

## DAĞIDICI VƏ STABİLLƏŞDİRİCİ AMİLLƏRİN TƏSİRİNDƏN SONRA NANOGİL ƏLAVƏLİ POLİETİLEN NANOKOMPOZİTLƏRİNİN ELEKTRİK PARÇALANMASINDA MOLEKULYAR PROSESLƏR

**A.R. SADIQOVA, A.Ə. HADIYEVA, V.Ə. ƏLƏKBƏROV**

*AMEA-nın H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,*

*AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131*

*e-mail: [arzu-sadigova@mail.ru](mailto:arzu-sadigova@mail.ru)*

**M.Ə. RAMAZANOV**

*Bakı Dövlət Universiteti, AZ-1148, Azərbaycan, Bakı, Z. Xəlilov küç., 23*

Yüksəksıxlıqlı polietilenin (YSPE) və onun əsasında hazırlanan nanogil (NG) əlavəli nanokompozitlərin elektrik yaşama müddətinin ( $\tau_E$ ) və elektrik möhkəmliyinə elektrik boşalmasının və oriyentasiyanın təsiri tədqiq edilmişdir. Quruluşda baş verən dəyişikliklərlə fiziki xassələr qarşılaşdırılaraq göstərilmişdir ki, xarici amillərin təsiri ilə makromolekulların qırılması zamanı karbonil qruplar yaranır. Nanokompozitlərdə elektrik boşalması zamanı parçalanma sürəti saf YSPE-nə nisbətən azalır. NG destruktiv (elektrik boşalması) proseslərdə stabilləşdirici (oriyentasiya) proseslərə nisbətən özünü daha çox göstərir.

**Açar sözlər:** nanokompozit, elektrik möhkəmliyi, karbonil qrup, elektrik boşalması, oriyentasiya

**PACS:**81.05.Rm

### GİRİŞ.

YSPE sintetik polimerlər içərisində ən yaxşı dielektrikdir. Çox cüzi nəm və rütubət keçiriciliyinə malik olduğu üçün, onun elektroizolyasiya xassələri uzun müddət suda saxlanıldıqdan sonra da, praktiki olaraq, dəyişmir. YSPE-nin özünün elektrofiziki xassələri yaxşı öyrənilmişdir. Həmçinin, ədəbiyyatlarda YSPE-nin elektret stabilliyi və elektrik aktiv qüsurların (deffektlərin) parametrləri haqqında geniş məlumatlar vardır [1-3]. Polimer əsasında alınan hər cür metal dispers əlavəli kompozit materialların elektroizolyasiya xassələri pisləşir. Polimer kompozit materialların elektrik möhkəmliyinin metal əlavələrin konsentrasiyasının artması ilə azalması təbiidir və bu əlavələrlə hazırlanan polimer kompozit materialların elektrik müqaviməti əlavənin həcmi miqdarından, metal hissəciklərin formasından və ölçülərinə görə paylanmasından asılıdır [4,5].

Kompozit material olaraq YSPE-nə daxil edilmiş qeyri-üzvi əlavə kimi istifadə olunan  $Na^+$ -montmorillonit tərkibli nanogil (NG) götürülmüşdür. NG təbəqəli quruluşu malik, qalınlığı 1nm, uzununa ölçüləri 50-150 nm olan gil minerallarının ümumi adıdır. Təbiətdə olan minerallar elektrik müqavimətinə görə üç qrupa bölünürlər: pis keçiricilər  $\rho > 10^8 Om \cdot m$ ; orta keçiricilər  $\rho = 10^2 - 10^7 Om \cdot m$  və yaxşı keçiricilər  $\rho < 100 Om \cdot m$ . Gil minerallarının fərqli elektrik müqavimətinə malik olması onların kristal daxili rabitələrindən asılıdır. Kovalent rabitəyə malik olan dielektrik minerallar (kvars, slüda, çöl şpatı və s.) çox yüksək müqavimətə ( $10^{12} - 10^{15} Om \cdot m$ ) malikdirlər. Əsasən ion rabitələri ilə tanınan yarımkeçirici minerallar da (karbonat, sulfat, halloid və s.) yüksək müqaviməti ilə ( $10^4 - 10^8 Om \cdot m$ ) fərqlənirlər. Ən nəhayət, ion-kovalent rabitəyə malik gil minerallarının (hidroslüda, montmorillonit, kaolinit və s.) müqaviməti  $\rho < 10^4 Om \cdot m$  kifayət qədər aşağıdır. [6] İstifadə etdiyimiz NG ilə alınan YSPE kompozitlərinin elektrik möh-

kəmliyində artım gözləmək mənasız olardı, çünki NG orta keçirici ( $\rho = 10^4 Om \cdot m$ ) minerallar sinfinə daxildir.

İstər saf və istərsə də nanokompozit materiallardan hazırlanan məmulatlar istismar müddətində bir çox xarici amillərin təsirinə (elektrik boşalması, elektrik sahəsi, mexaniki yük, temperatur və s.) məruz qalırlar. Elektrik xassələri tədqiq edərək xarici amillərin təsirinə qarşı nanokompozitlərin və saf YSPE-nin araşdırılması həm praktiki, həm də elmi cəhətdən çox vacibdir. Ona görə xarici amillərinin təsirindən sonra quruluşda baş verən dəyişikliklər fiziki xassələrlə qarşılaşdırılaraq müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir.

### TƏCRÜBİ METODLAR VƏ NÜMUNƏLƏRİN HAZIRLANMASI.

Polimerlər və polimer nanokompozitlər texniki məqsədlər üçün istifadə olunduqda elektrik sahəsinin bircinsliyi lazımi səviyyədə təmin olunmur, hava qabarcıqları və "kənar effekt"nin təsiri aradan qaldırılmaz. Belə təcrübələrdə deşmə gərginliyinin aşağı qiymətləri alınır və bu təcrübələrin nəticələri polimer izolyasiyasının praktiki tətbiqinin imkanlarını qiymətləndirmək üçün maraq kəsb edir. Fiziki tədqiqatlar zamanı elektrik sahəsinin bircinsliyini təmin etmək və deşmə gərginliyinin qiymətinə kənar boşalmaların təsirinə aradan götürmək lazımdır. Elektrodlar paslanmayan poladdan hazırlanmış, kənarları yuvarlaqlaşdırılmış, diametri 30 mm və 2 mm olan sistemdən ibarətdir. Yüksək gərginlikli mənbə kimi VIIY-1M qurğusundan istifadə olunmuşdur. Təcrübə üçün nümunələr 30-40mkm ölçülərində dairəvi formada hazırlanmışdır. NG müxtəlif faizlərdə (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0%) toz şəklində YSPE ilə mexaniki qarışdırıldıqdan sonra qaynar presləmə üsulu ilə (10 dəq, 423K, 150 MPa) alıır. Xarici amillərin təsiri olaraq öncədən elektrik boşalması ilə köhnəldilmiş və oriyentasiya (yönlənmə) olunmuş nümunələr xüsusi qurğunun köməyi ilə aparılmışdır. [7] Elektrik möhkəmliyi iki üsulla ölçülür. Birincisi, nümunələri elektrodlar arasında yerləşdirərək yüksək gərginlik cihazından

dəyişən cərəyan verilir. Deşilmə gərginliyini nümunənin qalınlığına bölərək  $E=U_{dey}/d$  elektrik möhkəmliyini hesablaya bilərik. İkinci üsul isə nümunəyə deşilmə gərginliyindən kiçik gərginliklər verməklə elektrik yaşama müddətinin (nümunəyə gərginlik verdikdən deşilməyə qədər keçən zaman) loqarifminin ( $\log \tau_E$ ) dəyişən gərginliyin sahəsinin intensivliyindən asılılıq qrafikindən  $t=1san$  müddətindəki qiymətlərindən hesablanır. Xarici amillərin təsiri ilə nanokompozitin quruluşunda baş verən dəyişikliyi öyrənmək üçün İQ udulma spektrometri vasitəsilə 400-2500 $sm^{-1}$  tezlik aralığında spektrlər incələnərək elektrik xassələri ilə qarşılaşdırılmışdır.

**TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN İZAHİ.**

YSPE əsasında NG əlavəli nanokompozitlərin elektrik yaşama müddətinə və möhkəmliyinə xarici amillərin təsirinə tədqiq etməklə elektrik deşilmə (parçalanma) mexanizmi və dağılmada (parçalanmada) NG-in rolu haqqında müəyyən qədər məlumat əldə etmək olar. Bunun üçün müxtəlif cür təsir edə bilən iki çeşid amildən məqsəduyğun olaraq istifadə olunur. Belə ki, köhnəldici, dağıdıcı, parçalayıcı bir sözlə, destabilləşdirici təsir göstərən amillər (elektrik boşalması, elektrik sahəsi, mexaniki yük, temperatur, radiasiya, şüalanma və s.) və stabilləşdirici təsir göstərən amillər (oriyentasiya, mikro əlavələr, doldurucular və s.). Məlumdur ki, [8, 9] polimerlərin elektrik köhnəlməsini bir çox üsullarla yaratmaq olar. Saf polimerlər və onların əsasında alınmış nanokompozitlərdən alınan məmulatlar istifadə olunaraq zaman keçdikcə köhnəlməyə başlayırlar, yaşama müddəti azalır. Köhnəlmə uzun illər çəkdiyi üçün, köhnəlməni laboratoriya şəraitində də apara bilərik. Tədqiq etdiyimiz bu işdə destabilləşdirici amil olaraq elektrik boşalmasından, stabilləşdirici amil olaraq isə oriyentasiyadan istifadə edilmişdir. Saf YSPE və nanokompozitləri elektrik boşalmasının və ori-

yentasiyanın təsirinə məruz qoymaqla baş verən dəyişikliklərə müqayisəli şəkildə baxmaq lazımdır.

YSPE və nanokompozitlərin elektrik yaşama müddətinin sahəsinin E intensivliyindən asılılığı əvvəlki işlərimizdə araşdırılmışdır [10]. NG-in miqdarı artdıqca elektrik möhkəmliyi azalır. NG-in keçiriciliyi YSPE matrisasının keçiriciliyindən çox olduğu üçün, həcmi miqdarın artması ilə nanokompozitlərin müqaviməti saf YSPE-yə nəzərən azalır. Həmçinin YSPE matrisasında kristal daxili rabitələr kovalent, daxil edilmiş əlavədə isə rabitə ion-kovalent olduğundan əlavənin miqdarının artması ilə xüsusi müqavimət azalmalıdır.

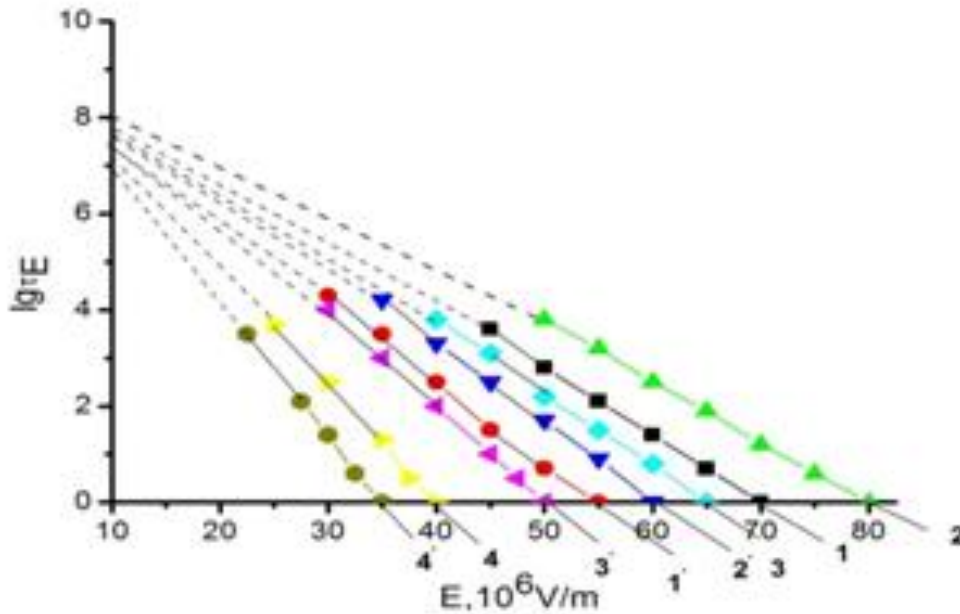
Elektrik boşalmasının təsirinə baxmaq üçün nümunələri (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 saat və  $9 \cdot 10^3V$  gərginlikdə) köhnəldirlər.  $\log \tau_E = f(E)$  asılılığı şəkil 1-də verilmişdir.

Şəkillərdən istifadə edərək  $\tau = 1san$ -dəki elektrik möhkəmliyinin boşalmanın təsir müddətindən asılılığını qura bilərik (şəkil 2).

Boşalmanın təsir etdiyi az vaxtlarda (2-3 saatda) hər iki nümunənin elektrik möhkəmliyi artır və köhnəlmənin müddəti artdıqca azalma gözlənilir. Nanokompozit nümunədə E-nin azalma sürəti YSPE-nə nəzərən daha azdır. Məlumdur ki, elektrik boşalmasının təsiri ilə molekullar oksidləşir, aşınır, amorf bölgələr yumşalır (rabitə qırılır, mikroboşluqlar və çatlar yaranır və s.) molekullararası qarşılıqlı təsirlər zəifləyir. [11-13]. Nanokompozit nümunələrdə NG elektrik boşalmasının təsiri ilə rabitələrin qırılmasının, mikroboşluqlar və çatlıqların əmələ gəlməsinin qarşısını alır və oksidləşmə zamanı karbonil qrupların yaranmasını əngəlləyir.

Stabilləşdirici amil kimi istifadə olunan oriyentasiyanın təsirinin təcrübi nəticələri şəkil 3-də verilmişdir.

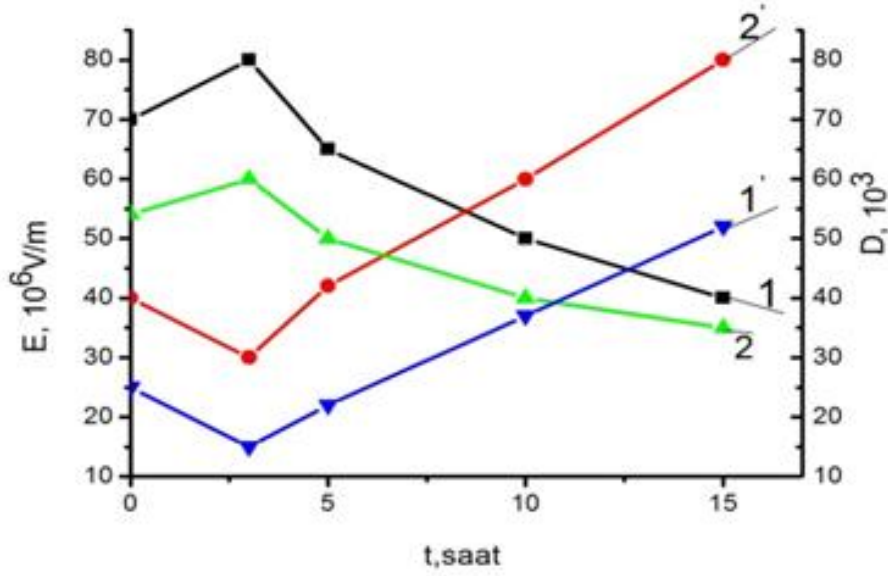
Oriyentasiya dərəcəsi artdıqca, E-nin artması hər iki nümunə üçün fərqlidir. Belə ki, nanokompozitdə E-nin artma sürəti saf YSPE-nə nisbətən çox deyildir.



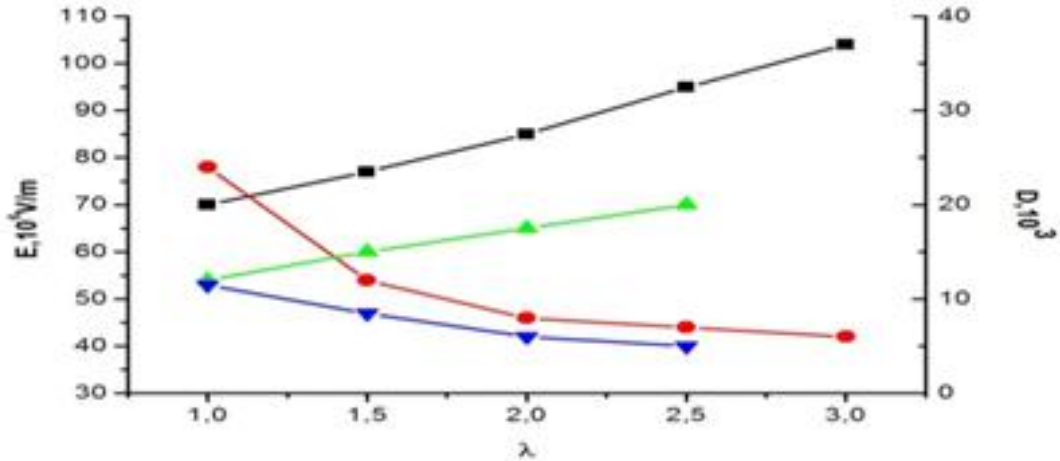
Şəkil 1. YSPE və YSPE+3,0% NG nümunələrin fərqli köhnəlmə zamanlarında  $\lg \tau_E = f(E)$  asılılığı.

1;2;3;4 – YSPE,1';2';3';4' – YSPE + 3,0% NG

1,1't = 0;2,2't = 3saat;3,3't = 5saat;4,4't = 15saat; T = 293K



Şəkil 2. Elektrik möhkəmliyinin boşalmanın təsir müddətindən asılılığı  
1;1' – safYSPE, 2;2'YSPE + 3,0%NG, 1,2 –  $\sigma$ , 1',2' – D



Şəkil 3. Elektrik möhkəmliyinin oriyentasiya dərəcəsiindən asılılığı  
1;1' – safYSPE, 2;2'YSPE + 3,0%NG, 1,2 –  $\sigma$ , 1',2' – D

Nəticələri izah etmək üçün nümunələrin quruluşunda baş verən dəyişikliklər birbaşa İQ spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Hər iki nümunənin 400-2500 $\text{sm}^{-1}$  tezlik aralığında karbonil C=O qrupun oksidləşmə pikinə uyğun (1720  $\text{sm}^{-1}$  tezliyinə uyğun) intensivliyinə baxılmışdır. C=O qrupa aid olan pikin intensivliyi boşalmanın təsir müddətindən asılı olaraq dəyişir. Kiçik təsir müddətində C=O qrupunun optik sıxlığı ( $D_{1720}$ ) azalır və təsir müddəti artdıqca  $D_{1720}$  artır. Nanokompozitdə  $D_{1720}$  artma sürəti saf YSPE –nə nisbətən azdır.

Müəyyən gərginlik altında zamana görə köhnəlmədən asılı olaraq E-nin öncə artması və sonradan azalmasını aşağıdakı kimi izah etmək olar. Yuxarıda göstərilmişdik ki, polimerlərdə elektrik boşalmasının təsiri ilə əsasən oksidləşmə-destruktiv prosesləri və tikilmələr baş verir. Kiçik zaman müddətində tikilmələr (çarpaz bağların yaranması) oksidləşmə-destruktiv proseslərini üstələdiyi üçün, elektrik möhkəmliyində hər iki nümunə üçün artma

müşahidə olmuşdur. Elektrik boşalmasının uzun müddətli təsiri zamanı isə rabitələrin qırılaraq C=O qrupunu əmələ gətirməyin meyli artır. Ona görə, 15 saat müddətində E  $t=0$ -a nəzərən azalmışdır və hər iki nümunədə E-nin azalmasına uyğun olaraq optik sıxlıq artmağa başlamışdır. Elektrik boşalmasının təsirindən sonra nanokompoziti saf YSPE-lə müqayisə etdikdə görürük ki, NG oksidləşmə prosesini əngəlləyərək antioksidant vəzifəsini yerinə yetirir. 15 saatda nanokompozit və PE üçün E-nin azalması 35% və 43%  $D_{1720}$ -nin artması hər iki nümunə üçün 50% olmuşdur.

Stabilləşdirici amilin təsirindən sonra hər iki nümunədə E-nin artmasına uyğun olaraq  $D_{1720}$ -nin azalması müşahidə olunur. Nanokompozitlərdə və saf YSPE-də E-nin qiymətləri oriyentasiyadan əvvəl və sonra cədvəldə verilmişdir. Göründüyü kimi saf nümunələrdə E-nin artması kompozitə nəzərən çoxdur. Yəni NG özünü ən çox parçalanma proseslərində göstərir.

Cədvəl

Nümunələr	$E, 10^{-6} \text{V/m}$		$\Delta E, \%$ azalma	$E, 10^{-6} \text{V/m}$		$\Delta E, \%$ azalma
	Köhnəlməmiş $U=0, t=0$	Köhnəlmiş $U=9 \text{kV},$ $t=15 \text{saat}$		Oriyentasiya olunmamış	Oriyentasiya olunmuş $\lambda=2,5$	
Saf YSPE	70	40	43	70	95	38
YSPE+3,0% NG	54	35	35	54	70	29

Beləliklə, NG-in özünün bəzi hallarda üstmolekulyar quruluşu dəyişdirə bilməsinə baxmayaraq, oriyentasiya olunmuş nümunələrdə oriyentasiya prosesi əlavənin rolunu üstələyir. Saf YSPE  $E$ -si oriyentasiyadan sonra 38% artdığı halda, nanokompozitin  $E$ -si 29% artmışdır. Yəni NG özünü oriyentasiyaya nisbətən az göstərir.

### NƏTİCƏ.

YSPE-yə əlavə edilən NG hissəciklərinin həcmi miqdarı artdıqca, nanokompozitlərin elektrik möhkəmliyi

azalır. YSPE və YSPE+3,0% NG nümunələrin elektrik boşalmasının təsir müddətindən asılı olaraq elektrik möhkəmliklərdə əvvəlcə artma və sonra azalma müşahidə edilmişdir. Nanokompozitlərdə azalmanın sürəti YSPE-yə nisbətən azdır. Oriyentasiya dərəcəsindən asılı olaraq, hər iki nümunənin elektrik möhkəmliyi artmışdır və saf YSPE-də artma sürəti nanokompozitə nisbətən çoxdur. NG stabilizasiya amillərinə nisbətən destruktiv proseslərdə daha aktiv rol oynayır.

- [1] С.А. Абасов, Б.А. Рамазанов, Х.С. Ибрагимова, З.Э. Мустафаев. Физика и химия обработ-ка материалов, 2003, №5, с. 87-88
- [2] Н.Р. Ашуров., Ш.Г. Садыков, В.В. Долгов, Высокомолек.соед., серия А, 2012, т. 54, №9, с. 1403-1408.
- [3] Ю.А. Гороховатский, И.Ю. Гороховатский, А.А. Гуляков, В.В. Бурда. Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках ПЭВД с наноразмерными включениями аэросила. Физика диэлектриков: Материалы XI Международной конферен-ции, СПб.: Изд-во РГПУ им. А.М. Герцена, 2008, т. 2, с. 347-349.
- [4] Sh.V. Mamedov, Y. Lenger, S. Bolcal, V.A. Alekberov, M.A. Ramazanov, R.Z. Sadikhov. Turkish Journal of Physics, 1999, 23,3, p. 511-515.
- [5] Б.В. Кнорозов, Л.Ф. Усова, А.В. Третьяков и др. Технология металлов и материаловедение. М.: Металлургия, 1987, 800 с.
- [6] В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989, 211 с.
- [7] Cigdem Yumusak and Vilayet Alekberov The Effects of Electrical Discharge on the Mechanical Properties of Bombyx mori Silk Fibrein, fibers and Polymers, 2008, vol. 9, № 1, с. 15-20.
- [8] Г.Б. Абдуллаев, С.А. Абасов, Я.Г. Рагимов, В.А. Алекперов. Исследование механической и электрической долговечностей полиэтилена с добавкой селена при одновременном воз-действии механической нагрузки, электричес-кого поля и разрядов. ДАН Аз.ССР, 1983, т.44, №1, с. 56-61.
- [9] С. Yumusak, V. Alekperov. The effects of electrical discharge on the mechanical properties of bombyx mori silk fibroin. Fibers and Polymers, 2008, v. 9, № 1, p. 15-20.
- [10] М.Ə. Ramazanov, A.R. Sadiqova., İ.İ. Abbasov., P.B. Əsilbəyli. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Xəbərləri 2017, №5, с. 41-47.
- [11] М.А. Багиров, В.П. Малин, С.А. Абасов. Воз-действие электрических разрядов на поли-мерные диэлектрики. Издательство «ЭЛМ», Баку, 1985.
- [12] Г.Б. Абдуллаев, С.А. Абасов, Я.Г. Рагимов, В.А. Алекперов. Исследование механической и электрической долговечности полиэтилена с добавкой селена при одновременном воз-действии механической нагрузки электричес-кого поля и разрядов. Издательство» ЭЛМ», Доклады 1983, №1.
- [13] Я.Г. Рагимов, Ш.В. Мамедов, С.А. Абасов, В.А. Алекперов. Молекулярный механизм раз-рушения полиэтилена под действием сильно-го электрического поля. Издательство» ЭЛМ», Доклады 1988, №5.

**M. A. RAMAZANOV, A. R. SADYGOVA, A.A. KHADIYEVA, V.A. ALEKPEROV**

**MOLECULAR PROCESSES OF IN ELECTRIC DESTRUCTION OF NANOCOMPOSITES  
ON THE BASIS OF PE AND NANOCCLAY AFTER DESTRUCTIVE  
AND STABILIZING FACTORS**

Influence of electric discharges and orientation to electric time of life ( $\tau_E$ ) and the electric durability of polyethylene of the high density (PEVP) and made on its basis of a nanocomposite with additive of nanoclay (NG) is investigated. Comparing changes in structure with physical properties it is shown that under the influence of external factors the carbonyl groups form with a break of macromolecules. Break speed at electric discharges in a nanocomposite is less, than in PEVP. NG influences on destructive processes (electric discharges) stronger, than on stabiliziation (orientation) ones.

**M.A. РАМАЗАНОВ, А.Р. САДЫГОВА, А.А. ХАДИЕВА, В.А. АЛЕКПЕРОВ**

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ  
НА ОСНОВЕ ПЭ И НАНОГЛИНА ПОСЛЕ ДЕСТРУКТИВНЫХ  
И СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ**

Исследовано влияние электрических разрядов и ориентации на электрическое время жизни ( $\tau_E$ ) и электрическую прочность полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и изготовленной на его основе нанокompозита с добавкой наноглины (НГ). Сопоставляя изменения в структуре с физическими свойствами показано, что под воздействием внешних факторов с разрывом макромолекул образуются карбонильные группы. Скорость разрыва при электрических разрядах в нанокompозите меньше, чем в ПЭВП. НГ влияет на деструктивные процессы (электрические разряды) сильнее, чем на стабилизационные (ориентация).

*Qəbul olunma tarixi: 12.10.2018*