

ELEKTRİK SAHƏSİNİN TƏSİRİ İLƏ POLİETİLEN+NANOGİL NANOKOMPOZİTLƏRDƏ BAŞ VERƏN MOLEKULYAR PROSESLƏR

A.R. SADIQOVA, A.Ə. HADIYEVA, P.B. ƏSİLƏYLI

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,

AZ1143, Bakı, Azərbaycan, H. Cavid prospekti, 131

e-mail: arzu-sadigova@mail.ru

E.S. SƏFİYEV

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, AZ1010, Azadlıq prosp., 20

e-mail: el_safi@hotmail.com

Polietilen (PE) və onun əsasında hazırlanan nanogil (NG) əlavəli nanokompozitlərin elektrik sahəsinin təsirindən sonra quruluşda baş verən dəyişikliklər tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, elektrik sahəsinin təsirindən sonra makromolekulların qırılması zamanı C=C qrupları yaranır. Makromolekulların qırılması molekulyar çəkinin azalmasına səbəb olur. Nanokompozitdə yaranan C=C qruplarının və molekulyar çəkinin azalma sürəti PE-yə nisbətən daha azdır.

Açar sözlər: nanogil, nanokompozit, elektrik sahəsi, C=C qrup.

PACS: 81.05Rm

GİRİŞ

Polimer və polimer kompozitlərin ən mühüm quruluş xüsusiyyətlərindən biri molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirin müxtəlifliyinə görə tətbiq olunan mexaniki yükə və elektrik sahəsinə qarşı anizotropik xassəyə malik olmasıdır. Anizotropiyyə adətən çoxlu sayda olan lokal mərkəzlərdə mexaniki yüklənmə və həmin bölgəyə elektrik sahəsinin təsir etməsi ilə baş verir ki, bu da ümumilikdə nümunəyə tətbiq olunan mexaniki yükün və elektrik sahəsinin orta qiymətindən qat-qat çox olur. Polimer kompozit materialların fiziki xassələrinin öyrənilməsi onların alınma texnologiyasında və tətbiqində optimal xassəyə malik olan nümunələrin seçilməsinə kömək edə bilər. Məlumdur ki, kristallaşmanın temperatur zaman asılılığı, termik və elektrik işləmələri, daxil edilən əlavələrin növləri və konsentrasiyası, xarici amillərin (şüalanma, elektrik boşalması və elektrik sahəsi, mexaniki yük, temperatur və s.) birbaşa və əvvəlcədən (köhnəlmə) təsiri polimer kompozit maddələrin fiziki, mexaniki, elektrofiziki xassələrini dəyişdirir. Həmçinin, kiçik molekul və nanohissəcik əlavələrlə alınan kompozitlərin aşağı və yuxarı temperatur aralıklarında istilik xassələrini öyrənməklə onun daxili quruluşu haqqında məlumat almaq olar.

Araşdırmalarda [1-5] polioefinlər əsasında NG əlavəli nanokompozitlərin mexaniki və elektrik parçalanmasında nanogilin roluna baxılmışdır. Xarici amillərin təsiri ilə fiziki xassələrdə baş verən dəyişikliklər göstərdi ki, polimer və nanokompozitlərdə parçalanma kimyəvi rabitələrin qırılması ilə başlayır. Kimyəvi rabitələrin qırılmasını öyrənmək üçün birbaşa ölçmə metodlarının nəticələrindən istifadə edə bilərik.

Araşdırdığımız bu işdə elektrik sahəsinin təsirindən sonra PE əsaslı NG əlavəli nanokompozitlərin fiziki xassələrini öyrənməklə NG-in köhnəlmədən sonra destruksiya prosesində rolunu tədqiq edəcəyik. Bunları nəzərə alaraq nanokompozitlərdə elektrik sahəsinin təsirindən sonra quruluşda baş verə biləcək dəyişiklikləri infraqırmızı (İQ) spektroskopiyası, viskozimetri və

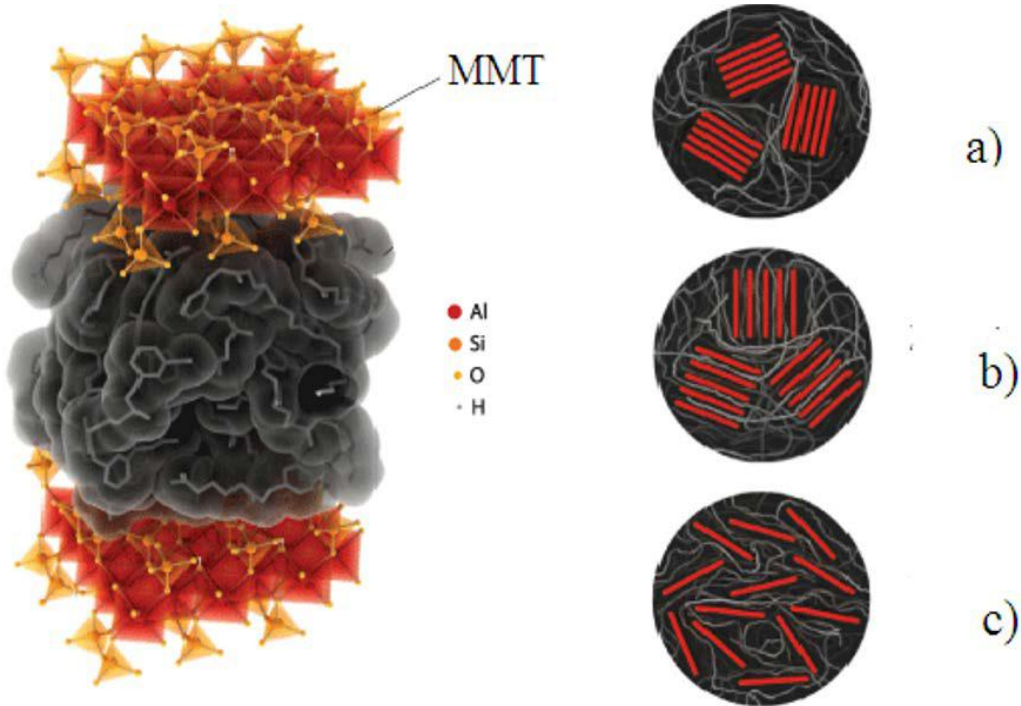
diferensial termik analizi (DTA) metodu ilə araşdırılacaqdır.

NÜMUNƏLƏRİN HAZIRLANMASI VƏ ÖLÇMƏ METODLARI

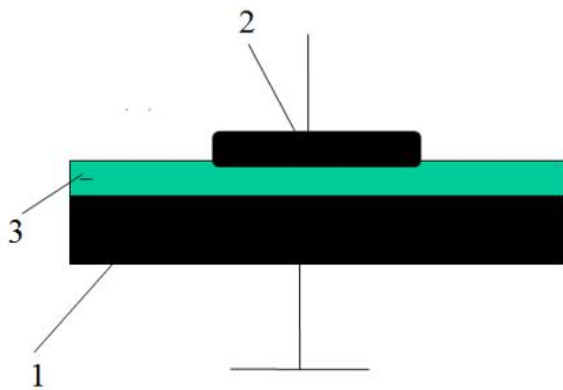
NG müxtəlif faizlərdə (1,0, 2,0, 3,0 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 %) toz şəklində polietiləndə mexaniki qarışdırıldıqdan sonra, qaynar presləmə üsulu ilə (418 K, 15MPa, 10 dəq.) nazik (50-70 mkm) nümunələr əldə edilmişdir. Hər ikisi toz şəklində və sıxlıqları bir-birinə yaxın olduğundan bircinsli qarışıq alınır. NG olaraq istifadə olunan əlavə montmorillonitli (MM) təbəqəli silikatlardır və bu təbəqələrin ölçüləri təxmini olaraq: uzunluğu 200 nm, eni isə 1nm-dir [6]. Təbəqələrin mərkəzində Al, Mg və Fe atomları yerləşir və onlar SiO₂ təbəqəsi ilə əhatə olunmuşdur. Bu cür quruluşa malik gilin daxilində elektrostatik tarazlığın pozulması artır və təbəqənin xaricində mənfi yüklü zərrəciklərin artması gözlənilir. Na⁺, Ca⁺ absorpsiyası ilə mənfi yüklü hissəciklər neytrallaşdırılır. MM hissəciklərinin belə müstəvi şəklində olması bu təbəqələrin bir-biri üzərinə düzülərək polimer matrisası ilə lay-lay təbəqəli quruluş yaratmasına gətirir.

Giannelisin [7] apardığı təcrübələrə görə nanokompozit alınması üç mərhələdə olur (şəkil 1). 1-ci mərhələdə (a) taktoid meydana gəlir: polimer zəncirləri gilin aqlomeratlarını xarici tərəfdən örtürlər. 2-ci mərhələdə (b) zəncir seqmentləri gilin təbəqələri arasındakı boşluqlara daxil olmaqla təbəqələrin 2-3 nm aralanmasına səbəb olurlar, 3-cü mərhələdə (c) gil təbəqələrinin bir-birindən nisbətən uzaqlaşması və təbəqələrin nizamsız düzülüşü (dezorientasiyası) başlayır, təbəqələr tamamilən ayrılırlar. Polimer içində NG-in bərabər paylanması nanokompozitin quruluşunun qüsursuz olduğunu göstərir.

PE və NG əsasında alınmış nanokompozitin elektrik sahəsində köhnəldilməsi şəkil 2-də sxematik olaraq təsvir edilmiş sınaq özüyində aparılmışdır.



Şəkil 1. «Polimer-təbəqəli silikat» kompozitlərin üç növü a) taktoidin meydana gəlməsi; b) zəncir seqmentlərin gilin təbəqələri arasına daxil olması nəticəsində təbəqələrin aralanması; c) təbəqələrin nizamsız düzülüşü.



Şəkil 2. Sınaq özüyü: 1- yerlə birləşdirilmiş elektrod; 2- yüksək gərginlikli elektrod; 3- tədqiq olunan nümunə

Nümunələr elektrik sahəsi intensivliyinin $2,5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ qiymətində $t=5; 10; 20; 40; 60$ saat müddətində otaq temperaturunda köhnəldilmişdir. Köhnəldilmiş nümunələrin molekullarının rəqsi spektrini almağa imkan verən İQ spektroskopiyaya metodu $\lambda=2,5-25 \text{ mkm}$ ($4000-400 \text{ sm}^{-1}$) dalğa uzunluqlu infraqırmızı oblastda maddənin elektromaqnit şüalanmasının sahəsi ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanmışdır. Tədqiq olunan nümunələrin molekulyar çəkisi (MÇ) viskozimetrik metodla istilik destruktiv xassələri OD-102 markalı MOM derivatoqraf cihazı ilə ölçülmüşdür.

TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN İZAHİ

NG-in PE-nin mexaniki və elektrik möhkəmliyinə təsiri əvvəlki araşdırmalarımızda tədqiq edilmişdir [4, 5]. Göstərilmişdir ki, NG elektrik möhkəmliyini azaldır, mexaniki möhkəmlik isə NG-in miqdarından

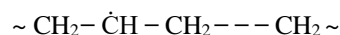
asılı olaraq əvvəlcə artır, sonra azalır. PE və NG nanokompozitləri elektrik sahəsində köhnəldildikdən sonra, quruluşda baş verə biləcək dəyişiklikləri öyrənməklə, parçalanma mexanizmi haqqında fikir söyləyə bilərik. Şəkil 2-də göstərilən qurğu ilə nümunələr elektrik sahəsində ($E_{k\ddot{o}h.}=2,5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$) müxtəlif zamanlarda köhnəldilir. $E_{k\ddot{o}h.}$ -nin bu qiyməti deşilmə sahəsindən ($E_{deş.}=5,5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$) kiçik götürülür.

Şəkil 3-də PE və PE+3,0 % NG nanokompozitin elektrik sahəsinin 20 saat təsirdən sonra İQ udulma spektrləri göstərilmişdir.

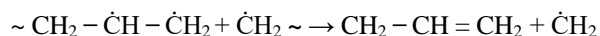
Spektrlərdən 1640 sm^{-1} dalğa uzunluğuna uyğun gələn $C=C$ qrupunun optik sıxlığı (D) hesablanaraq elektrik sahəsinin təsir müddətindən aılıqlığı şəkil 4-də verilmişdir.

$C=C$ qrupunun optik sıxlığı köhnəlmə zamanından asılı olaraq artır. Sahənin dağıdıcı təsiri ilə makromolekulları əmələ gətirən atomlararası kimyəvi rabitələrdə qırılmalar baş verir. t artdıqca PE-nin D -si nanokompozitə nisbətən daha sürətlə artır. Elektrik sahəsinin təsirdən sonra $C=C$ ikiqat (cüt) rabitənin yaranmasına səbəb makromolekullarda baş verən qopmaların nəticəsidir [2]. Makromolekulların qopması ilə $C=C$ qrupunun yaranması molekulyar çəkinin (MÇ)-nin azalmasına səbəb olmalıdır. Şəkil 4-də MÇ-nin t -dən asılılığı göstərilmişdir. MÇ həm PE-də, həm də nanokompozitdə t -dən asılı olaraq azalır, PE-də azalma daha sürətlə baş verir. MÇ-nin və D -nin t -dən asılı olaraq dəyişməsi tərs mütənəsidir.

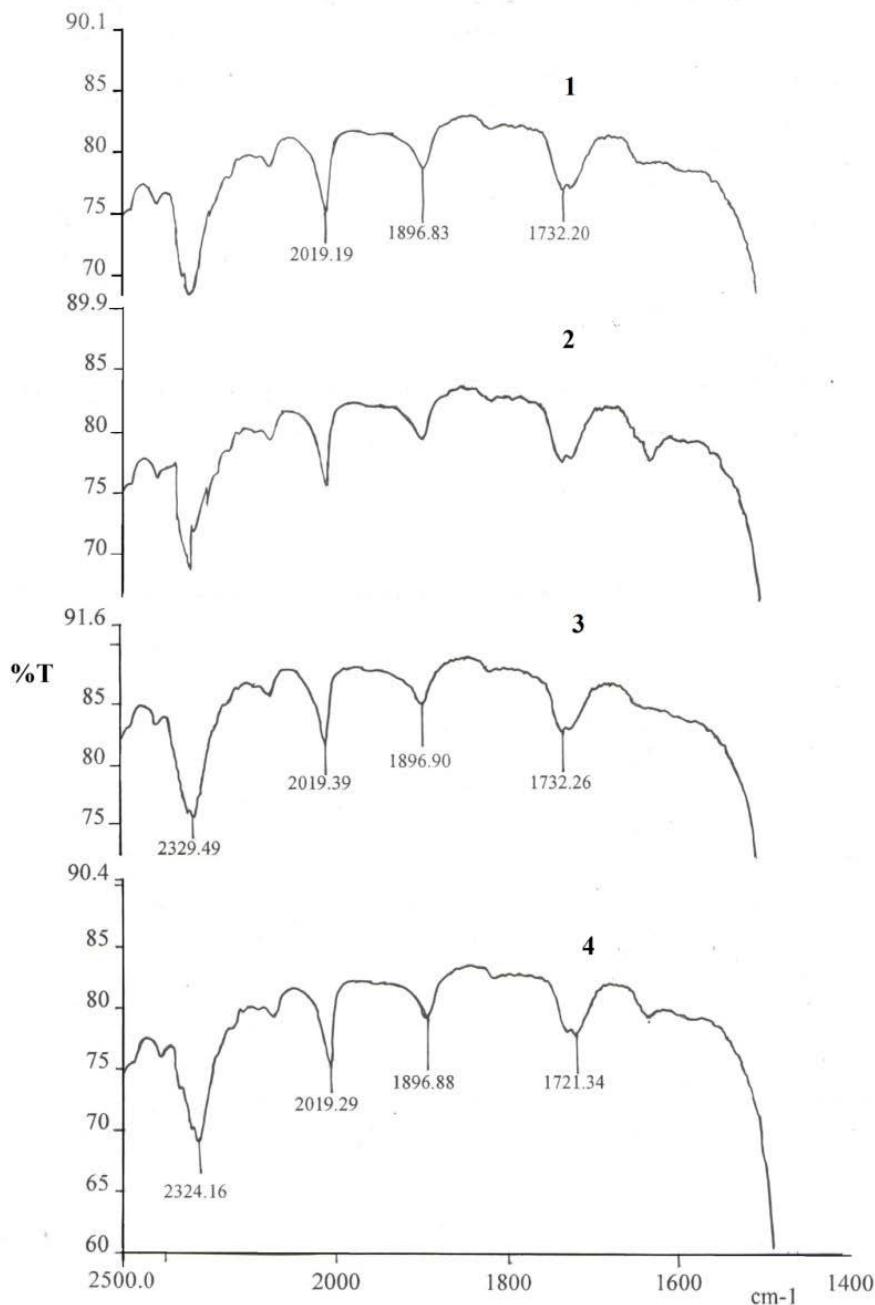
Qeyd etmək lazımdır ki, [8] əsasən elektrik sahəsinin təsiri ilə PE zəncirini təşkil edən metilen qrupu hidrogeni itirdikdə belə bir radikal əmələ gəlir:



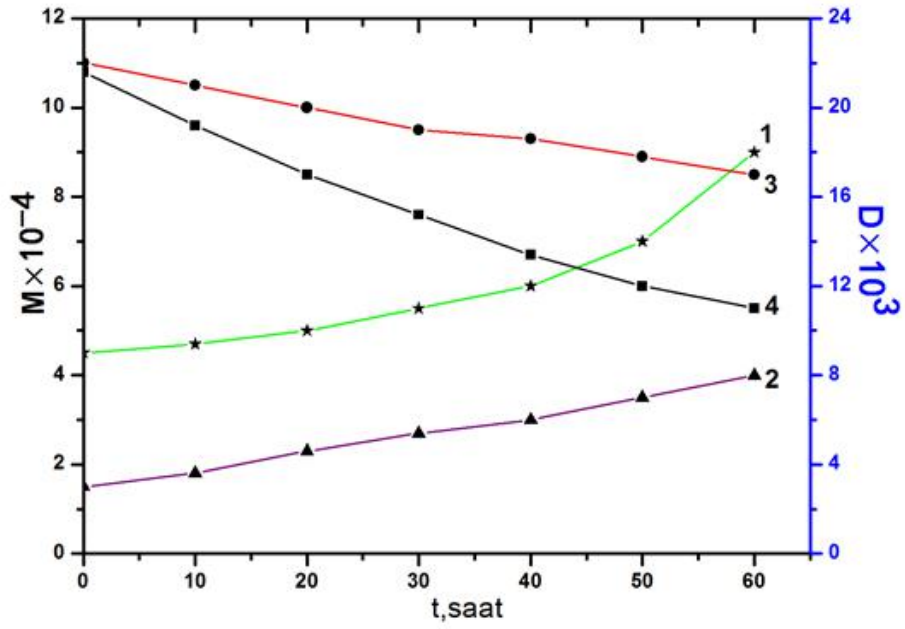
Radikala aid olan elektrona ən yaxın rəbitədə (qırıq xətlərlə göstərilmişdir) qırılmanın aktivasiya enerjisi C-C -yə nisbətən 100 kC/mol az olur. ($E_{c-c} = 335$ kC/mol). Qırılmanın aktivləşmə enerjisinin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasının səbəbi qonşu karbon atomlarının valent elektronu ilə radikalın doymamış elektronu arasındakı güclü qarşılıqlı təsirin nəticəsidir. Xarici amillərin (elektrik sahəsi, mexaniki yük və s.) təsiri ilə makromolekulda radikala ən yaxın C-C rəbitənin qırılmasının aktivləşmə enerjisinin azalması nəticəsində istilik fluktuasiyası kimyəvi rəbitənin qırılması üçün şərait yaradır və rəbitə qırılır:



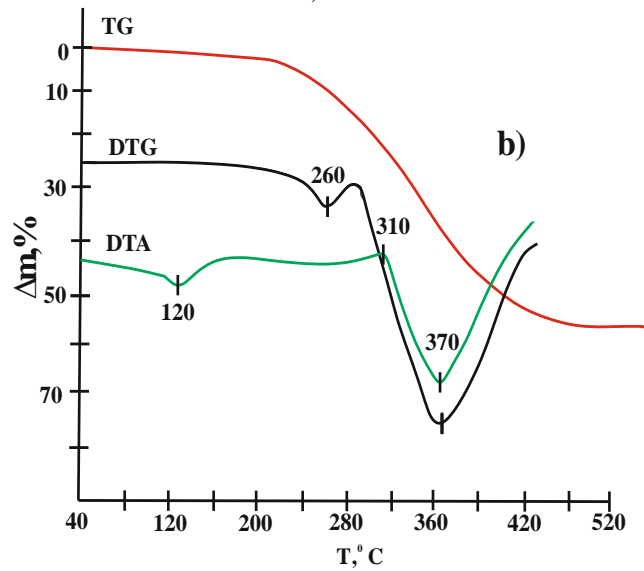
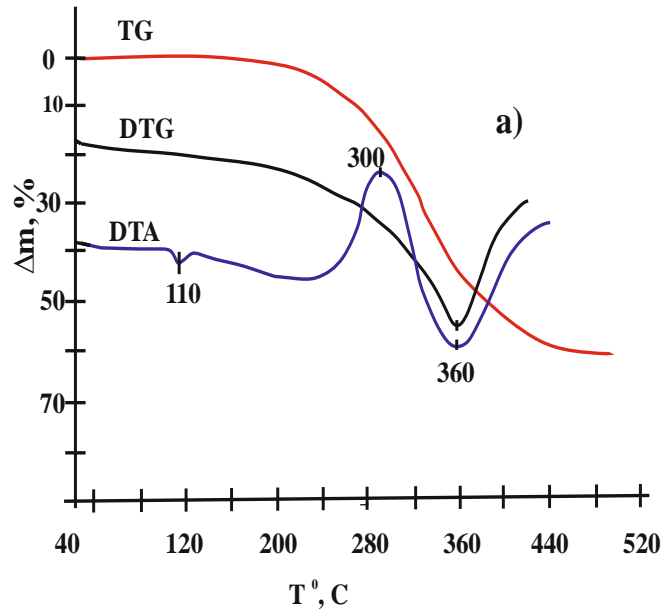
Elektrik sahəsinin təsir müddəti artdıqca C=C qrupunun konsentrasiyası artır. Mürəkkəb quruluşa malik olan polimerlər üçün zəncirin qırılması hesabına müxtəlif radikallar əmələ gəlir. Karbon zəncirli polimerlərdə $(\dot{\text{C}}\text{R}_1\text{R}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2 -)_n$ R₁ və R₂ müxtəlif yan qruplardır (H, OH, CH₃, COOH, COOH₃ və s). Makromolekulların qırılması nəticəsində iki cür radikal yarana bilər: $-\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{R}_1\text{R}_2$ və ya $-\dot{\text{C}}\text{R}_1\text{R}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$.



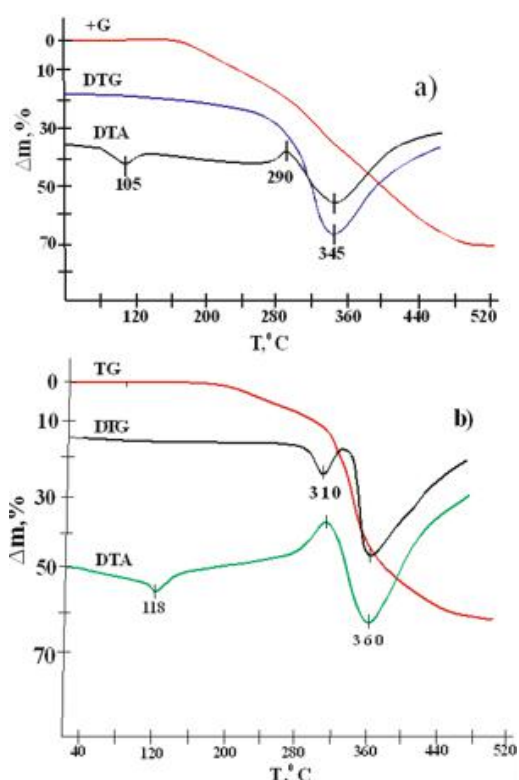
Şəkil 3. PE və PE+3,0% NG nanokompozitin İQ spektrləri: 1,2~saf PE; 3,4~PE+3,0% NG; 1,3~ $E=0$ ($t=0$); 2,4~ $E=2,5 \cdot 10^7$ V/m ($t=20$ saat)



Şəkil 4. Optik sıxlıq (D) və molekulyar çəkinin (M) elektrik sahəsinin təsir müddətindən asılılığı: 1,2 ~ D ; 3,4 ~ M ; 1,4~saf PE; 2,3~PE+3,0% NG



Şəkil 5. Elektrik sahəsinin təsiri olmadan termik spektrlər: a) saf PE; b) PE+3,0% NG



Şəkil 6. Elektrik sahəsinin təsirindən sonra termik spektrlər: a) saf PE; b) PE+3,0% NG $E=2,5 \cdot 10^7 \text{V/m}$, $t=20$ saat

Şəkil 4-dən görüldüyü kimi, makromolekulda radikalın hesabına əmələ gələn $C=C$ qrupun konsentrasiyası köhnəlmə zamanından asılı olaraq artır. Makromolekul çüt rabitələrin ($C=C$) yaranması hesabına bir neçə hissəyə bölünərsə, oynaq zəncir uclarının sayı və molekulyar hərəkətlik artır. Bu isə, öz növbəsində

köhnəlmə zamanından asılı olaraq mexaniki möhkəmliyin azalmasına gətirir.

Aşağı və yuxarı temperatur aralıklarında nanokompozitlərin istilik xassələrini öyrənməklə əlavənin xassələri necə dəyişdiyinə və köhnəlmədən sonra istilik – destruksiya prosesinə baxılmışdır.

Şəkil 5 və 6-da PE və PE+3,0% NG nanokompozitin elektrik sahəsinin təsirindən əvvəl və sonra termik spektrləri göstərilmişdir.

Cədvəl və şəkillərdən görüldüyü kimi, nanokompozit və saf PE üçün elektrik sahəsinin təsirindən sonra matrisanın kristallik fazasının amorflaşması ilə kristal fazaların ərیمə temperaturu azalmışdır. $E=0$ halında PE+3,0% NG nanokompozitin depolimerləşmə temperaturu 10°C saf PE-yə nisbətən artmışdır. Əvvəlki araşdırmalarımızda [5, 9, 10] NG əlavəsinin poliolefinlərin mexaniki möhkəmliyini artırdığını göstərmişdik. Yəni, NG destruktiv proseslərin yavaşadılmasında mühüm rol oynayır. İstilik xassələrinin araşdırılmasında elektrik sahəsinin təsirindən sonra 3,0% NG əlavəli nanokompozitin depolimerləşmə temperaturu saf PE-yə nisbətən 15°C artmışdır. PE-nin qalıq kütləsi 30% olduğu halda, PE+3,0 NG nanokompozitin qalıq kütləsi 39% olmuşdur. Elektrik sahəsinin təsirindən sonra saf PE-də kütlə itkisi 160°C -dən başlamışsa, PE+3,0% NG nanokompozitində bu temperatur 170°C -dən başlayır.

Beləliklə, PE+%NG nanokompozitlərinin fiziki quruluşundakı hər cür dəyişiklik (istər əlavənin, istərsə də köhnəlmənin təsiri ilə) mexaniki xassələrə təsir etdiyi kimi, istilik-fiziki xassələri də dəyişdirə bilər. DTA metodu ilə öyrənilən termodestruksiya göstərdi ki, nanokompozitdə başlanğıc endotermik pikə və termik depolimerizasiyaya uyğun gələn temperatur saf PE-yə nisbətən yüksəkdir. Bu isə nanokompozitin oksidlənməyə qarşı daha dayanıqlı olduğunu göstərir.

Cədvəl

PE və nanokompozitdə termik parametrlərdə baş verən dəyişikliklər cədvəldə verilmişdir.

Nümunələr	DTA		DTQ Endotermik effekt, $T^\circ\text{C}$	TQ, $\Delta m, \%$
	Endotermik effekt, $T^\circ\text{C}$	Ekzotermik effekt, $T^\circ\text{C}$		
Saf PE $E=0, t=0$	$T_{dağ.}=110$ $T_{depol.}=360$	$T_{ter. oksid.}=300$	360	38
PE+3,0% NG $E=0, t=0$	$T_{dağ.}=120$ $T_{depol.}=370$	$T_{ter. oksid.}=310$	370	45
Saf PE $E=2,5 \cdot 10^7 \text{V/m}$ $t=20$ saat	$T_{dağ.}=105$ $T_{depol.}=345$	$T_{ter. oksid.}=290$	345	30
PE+3,0% NG $E=2,5 \cdot 10^7 \text{V/m}$ $t=20$ saat	$T_{dağ.}=118$ $T_{depol.}=360$	$T_{ter. oksid.}=310$	360	39

NƏTİCƏ

1. İQ spektroskopiyaya metodu ilə alınan spektrlərin analizi göstərdi ki, elektrik sahəsinin təsiri ilə makromolekullarda kimyəvi rabitələrin qırılması nəticəsində $C=C$ qrupları yaranır. Bu qrupların optik sıxlığı elektrik sahəsinin təsir müddətindən asılı olaraq artır.

2. Elektrik sahəsinin təsirindən sonra saf PE və PE+3,0% NG nanokompozitin M Və D-si arasında kor-

relyasiya olduğu müşahidə olunur, yəni təsir müddətindən asılı olaraq M -in azalmasına D -nin artması uyğun gəlir.

3. Elektrik sahəsinin təsirindən sonra nanokompozitin depolimerləşmə temperaturu saf PE-yə nəzərən daha az dəyişir. Sahənin təsirindən əvvəl $T_{depol.}=370; 360^\circ\text{C}$, sonra isə $T_{depol.}=360; 345^\circ\text{C}$ olmuşdur.

- [1] *M.A. Ramazanov, P.L. Mamedova, A.A. Rasylova, S.A. Abbasov.* Электронная обработка материалов, 2011, т. 47, №6, с. 5-7.
- [2] *M. Ramazanov, A. Hadiyeva, V. Alekperov.* Journal of Ovonic Research, 2014, v. 10, №4, p. 101-107.
- [3] *Y. Özcanlı, M. Beken, F. Kosovalı Çavuş, A.A. Hadiyeva, A.R. Sadiqova and V.A. Alekperov.* Jour. of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2017, v.12, p. 316-320.
- [4] *A.R. Sadiqova, A.Ə. Hadiyeva, V.Ə. Ələkbərov.* Azerbaijan Journal of Physics Fizika №4, v. 24, 2018, p.14-18.
- [5] *A.P. Садыгова, И.И. Аббасов, Э.С. Сафиев, П.Б. Асилбейли, В.А.Алекперов.* Влияние микродобавок наноглины на молекулярные процессы и кинетику электрического и механического разрушения полиэтилена, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 2019, т.17, №1, сс.155-165.
- [6] *R.A. Vaia, H. Ishii, and E.P. Giannelis.* Adv. Mater., 8: 29 1996.
- [7] *E. Giannelis, N. Krishnamoorti, E. Manias.* Adv. Polym. Sci., 1998, v. 138, p. 107.
- [8] *А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 671 с.
- [9] *М.Ə. Ramazanov, A.R. Sadiqova, İ.İ. Abbasov, P.B. Əsilbəyli.* Polietilenin mexaniki və elektrik parçalanma kinetikasında nanogil əlavəsinin rolu, AMEA-nın xəbərləri, 2017, №5, səh.41-47.
- [10] *A.R. Sadiqova.* Energetikanın problemləri, 2019, №3, səh.59-64.

A.R. Sadygova, A.A. Khadiyeva, P.B. Asilbeyli, E.S. Safiev

MOLECULAR PROCESSES OCCURRING IN POLYETHYLENE + NANOCCLAY NANOCOMPOSITES UNDER THE INFLUENCE OF AN ELECTRIC FIELD

The processes of changes in the structures of polyethylene (PE) and nanocomposites based on nanoclay (NG) after exposure to an electric field are investigated. It is shown that after the influence of an electric field, as a result of the rupture of macromolecules, C=C groups are formed. The rupture of macromolecules leads to a decrease in molecular weight. It was found that the rate of decrease in molecular weight and the formation of C=C groups in nanocomposites compared to PE are much lower.

A.P. Садыгова, А.А. Хадиева, П.Б. Асилбейли, Э.С. Сафиев

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИЭТИЛЕН+НАНОГЛИНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Исследованы процессы изменения в структурах полиэтилена (ПЭ) и наноккомпозитах на основе наноглины (НГ) после воздействия электрического поля. Показано, что после влияния электрического поля в результате разрыва макромолекул образуются C=C группы. Разрыв макромолекул приводит к уменьшению молекулярной массы. Выявлено, что скорость уменьшения молекулярной массы и образование C=C групп в наноккомпозитах по сравнению с ПЭ намного меньше.

Qəbul olunma tarixi: 08.07.2021