeV}$  بر فیلم PVDF را بررسی کرده و نشان دادند که در فیلم‌ها اتصالات عرضی ایجاد می‌شود، بلورینگی تغییر قابل توجهی نمی‌کند و نقطه‌ی ذوب کاهش می‌یابد [۱۲]. محمد و همکارانش با بررسی اثر باریکه‌ی الکترونی به انرژی  $3\text{ MeV}$  بر روی فیلم‌های PVDF مشاهده کردند که ساختاری با اتصالات عرضی تشکیل می‌شود و همچنین دمای بلوری شدن و دمای ذوب کاهش می‌یابد [۱۳]. بررسی اثر باریکه‌ی الکترونی به انرژی  $1\text{ MeV}$  بر روی فیلم PVDF در دمای ذوب، توسط یون و همکارانش انجام شد. کاهش بلورینگی، کاهش دمای ذوب و ایجاد ساختاری با اتصالات عرضی نتایج حاصل از این تحقیق بودند [۱۴].

در این پژوهش‌ها تغییر فاز پلی‌مر در اثر پرتو دهی الکترونی مورد بررسی قرار نگرفته است. اما سوودا و همکارانش در سال ۲۰۰۹، با تاباندن پرتو گاما به انرژی  $1.25\text{ MeV}$  بر فیلم‌های



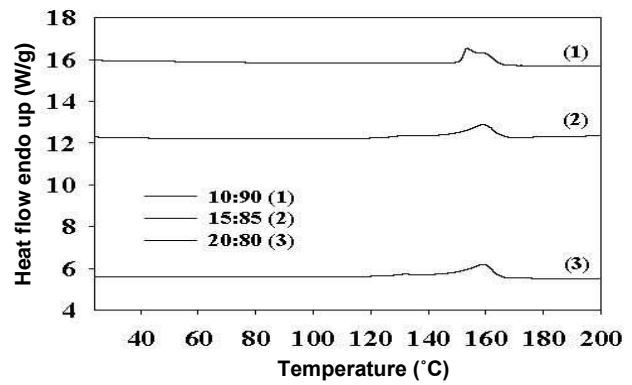
(a)



(b)

**شکل ۱.۲** (a) طیف مادون قرمز عبوری نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های تحت تابش در ناحیه‌ی  $1000-400\text{ cm}^{-1}$  و (b) طیف مادون قرمز جذبی نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های تحت تابش در ناحیه‌ی  $1000-400\text{ cm}^{-1}$  (نمودار درونی تغییر میزان فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  را برحسب افزایش دز نشان می‌دهد).

این نوار کاهش می‌یابد و نوار  $\text{C}=\text{C}$  ناشی از جداسدن HF و به دنبال آن ایجاد ساختاری با اتصالات عرضی می‌باشد [۱۳]. همان‌گونه که از شکل (۲-ا) پیدا است، در اثر تابش باریکه با دز  $50\text{ kGy}$  شدت نوار  $\text{C}=\text{C}$  افزایش می‌یابد اما با افزایش دز به  $100\text{ kGy}$  شدت این نوار کاهش پیدا می‌کند و در دزهای بالاتر تقریباً ثابت می‌ماند. این تغییرات، نشان می‌دهد که در دزهای بالا شکست زنجیره در مقابل ایجاد اتصالات عرضی افزایش یافته است [۱۲]. هم‌چنین شکل (۲-ب) طیف مادون قرمز فیلم‌ها را در ناحیه‌ی  $400$  تا  $1000\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. در فیلم PVDF این ناحیه از طیف مادون قرمز مربوط به نوارهای مشخصه بلورینگی پلی مر است. نوارهایی که در  $763$ ،  $615$ ،  $532$ ،  $489$ ،  $415$ ،  $343$ ،  $296$  و  $178\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند نوارهای مشخصه‌ی فاز  $\alpha$  و نوارهای  $511$  و  $840\text{ cm}^{-1}$  نوارهای مشخصه‌ی فاز  $\beta$  می‌باشند [۱۰]. برای



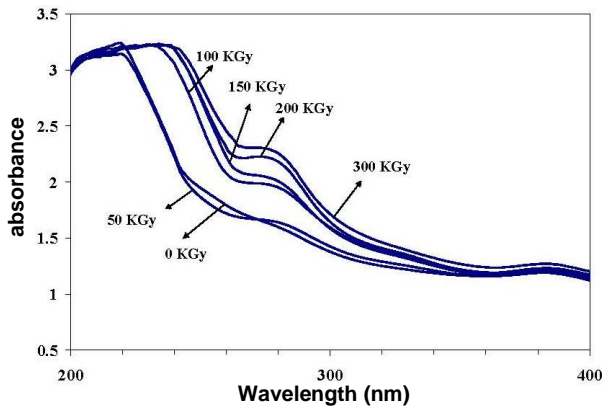
**شکل ۱.** دمانگشت گرماسنجی پوشی تفاضلی محلول پلی وینیلیدین فلورید با نسبت‌های PVDF:NMP مختلف.

با آهنگ  $10\text{ kGy/s}$  صورت گرفت. تجزیه‌ی گرماسنجی پوشی تفاضلی با دستگاه Perkin Elmer با آهنگ گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام شد. اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس با دستگاه ADP2000 انجام شد. الگوی پراش نمونه در محدوده‌ی  $10$  تا  $60$  درجه برای  $2\theta$  و با سرعت پیمایش  $2^\circ\text{ min}^{-1}$  ثبت شد. طیف مادون قرمز نمونه‌ها در بازه‌ی  $400$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  و با استفاده از طیف‌سنج Shimadzu 8000 series و طیف جذب مرئی-فرابنفش با استفاده از دستگاه SCINCO UV S-2100 در بازه‌ی طول موج  $200$  تا  $400\text{ nm}$  انجام گرفت.

### ۳. یافته‌ها و بحث

#### ۱.۳ طیف مادون قرمز

شکل (۲-ا) طیف مادون قرمز عبوری نمونه‌های پرتوده‌ی شده و نمونه‌ی مرجع در  $1000$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. فیلم مرجع دارای دو نوار در  $2981$  و  $3024\text{ cm}^{-1}$  است، که به دلیل وجود گروه‌های به ترتیب، ارتعاشی متقارن و پادمقارن  $\text{CH}_2$  می‌باشد. نوار ضعیف در  $2341\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی گروه  $\text{CO}_2$  در  $1681\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی گروه  $\text{C}=\text{C}$  و در ناحیه‌ی  $1400$  تا  $1450\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش خمشی گروه  $\text{CH}_2$  را نشان می‌دهد. نوارهایی که در ناحیه‌ی  $1100$  تا  $1350\text{ cm}^{-1}$  قرار دارند، مربوط به ارتعاشات کششی گروه  $\text{CF}_2$  هستند [۷]. همان‌طور که از شکل پیدا است، تفاوت طیف مادون قرمز فیلم مرجع و فیلم‌های پرتوده‌ی شده، در شدت نوارهای مربوط به گروه‌های  $\text{C}=\text{C}$  و  $\text{CO}_2$  است. در فیلم‌های پرتوده‌ی شده وجود نوار  $\text{CO}_2$  به این دلیل است که پرتوده‌ی در هوا صورت گرفته است. با افزایش دز



شکل ۳. طیف جذب اپتیکی نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتودهی شده تا دزهای مختلف.

که در آن  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  بسامد فوتون فرودی،  $\alpha$  ضریب جذب و  $B$  مقدار ثابت است.  $r$  یک شاخص است که بسته به نوع گذار مقدار آن تغییر می‌کند، برای گذارهای مستقیم مجاز، مستقیم غیرمجاز، غیرمستقیم مجاز و غیرمستقیم غیرمجاز به ترتیب مقادیر مختلف ۲، ۳/۲، ۳/۲، ۱/۲ و ۱/۳ را به خود می‌گیرد. ضریب جذب از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید،

$$\alpha = 2.303AX^{-1} \quad (3)$$

که  $X = \text{LOG } I/I_0$  ضخامت لایه برحسب سانتی‌متر و  $I_0$  شدت باریکه‌ی فرودی و  $I$  شدت باریکه‌ی عبوری) مقدار جذب می‌باشد. با رسم منحنی تغییرات  $(\alpha h\nu)^r$  برحسب  $h\nu$  و برون‌یابی بخش خطی آن تا محور  $h\nu$ ،  $E_g$  به صورت عرض از مبدأ به دست می‌آید [۱۶]. پلی‌مر پلی‌وینیلیدین فلورید از قانون گذارهای غیرمستقیم تبعیت می‌کند بنابراین  $r=1/2$  است [۱۷]. با این روش گاف انرژی فیلم مرجع و فیلم‌های پرتودهی شده با دزهای مختلف اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که گاف انرژی از  $1.18\text{eV}$  برای نمونه‌ی مرجع به  $2.6\text{eV}$  برای نمونه‌ی پرتودهی شده تا دز  $300\text{kGy}$  افزایش می‌یابد. این تغییر، براساس مدل چگالی حالت در جامدات آمورف، که توسط موت و دیویس پیشنهاد شده است، تفسیر می‌شود. طبق این مدل، پهنای حالت‌های متمرکز نزدیک لبه‌ی جذب از درجه‌ی بی‌نظمی و کاستی‌های موجود در ساختار آمورف تأثیر می‌پذیرد. می‌دانیم که پیوندهای اشباع نشده همراه با برخی از پیوندهای اشباع شده در نتیجه‌ی کافی نبودن اتم‌ها در جامدات آمورف تشکیل می‌شوند. باریکه‌ی الکترونی می‌تواند پیوندهای اشباع نشده را افزایش دهد. علاوه بر

بررسی اثر باریکه‌ی الکترونی بر تغییر فاز پلی‌مر، میزان نسبی فاز  $\beta$  در فیلم‌ها را می‌توان از رابطه‌ی زیر به دست آورد،

$$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}\right)A_\alpha + A_\beta} \quad (1)$$

که در آن  $F(\beta)$  مقدار فاز  $\beta$ ،  $A_\alpha$  و  $A_\beta$  جذب، به ترتیب، در  $763\text{cm}^{-1}$  متناظر با فاز  $\alpha$  و در  $840\text{cm}^{-1}$  متناظر با فاز  $\beta$  است.  $K_\beta$  و  $K_\alpha$  ضریب جذب در اعداد موج ذکر شده  $X_\beta$  درجه‌ی بلورینگی فاز  $\alpha$  و  $\beta$  می‌باشند.  $F(\alpha)$  نیز با روش مشابه به دست می‌آید [۵]. تغییر میزان فاز  $\alpha$  و  $\beta$  با افزایش دز در نمودار درونی شکل (۲-ب) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در اثر تابش میزان فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  قدری تغییر می‌یابد اما مقدار آن ناچیز است و در واقع می‌توان گفت باریکه‌ی الکترونی عملاً تأثیر قابل توجهی بر تغییر فاز پلی‌مر ندارد.

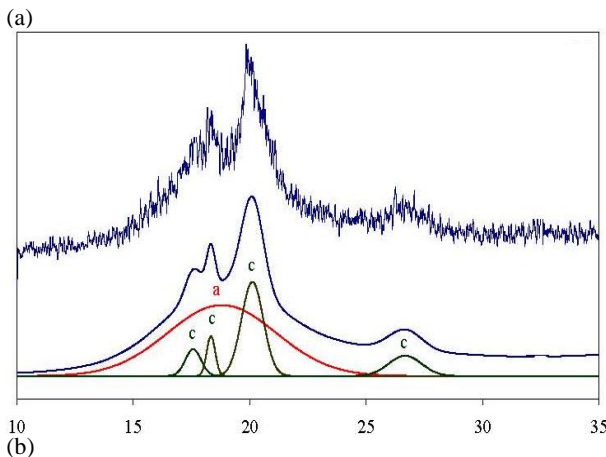
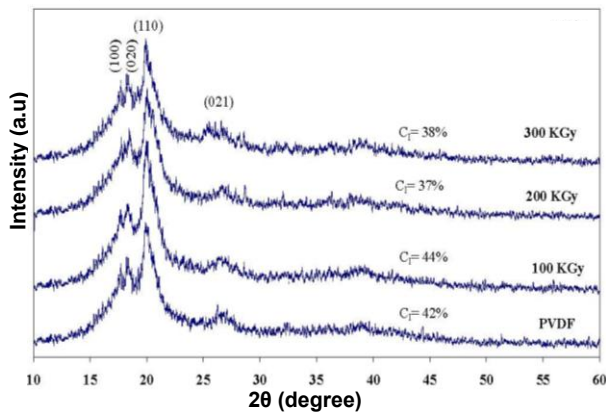
### ۲.۳ مطالعه‌ی رفتار اپتیکی

طیف جذب اپتیکی نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتودهی شده تا دزهای مختلف، در شکل ۳ نشان داده شده است. پلی‌مر PVDF دارای یک قله‌ی جذب قوی در  $219\text{nm}$  است که ناشی از گذار اوربیتالی  $\sigma^* \rightarrow n$  پیوند ساده‌ی بین کربن و فلوئور موجود در پلی‌مر است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، بر اثر پرتودهی الکترونی پلی‌مر PVDF، این قله‌ی جذب پهن‌تر و از طول موج  $219\text{nm}$  به طول موج  $231\text{nm}$  جابه‌جا می‌شود. هم‌چنین قله‌ی جدیدی در ناحیه‌ی  $270\text{cm}^{-1}$  تا  $280\text{cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. این تغییرات می‌تواند به دلیل فرایند شکست زنجیره و ایجاد کاستی‌های جدید باشد [۱۵].

### ۱.۲.۳ گاف نوار

در نیم رساناها ناحیه‌ی میان نوار ظرفیت و نوار رسانش ناحیه‌ی ممنوعه است که الکترون نمی‌تواند وارد آن شده و از آن عبور نماید. به این ناحیه گاف انرژی گفته می‌شود. با استفاده از طیف جذب فرابنفش- مرئی می‌توان مقدار گاف انرژی ( $E_g$ )، را با رابطه‌ی زیر (فرمول موت و دیویس) محاسبه کرد،

$$(\alpha h\nu)^r = B(h\nu - E_g) \quad (2)$$



شکل ۴. (a) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتودهی شده تا دز ۱۰۰، ۲۰۰، و ۳۰۰ kGy؛ (b) تفکیک قله‌های بلوری و آمورف مربوط به نمونه‌ی مرجع.

#### ۴.۳ کسر ژل

کسر ژل از طریق استخراج با دی متیل استامید (DMA) در مدت ۱۰۰ ساعت و در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  تعیین شد. قسمت غیر قابل انحلال فیلم‌ها، که شامل پلی مر با اتصالات عرضی می‌باشد، به مدت ۴۸ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک و تعیین وزن شد. کسر ژلی به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\text{Gel fraction \%} = \frac{W_d}{W_i} \times 100 \quad (5)$$

که در آن  $W_i$  وزن اولیه و  $W_d$  وزن قسمت غیر قابل انحلال فیلم‌ها پس از خشک شدن می‌باشد [۱۴]. کسر ژل برای فیلم مرجع و فیلم‌های پرتودهی شده محاسبه شد. با استفاده از این نتایج که در شکل ۵ نشان داده شده‌اند روند ایجاد اتصالات عرضی و شکست زنجیره را بهتر می‌توان توضیح داد. اصولاً تابش باعث شکسته شدن زنجیره‌ی پلی مری و ایجاد رادیکال‌های آزاد می‌شود. رادیکال‌های آزاد می‌توانند مجدداً ترکیب شده و اتصالات عرضی

این، تابش می‌تواند کاستی‌های موجود در نمونه را افزایش دهد. این افزایش، افزایش در گاف نوار اپتیکی را به دنبال دارد [۱۵].

#### ۳.۳ تحلیل پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی مرجع و نمونه‌های پرتودهی شده در شکل (۴-ا) نشان داده شده‌اند. قله‌هایی که در زوایای  $17.6^{\circ}$ ،  $18.39^{\circ}$ ،  $20^{\circ}$  و  $26.13^{\circ}$  درجه قرار گرفته‌اند، مربوط به صفحات بازتاب، به ترتیب،  $(100)$ ،  $(020)$ ،  $(110)$  و  $(021)$  بوده و مشخصه‌ی فاز  $\alpha$  پلی مر هستند. پلی مر PVDF یک پلی مر نیمه بلوری است. با تعدیل طیف پراش پرتو ایکس و استفاده از یک برنامه‌ی کامپیوتری PEAKFIT که قله‌های بلورینگی را به صورت قله‌های منفرد از طیف پراش استخراج کند، می‌توان سهم قسمت‌های بلوری و آمورف را از هم تفکیک و درصد بلورینگی نمونه‌ها را از رابطه‌ی ۳ محاسبه کرد [۱۸]. در این روش که در شکل (۴-ب) نشان داده شده است، طیف پراش پرتو ایکس در زاویه‌ی پراکندگی  $10^{\circ}$  تا  $35^{\circ}$  درجه تعدیل و  $5^{\circ}$  منحنی گاوسی با طیف برازش شده‌اند. ارتفاع و پهنا‌ی منحنی‌ها تا آنجا تغییر داده شد، که برازش خوبی با طیف پراش به دست آمد.  $4^{\circ}$  منحنی که با  $c$  مشخص شده‌اند، مربوط به قله‌های بلورینگی پلی مر و قله‌ی پهن که با  $a$  مشخص شده است، مربوط به سهم آمورف می‌باشد. شاخص بلورینگی نمونه‌ها از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید،

$$C_1 \% = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (4)$$

که در آن  $I_c$  مجموع سطح‌های زیر قله‌های بلوری و  $I_a$  سطح زیر قله‌ی آمورف می‌باشد.

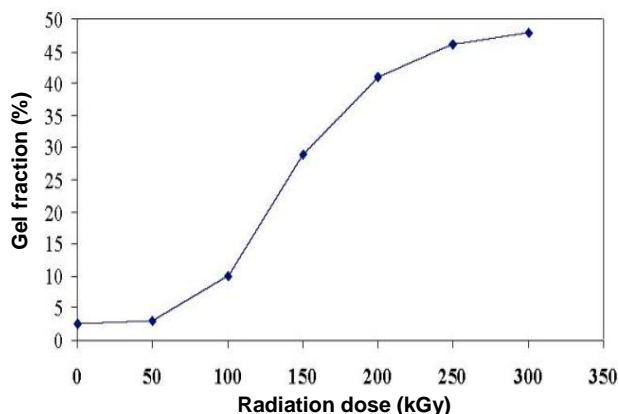
با همین روش برای نمونه‌های پرتودهی شده نیز قله‌های آمورف و بلوری از هم تفکیک شد و درصد بلورینگی فیلم‌ها محاسبه گردید. داده‌ها نشان می‌دهد که درصد بلورینگی فیلم‌ها تفاوت قابل توجهی ندارند. لذا، باریکه‌ی الکترونی تا آهنگ دز بالا اثری بر ساختار بلوری پلی مر PVDF ندارد.



الکترونی پهن تر شده و به سمت طول موج‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود. هم‌چنین یک قله‌ی جذب جدید در ۲۷۵ تا ۲۸۰ nm ایجاد می‌شود. این تغییرات می‌تواند به دلیل فرایند شکست زنجیره و ایجاد کاستی‌های جدید در پلی‌مر در اثر پرتودهی الکترونی تا دزهای بالا باشد. الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش دز درجه‌ی بلورینگی پلی‌مر تغییر قابل توجهی پیدا نمی‌کند. اندازه‌گیری کسر ژل نشان داد که با افزایش دز، کسر ژل افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی ایجاد اتصالات عرضی در فیلم پلی‌مری است. اما در دزهای بالاتر، به دلیل عدم انحلال مولکول‌ها از یک اندازه‌ی مشخص به بالا، آهنگ افزایش کسر ژل کاهش می‌یابد. با توجه به اهمیت زیاد اتصالات عرضی در غشاها می‌توان از باریکه‌ی الکترونی در شرایط مذکور، برای ایجاد اتصالات عرضی در غشاهای ساخته شده از همین نوع PVDF نیز استفاده نمود.

#### پی‌نوشت:

#### ۱. DSC: Differential Scanning Calorimetry



شکل ۵. تغییرات کسر ژلی برحسب افزایش دز.

بین مولکول‌های مجاور ایجاد کنند. در واقع در یک ماده که در معرض تابش قرار می‌گیرد، فرایند شکست و فرایند ایجاد اتصالات عرضی با یک‌دیگر در رقابت‌اند. همان‌طور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود کسر ژلی در فیلم پرتودهی شده تا دز ۵۰ kGy تفاوت زیادی با فیلم مرجع ندارد اما با افزایش دز کسر ژلی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی ایجاد اتصالات عرضی در پلی‌مر است. در دزهای بالاتر سرعت افزایش کسر ژل کاهش می‌یابد. علت اشباع کسر ژل در دزهای بالا این است که مولکول‌های بزرگ‌تر از یک اندازه‌ی مشخص در حلال حل نمی‌شوند. ایجاد اتصالات عرضی در غشاها از اهمیت زیادی برخوردار است. غشاهایی که از همین نوع PVDF ساخته می‌شوند ویژگی‌های مشابهی با فیلم PVDF دارند. بنابراین این غشاها نیز با پرتودهی در شرایط مذکور دارای اتصالات عرضی می‌شوند و خواص آن‌ها بهبود می‌یابد.

#### ۴. نتیجه‌گیری

طیف‌سنجی مادون قرمز نشان داد که شدت نوار متناظر با  $C=C$  در نمونه‌ی پرتودهی شده تا دز ۵۰ kGy نسبت به نمونه‌ی مرجع افزایش می‌یابد. اما با افزایش دز تا ۱۰۰ kGy شدت این نوار کاهش پیدا می‌کند و در دزهای بالاتر ثابت می‌ماند. این تغییرات به دلیل افزایش شکست زنجیره در برابر اتصالات عرضی می‌باشد. مقدار فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  با استفاده از طیف جذبی مادون قرمز محاسبه شد و نتایج نشان داد که باریکه‌ی الکترونی اثر قابل توجهی بر تغییر فاز پلی‌مر ندارد. طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نشان داد که قله‌ی جذب پلی‌مر در ۲۱۹ nm توسط باریکه‌ی

**References:**

1. E. Fukada, "History and recent progress in piezoelectric polymers," *IEEE Transactions On Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 47, 6 (2000).
2. A.V. Shirinov, W.K. Schomburg, "Pressure sensor from a PVDF film," *Sensors and Actuators A* 142 (2008).
3. P. Ueberschlag, "PVDF piezoelectric Polymer," *Sensor Review* 21, 6 (2001).
4. C. Chandrana, J. Talman, T. Pan, S. Roy, A. Fleischman, "Design and analysis of MEMS Based PVDF ultrasonic transducers for vascular imaging," *Sensors* 10 (2010).
5. A. Samili, A.A. Yousefi, "Conformational changes and phase transformation Mechanisms in PVDF solution-cast films," *J. Polymer Science*, 42 (2004).
6. B. Mohammadi, A.A. Yousefi, S. Moemen Bellah, "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films," *Polymer Testing*, 26 (2007).
7. S. Lanceros-Me'ndez, J.F. Mano, A.M. Costa, V.H. Schmidt, "FTIR AND DSC STUDIES OF MECHANICALLY DEFORMED  $\beta$ -PVDF FILMS," *J. Macromol. Sci. Physics*, 40 (2001).
8. Y.J. Park, Y.S. Kang, C. Park, "Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions," *European Polymer Journal*, 41 (2005).
9. D. Dasgupta, S. Manna, A. Garai, A. Dawn, C. Rochas, J.M. Guenet, A.K. Nandi, "Morphology, Structure, Rheology, and Thermodynamics of Piezoelectric Poly(vinylidene fluoride)-Ethylene Carbonate Thermoreversible Gel," *Macromolecules*, 41 (2008).
10. Y. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Ed. Bormashenko, "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation," *Polymer Testing*, 23 (2004).
11. B. Jaleh, P. Parvin, N. Sheikh, F. Ziaie, M. Haghshenas, L. Bozorg, "Evaluation of physico-chemical properties of electron beam-irradiated polycarbonate film," *Radiation Physics Chemistry*, 76 (2007).
12. E. Adema, J. Rickards, G. Burillo, M. Avalos-Borja, "Changes in poly-vinylidene fluoride produced by electron irradiation," *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 637-641 (1999).
13. M.M. Nasef, H. Saidi, K. Zaman, M. Dahlan, "Investigation of electron irradiation induced-changes in poly(vinylidene fluoride) films," *Polymer Degradation and Stability*, 75, 85-92 (2002).
14. Y.M. Lim, et al, "Effect of Electron Beam Irradiation on Poly(vinylidene fluoride) Films at the Melting Temperature," *J. Ind. Chem*, 12, 4, 589-593 (2006).
15. S. Aarya, Siddhartha, A.K. Srivastava, A. Saha, M.A. Wahab, "Effect of 1.25MeV gamma irradiation in a-phased PVDF," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267, 3545-3548 (2009).
16. S. Kilarkaje, V. Manjunatha1, S. Raghu, A. Prasad, H. Devendrappa, "Effect of 8MeV electron irradiation on the optical properties of doped polymer electrolyte films," *J. Phys. D: Appl. Phys*, 44, 105403 (2011).
17. E.M. Abdelrazek, R. Holze, "Structural, optical and some physical properties of PVDF films filled with LiBr/MnCl<sub>2</sub> mixed fillers," *Physica B: Condensed Matter*, 406, 4, 766-770 (2011).
18. S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D.K. Johnson, "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance," *Biotechnology for Biofuels*, 3:10 (2010).