

XARİCİ AMİLLƏRİN TƏSİRİNDƏN SONRA POLİPROPİLEN+NANOĞİL NANOKOMPOZİTLƏRİN ELEKTRİK PARÇALANMASINDA MOLEKULYAR PROSESLƏR

A.Ə.HADIYEVA¹, P.B. ƏSİLBƏYLİ¹, A.R.SADIQOVA¹, İ.M. İSMAİLOV²

¹AMEA-nın Fizika İnstitutu, AZ-1143, Bakı, Azərbaycan, H. Cavid prospekti, 33

Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti, AZ-1073, Bakı, Azərbaycan, Ayna Sultanova küç., 11

e-mail: aynure_82@mail.ru

Polioropilen (PP)+nanogil (NG) nanokompozitlərin elektrik yaşama müddətinə (τ) və elektrik möhkəmliyinə (E) xarici amillərin təsiri tədqiq edilmiş və quruluşda baş verən dəyişikliklərlə qarşılaşdırılmışdır. Xarici amilin iki cür təsirinə baxılmışdır: elektrik boşalmasının əvvəlcədən təsiri (köhnəlmə) və bir ox boyunca uzanma dərəcəsiindən asılı olaraq oriyentasiyanın təsiri. Köhnəlmədən sonra nanokompozitdə makromolekulların qırılması nəticəsində yaranan karbonil qrupların (C=O) artma sürəti saf PP-yə nisbətən azdır. NG destruktiv proseslərdə, stabilizədirici proseslərə nisbətən daha aktivdir.

Açar sözlər: nanokompozit, nanogil, elektrik möhkəmliyi, oriyentasiya, elektrik boşalması

PACS: 81.05Rm

GİRİŞ

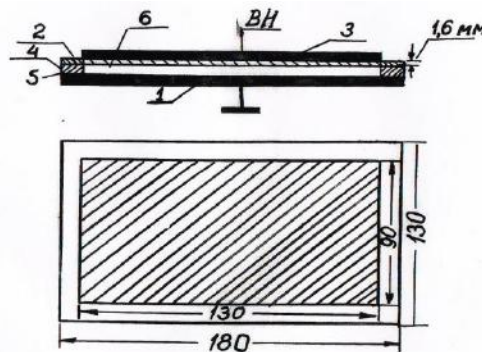
Poliolefinlər qrupundan olan PP sənayedə və məişətdə geniş istifadə olunan yüksək molekullu birləşmələrdəndir. İzolyasiya materialı kimi kabel sənayesində və plastik boru istehsalında istifadə olunan PP-dən alınan məhsullar istismar müddətində müxtəlif xarici amillərin (elektrik sahəsi, elektrik boşalması, temperatur, nəm, mexaniki yük, radiasiya və s.) təsirinə məruz qalaraq parçalanırlar. Bu proseslərin qarşısını almaq və ya istismar müddətini artırmaq üçün saf polimerlərə müxtəlif faizlərdə əlavələr daxil etməklə polimer materiallar (kompozitlər) hazırlayırlar [1-3]. Əlavənin seçiminə və miqdarına bağlı olaraq uyğun xassələrə malik polimer materiallardan keyfiyyətli məhsullar istehsal edirlər.

Bu cür polimer materialdan alınan keyfiyyətli məhsullar istifadə müddətində yuxarıda göstərilən xarici amillərin təsiri ilə qarşı-qarşıya qalırlar [4] və yarırsız hala gəlirlər. İstifadə edilmiş polimer məhsulların yenidən istifadəsi çətin olduğundan ekoloji çirkliliyə səbəb olurlar. Müxtəlif üsullarla xassələri yaxşılaşdırılmış kompozitdən alınan məhsullar zaman keçdikcə köhnəlirlər. Buna görə, xarici amillərin təsiri ilə polimer materialların parçalanmasını öyrənmək elmi və praktik cəhətdən çox vacibdir. Parçalanma səbəbini araşdırmaqla polimer maddələrin xassələrini dəyişdir-

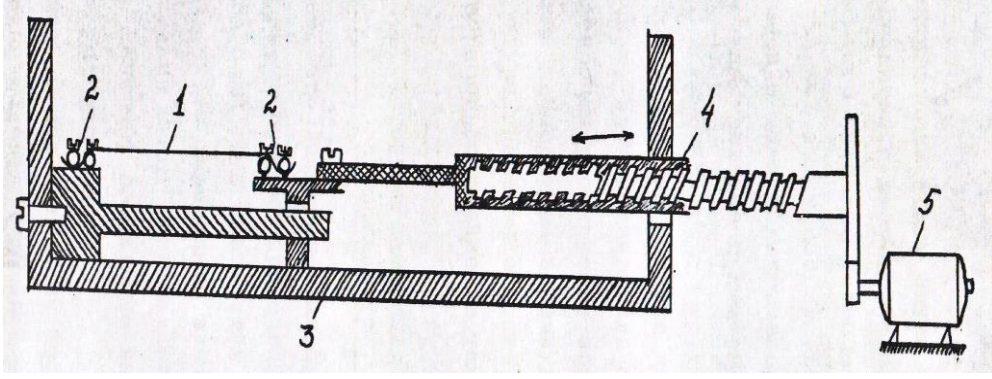
mək və istifadə müddətində parçalanma sürətini azaltmaq (yaşama müddətini artırmaq) kimi önəmli bilgiyə sahib oluna bilər.

NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI VƏ ÖLÇMƏ METODLARI

Polimerlər və polimer materiallar texniki məqsədlər üçün istifadə olunduqda, elektrik sahəsinin bircinsliliyi lazımi səviyyədə təmin olunmur, hava qabarcıqları və «kənar effekt»in təsiri aradan qaldırılmaz. Fiziki tədqiqatlar zamanı elektrik sahəsinin bircinsliliyini təmin etmək və dəşilmə gərginliyinin qiymətinə kənar boşalmaların təsiri aradan götürmək lazımdır. Elektrodlar paslanmayan poladdan hazırlanmış, kənarları yuvarlaşdırılmış, diametri 30 mm və 2 mm olan bir-birinə müəyyən təzyiqlə sıxışdırılan sistemdən ibarətdir. Yüksək gərginlik mənbəyi kimi VIIY-1M qurğusundan istifadə olunmuşdur. Təcrübə üçün nümunələr 50-80mkm qalınlığında dairəvi formada hazırlanmışdır. NG müxtəlif faizlərdə (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0%) toz şəklində PP ilə mexaniki qarışdırıldıqdan sonra qaynar presləmə üsulu ilə (10 dəq., 423K, 150 MPa) alınmışdır. Xarici amillər olaraq öncədən elektrik boşalmasının təsiri ilə köhnəldilmiş (şəkil 1) və oriyentasiya (yönlənmə) olunmuş nümunələr xüsusi qurğunun köməyi ilə (şəkil 2) hazırlanmışdır.



Şəkil 1. Elektrik boşalmasının təsiri ilə köhnəlmə qurğusu. 1-Yerlə birləşdirilən metal elektrod; 2- şüşə lövhə; 3- yüksək gərginlik elektrodu; 4-küç boşluq yaratmaq üçün şüşə təbəqələr; 5-tədqiq olunan nümunə; 6-hava aralığı.



Şəkil 2. Nümunələri oriyentasiya etmək üçün qurğu. 1- nümunə; 2- nümunəni tutan sıxaclar; 3- isidici soba; 4- sıxıcı elektrik mühərriki birləşdirən vasitə; 5- elektrik mühərriki.

Xassələrin dəyişməsində NG əlavəsinin rolunu araşdırmaq üçün müxtəlif saatlarda elektrik boşalmasının təsiri ilə əvvəlcədən köhnəldilmiş və oriyentasiya olunmuş nümunələrin elektrik möhkəmliyi dəşilmə cihazı ilə ölçülmüşdür [3]. Elektrik boşalması və oriyentasiyanın təsirindən sonra nanokompozitlərin quruluşunda baş verən dəyişmələri ölçmək üçün $400\text{-}2500\text{sm}^{-1}$ tezliyində infraqırmızı (İQ) spektroskopik metodla 1720sm^{-1} tezliyinə uyğun C=O qrupun optik sıxlığı (D) hesablanaraq elektrik möhkəmliyi ilə qarşılaşdırılmışdır. Tədqiqat obyektii olaraq saf PP və PP+2,0% NG nanokompozit nümunələr götürülmüşdür.

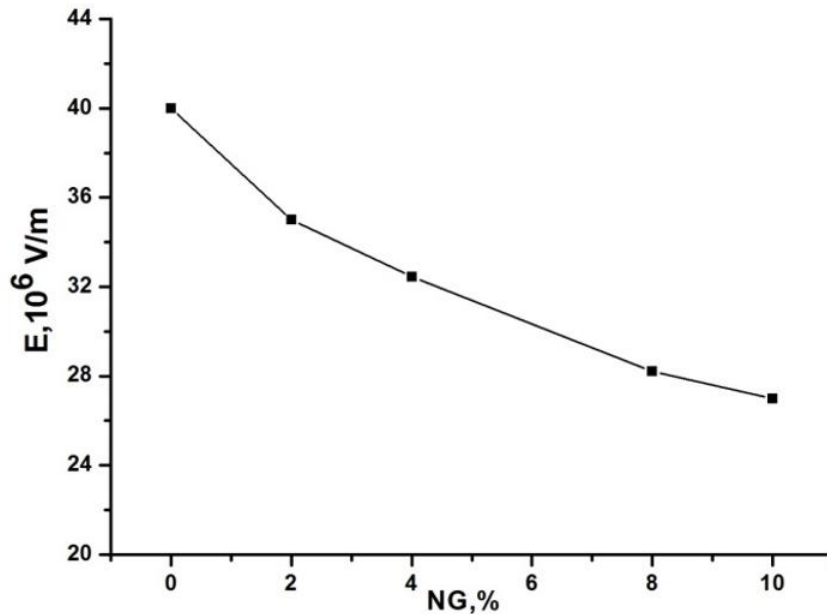
TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN İZAHİ

PP əsasında NG əlavəli nanokompozitin xassələrinə xarici amillərin təsirini tədqiq etməklə dəşilmə (parçalanma) mexanizmi və parçalanmada NG-in rolu haqqında məlumat əldə etmək olar. Bunun üçün müxtəlif cür təsir edə bilən iki çeşid amildən istifadə edilmişdir. Köhnəldici, dağıdıcı, parçalayıcı - bir sözlə, destabilləşdirici (elektrik boşalması, elektrik sahəsi, mexaniki yük, temperatur, radiasiya, şüalanma və s.) təsir

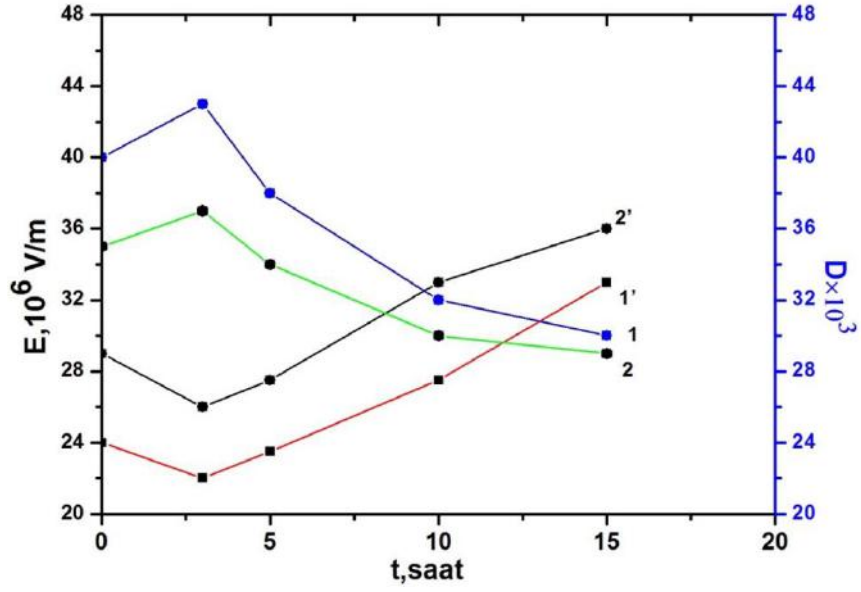
göstərən amillər və stabilləşdirici (oriyentasiya, mikro və nano əlavələr, doldurucular və s.) təsir göstərən amillər. Destabilləşdirici amil olaraq elektrik boşalması, stabilləşdirici amil olaraq oriyentasiyanın təsirinə baxılmışdır.

Elektrik boşalmasının təsirinə baxmaq üçün nümunələr $t=1; 2; 3; 4; 5; 10; 15$ saat müddətində, boşalma gərginliyi $U=9\cdot 10^3$ V-da, otaq temperaturunda, şəkil 1-də göstərilən qurğuda əvvəlcədən köhnəldilmişdir. PP-nin elektrik möhkəmliyinin (E) NG əlavəsinin miqdarından asılılığı şəkil 3-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, E əlavənin həcmi miqdarından asılı olaraq azalır. NG-in keçiriciliyi PP-nin keçiriciliyindən çox olduğu üçün nanokompozitin keçiriciliyi artır ($\sigma_{NG}=10^{-4}\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$, $\sigma_{PP}=10^{-12}\text{-}10^{-13}\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$).

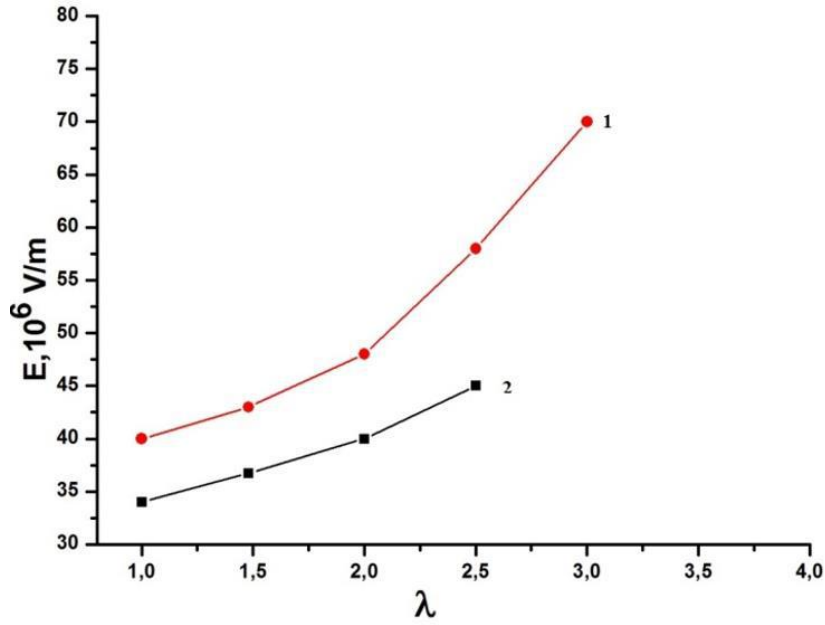
Elektrik boşalmasının təsirindən sonra həm saf PP-də, həm də PP+2,0% NG nanokompozitdə E -nin və D -nin köhnəlmə müddətindən asılı olaraq dəyişməsi şəkil 4-də göstərilmişdir. boşalmanın təsir etdiyi kiçik zamanlarda (1-3 saat) E artır və sonrakı zamanlarda azalma müşahidə olunur, D -nin dəyişməsində isə əksinə - kiçik zamanlarda azalma, sonrakı zamanlarda artma müşahidə olunur.



Şəkil 3. PP-nin elektrik möhkəmliyinin NG-in miqdarından asılılığı.



Şəkil 4. Elektrik möhkəmliyin və optik sıxlığın boşalmanın təsir müddətindən asılılığı: 1;1'~saf PP, 2;2' ~ PP+2,0% NG; 1;2~E; 1';2' ~D.



Şəkil 5. Elektrik möhkəmliyinin oriyentasiya dərəcəsiindən asılılığı: 1~saf PP, 2 ~ PP+2,0% NG;

Məlumdur ki, [5-7] elektrik boşalmasının təsiri ilə oksidləşmə -destruktiv (molekullarası rabitələrin qırılması, aşınmalar, mikroboşluqlar, mikroçatlıqlar və s.) və tikilmə (çarpaz rabitələr) prosesləri baş verir. Elektrik boşalmasının təsiri ilə nanokompozit nümunələrdə NG rabitələrin qırılmasının, mikroçatların və boşluqların əmələ gəlməsinin qarşısını alır və oksidləşmə nəticəsində karbonil qrupların yaranmasını əngəlləyir.

Stabilləşdirici amil kimi istifadə olunan bir ox boyunca yönlənmiş təcrübi nəticələri şəkil 5-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, oriyentasiya artdıqca E -nin artması hər iki nümunə üçün fərqlidir. Nanokompozitdə E -nin artma sürəti oriyentasiya dərəcəsiindən asılı olaraq saf PP-yə nisbətən azdır.

Elektrik boşalmasının təsirindən sonra nümunələrin quruluşunda baş verən dəyişikliklər birbaşa üsulla İQ spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Hər iki nümunənin 400-2500 sm^{-1} tezlik aralığında karbonil C=O qrupun oksidləşmə pikinə uyğun (1720 sm^{-1}) intensivliyinə baxılmışdır. C=O qrupa aid olan pikin intensivliyindən D hesablanmışdır. Boşalmanın təsir müddətindən asılı olaraq kiçik təsir müddətində C=O qrupunun optik sıxlığı azalır və 3 saatdan sonra təsir müddəti artdıqca D_{1720} artır. PP+2,0% NG nanokompozitində D -nin artma sürəti saf PP-yə nisbətən azdır.

Müəyyən gərginlik altında köhnəlmə zamanından asılı olaraq E -nin əvvəl artması (D -nin azalması) və sonradan E -nin azalması (D -nin artması) aşağıdakı kimi izah oluna bilər. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi [5-

7], polimerlərdə elektrik boşalmasının təsiri ilə əsasən oksidləşmə-destruktiv prosesləri və tikilmələr baş verir. Kiçik zaman müddətində tikilmələr (çarpaz rabitələrin yaranması) oksidləşmə-destruktiv proseslərini üstələdiyi üçün hər iki nümunədə *E*-nin artması və *D*-nin azalması müşahidə olunur. Elektrik boşalmasının uzun müddətli təsiri zamanı isə rabitələrin qırılaraq C=O qrupunu əmələ gətirmə meylliliyi artır. Elektrik boşalmasının təsirindən sonra nanokompozitin *E* və *D*-sini saf PP ilə müqayisə etdikdə görürük ki, NG oksidləşmə

prosesini əngəlləyərək antioksidant vəzifəsini yerinə yetirir. 15 saatda nanokompozit və PP üçün *E*-nin azalması 14,5% və 25% , *D*-nin artması 20% və 37% olmuşdur.

Stabilləşdirici amilin təsirindən sonra oriyentasiya dərəcəsi asılı olaraq hər iki nümunənin *E*-si artır. Nanokompozitdə və PP-də *E*-nin qiymətləri elektrik boşalması və oriyentasiyanın təsirindən sonra cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

Nümunələr	<i>E</i> , 10 ⁶ V/m		Δ <i>E</i> , % azalma	<i>E</i> , 10 ⁶ V/m		Δ <i>E</i> , % azalma
	Köhnəlməmiş <i>U</i> =0; <i>t</i> =0	Köhnəldilmiş <i>U</i> =9·10 ³ V; <i>t</i> =0=15 saat		Oriyentasiya olunmamış <i>λ</i> =1	Oriyentasiya olunmuş <i>λ</i> =2,5	
PP	40	30	25	40	57	42
PP+2,0%NG	35	30	14,5	35	45	28,5

Göründüyü kimi, saf PP-də *E*-nin qiyməti nanokompozitə nəzərən daha çoxdur. Yəni, NG özünü ən çox destruktiv proseslərdə göstərir.

Məlumdur ki, [8] molekulyar quruluşu dəyişdirən bir çox səbəblər vardır: oriyentasiya, alınma prosesində temperatur işləmələri, əlavələr daxil etmək, müxtəlif xarici təsirlərə məruz qoymaq və s. Baxdığımız bu araşdırmada daxil edilən NG əlavəsi, müxtəlif xarici təsirlərdən elektrik boşalması və oriyentasiya üstmolekulyar quruluşu dəyişdirdiyi kimi elektrik möhkəmliyini də dəyişdirir. Saf PP-nin *E*-si oriyentasiyadan sonra 42% artdığı halda, nanokompozitdə 28,5% artmışdır. Oriyentasiya prosesi əlavənin rolunu üstələyir. NG özünü oriyentasiyaya nisbətən az göstərir.

NƏTİCƏ

1. PP əsasında NG daxil edimiş nanokompozitlərin elektrik möhkəmliyi NG-in miqdarından asılı olaraq azalır.
2. PP və PP+2,0% NG nümunələrin elektrik möhkəmliyi elektrik boşalmasının təsir müddətindən asılı olaraq əvvəlcə artmış, sonra isə azalmışdır. Nanokompozitdə azalmanın sürəti PP-yə nisbətən azdır.
3. Hər iki nümunənin elektrik möhkəmliyi oriyentasiya dərəcəsi asılı olaraq artır. Artma PP+2,0%NG nanokompozitdə az, saf PP-də çoxdur. NG stabilləşdirici amillərə nisbətən destruktiv proseslərdə daha aktiv rol oynayır.

[1] *H.P. Ашуров, Ш.Г. Садыков, В.В. Долгов.* Структура и свойства нанокomпозитов на основе линейного полиэтилена и монтмориллонита. Высокомолек.соед., серия А, 2012, т.54, №9, с.1403-1408.

[2] *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. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2019, т.17, №1, с. 155-165.

[3] *F.Ş. Boydağ, Y.L. Özcanlı, V.A. Alekperov and İ. Hikmet.* Composites Part B, 2006, 37:249.

[4] *M. Ramazanov, A. Hadieva, V. Alekperov.* Journal of Ovonic Research, 2014, v. 10, №4, p. 101-107.

[5] *M.A. Багиров, В.П. Малин, С.А. Абасов.* Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики: Издательство «Элм», 1975, 165 с.

[6] *Я.Г. Рагимов, Ш.В. Мамедов, С.А. Абасов, В.А. Алекперов.* Молекулярный мезанизм разрушения полиэтилена под действием сильног электрического поля. Издательство «Элм», Доклады 1988, №5.

[7] Под.ред. *Б. Сажина.* Электрические свойства полимеров, (Ленинград: Химия: 1986, (in Russian).

[8] *В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев.* Структура и прочность полимеров: Издательство «Химия», 1978, 328 с.

A.A. Khadiyeva, P.B. Asilbeyli, A.R. Sadygova, I.M. Ismailov

MOLECULAR PROCESSES IN ELECTRIC DESTRUCTION OF NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF PE AND NANOCCLAY AFTER EXTERNAL FACTORS

Influence of electric discharges and orientation to electric time of life (τ) and the electric durability of polypropylene (PP) 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 with a rupture of macromolecules carbonyl groups

are formed. Gap speed at electric discharges in a nanocomposite is less, than in P. NG influences destructive processes (electric discharges) stronger, than on stabiliziated (orientation).

А.А. Хадиева, П.Б. Асилбейли, А.Р. Садыгова, И.М. Исмаилов

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭ И НАНОГЛИНА ПОСЛЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

Исследовано влияние электрических разрядов и ориентации на электрическое время жизни (τ) и электрическую прочность полипропилена (ПП) 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 ПП. НГ влияет на деструктивные процессы (электрические разряды) сильнее, чем на стабилизационные (ориентация).