

## POLİPROPİLEN/Na<sup>+</sup>-MONTMORİLLONİT TIPLİ NANOĞİL ƏSASLI KOMPOZİTLƏRİN DİELEKTRİK XASSƏLƏRİ

<sup>1</sup>A.M. MƏHƏRRƏMOV, <sup>2</sup>R.L. MƏMMƏDOVA, <sup>2</sup>S.R. SADIQOVA,  
<sup>3</sup>Y.G. HACIYEVA

<sup>1</sup>AMEA, Radiasiya Problemləri İnstitutu, Bakı şəh., Az-1141, B. Vahabzadə küç., 9.

<sup>2</sup>Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt şəh., AZ-5008, Bakı küç. 1.

<sup>3</sup>AMEA, Neft və Qaz İnstitutu, Bakı şəh., Az-1000, F. Əmirov küç., 9.

[arifm50@yandex.ru](mailto:arifm50@yandex.ru) [Rasmiyya2011@mail.ru](mailto:Rasmiyya2011@mail.ru)

Göstərilmişdir ki, polipropilen/Na<sup>+</sup>-montmorillonit (Na<sup>+</sup>-MMT) tip nanogildən ibarət kompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun qiyməti 10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup> Hz tezliklərində Lixteneker modelinə uyğun gəlir. Na<sup>+</sup>-MMT-in 3-30 wt% qiymətlərində dipol relaksasiya prosesləri üstünlük təşkil edir, doldurucunun miqdarı artdıqca, nanokompozitin keçiriciliyi yüksəlir və, uyğun olaraq, dielektrik itgiləri artır.

**Açar sözlər:** polipropilen, Na<sup>+</sup>-montmorillonit, dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itgiləri, klasterizasiya.

PACS: 42.65Re, 07.57-C, 72.22-d

### 1. GİRİŞ.

Son illərdə yeni nanomateriallərin sintezinə maraq daha da artır, belə ki, böyük xüsusi səthə malik nanodoldurucuların kiçik ölçüyə malik olması səthin effektiv sahəsinin artmasına gətirib çıxarmalıdır. [1]. Yüksək sıxlıqlı polietilen və yaxud polipropilen (PP) və onlar əsasında alınan kompozitlər sabit dielektrik parametrlərinə ( $\epsilon$  və  $tg\delta$ ) malik olmalıdırlar. Bundan başqa, polimer kompozitlər eyni zamanda zərbəyə və şaxtaya davamlı olmalıdır. Ekstremal rejimlərdə istismar edilən kompozitlərin yaşama müddəti həmcinin fazalar arası qarşılıqlı təsirin öyrənilməsində vacib əhəmiyyət kəsb edir [2,3].

Yüksək istismar xüsusiyyətlərinə malik yeni polimer qarışıqlarının yaranması oblastundakı uğurlar çox vaxt polimer-polimer və polimer-doldurucu fazaları arasındakı təbəqənin qalınlığından ( $\delta$ ) və quruluşundan asılı olur [1-2]. Polimerlərlə doldurulmuş və aşılınmış polimer qarışıqların və blokopolimerlərin mexaniki, möhkəmlilik, elektroaktivlik, relaksasiya və s. xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi üzrə aparılmış çox sayda eksperimental göstəricilər öz izahını, fazalararası təbəqənin olması fikrində tapmışdır. Belə hesab olunur ki, fazalararası təbəqələr oblastunda polimerlərin komponentləri seqmentlər səviyyəsində "həll olurlar" və onlarda C-C əlaqəli çoxlu sayda seqmentli makromolekulun və üstmolekulyar quruluşun digər yeni konformasiya səviyyələri formalaşır. PP-nə doldurucuların daxil edilməsi ilə elektroaktiv olaraq xassələrinin yaxşılaşdırılması, əsasən, iki vəziyyət ilə əlaqəlidir: birincisi, doldurucuların zərrəcikləri quruluşmələgətirən mərkəz rolunu oynayır və ikincisi, polimer doldurucu sərhədyanı təbəqəsi xüsusi yükdaşıyıcıların stabilləşdiyi müxtəlif tələlər, zəbt olunma mərkəzləri rolunu oynayır [4-8].

Bundan başqa, qeyd etmək lazımdır ki, PP+ Na<sup>+</sup>-montmorillonit nanokompozitlərində dielektrik xarakteristikaları, elektrik keçiriciliyi, polyarlaşma və relaksasiya prosesləri dəyişən cərəyan oblastunda az öyrənilmişdir.

İşin məqsədi polipropilen əsaslı Na<sup>+</sup>-montmorillonit PP/Na<sup>+</sup>MMT kompozitlərdə dielektrik relaksasiya proseslərini tədqiq etməkdir.

### 2. TƏCRÜBƏNİN METODİKASI.

PP və Na<sup>+</sup>MMT –5-7 nm ölçülü komponentlərin müxtəlif wt% nisbətində qarışıqlar hazırlanmış və sonra isti presləmə metodu ilə polimer matrisanın ərimə temperaturunda 15 MPa təzyiq altında 10-dəq ərzində saxlandıqdan sonra, 30dər/san-sürətilə, buz-su qarışığında yerləşdirilməklə soyudulmuşdur.

Dielektrik ölçmələr E7-20 cihazı vasitəsilə 10<sup>6</sup>-Hz tezliyə qədər aparılmışdır.  $tg\delta(T)$  və  $\epsilon(T)$ -temperatur asılılığı 2dər/dəq sürətilə, temperaturu tədricən qaldıraraq alınmışdır. İYT sahələrdə  $tg\delta$  və  $\epsilon$ - parametrləri 12723-77 standartları üzrə təyin olunmuşdur [2].

### 3. TƏCRÜBƏNİN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ.

PP və Na<sup>+</sup>-montmorillonit əsaslı nano kompozit nümunələri üçün  $\epsilon$  və  $tg\delta$ -nin qiymətləri müxtəlif düsturlarla da hesablanmışdır və nəticələr təcrübi qiymətlərlə müqayisə edilmişdir:

-Odelevski düsturu ilə [8].

$$\epsilon = \epsilon_2 \left[ 1 + \frac{y_1}{(1 - y_1)/3 + y_2/(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \right] \quad (1)$$

$\epsilon_1$  və  $\epsilon_2$ - kompozitlərin dielektrik nüfuzluqları,  $y_1$ -nanodoldurucunun konsentrasiyasıdır.

$$\epsilon_{nk} = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot \epsilon \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{\varphi}{\epsilon_0} \cdot \frac{d^2 \max}{V_0 \cdot kT} \right) \quad (2)$$

Burada  $\varphi=0,03-0,05$  wt%,  $d_{\max}$ - dipol momentinin maksimal qiyməti,  $k$ - Bolsman sabiti,  $\epsilon_0$ - dielektrik sabiti,  $V_0=4/3\pi r^3$ -sərbəst həcm.

Disk formalı doldurucularda isə [8]

$$V_1 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon)}{(\epsilon_1 + \epsilon)} + V_2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon)}{(\epsilon_2 + \epsilon)} = 0 \quad (3)$$

$\epsilon_1$  və  $\epsilon_2$ - kompozitlərin dielektrik nüfuzluqları qiyməti,  $v_1$  və  $v_2$ - kompozitdə komponentlərin miqdarıdır.

Cədvəl 1.

PP/Na<sup>+</sup> - MNT nanokompozit nümunələrinin dielektrik nüfuzluğunun  $\epsilon$  və itgilərin  $tg\delta, (10^{-3})$  müxtəlif modellər üzrə təcrübi qiymətləri.

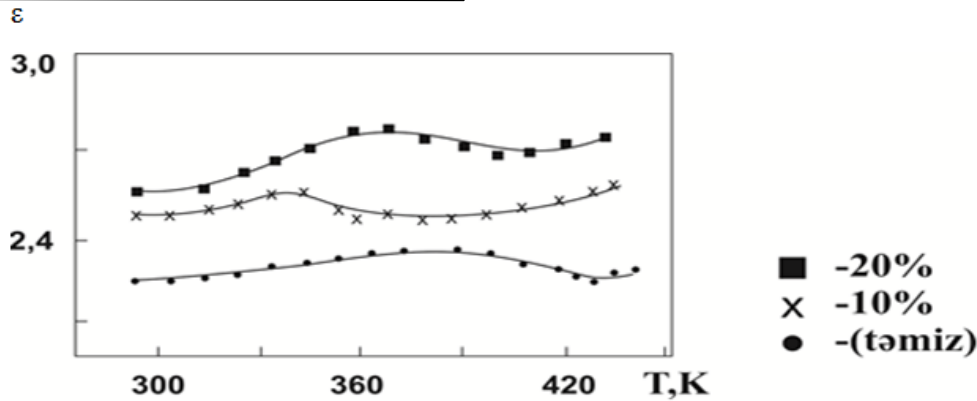
Na <sup>+</sup> MMT-in PP-də tərkibi , wt%	Təcrübə		hesablama (1)-ilə	hesablama (2) -ilə	hesablama (3) -ilə	hesablama (4) -ilə
	$\epsilon$	$tg\delta$	$\epsilon_p$	$\epsilon_p$	$\epsilon_p$	$\epsilon_p$
0	2,30	0,57	-	-	-	-
3	2,86	2,15	4,30	4,26	2,36	2,46
10	4,10	2,34	3,89	4,25	2,47	2,48
20	3,74	2,63	3,84	3,93	2,65	2,65
30	3,46	3,52	3,45	3,51	2,84	2,94

C-tutumunu və nümunələrin həndəsi ölçülərini bil-məklə, kompleks dielektrik nüfuzluğu  $\epsilon$ - nun qiyməti müstəvi kondensatorun düsturu olan  $\epsilon=Cd/\epsilon_0S$ -ilə hesablan-ır. Nanokompozitlərə tətbiq edilən elektrik sahəsinin tezliyi 25Hs-dən  $10^6$  –Hs-ə qədər, temperaturu isə  $T=20$ - $50^\circ\text{C}$  dəyişmişdir. Əldə olunmuş nəticələr kompleks die-lektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin ( $\epsilon$ ) temperaturdan asılılığı şəkil 1-də verilmişdir.

Əgər doldurucu metallik keçiriciliyə malikdirsə, kompozisiyanın dielektrik nüfuzluğu  $\epsilon_k$  Lixteneker düstu-ru ilə [6] hesablanır:

$$\log \epsilon_k = y_1 \log \epsilon_1 + y_2 \log \epsilon_2 \quad (4)$$

Dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itgilərinin tem-peratur asılılıqları şəkil 1 və 2-də verilmişdir.



Şəkil 1. PP+Na<sup>+</sup>-MMT-nanokompozitlərinin dielektrik nüfuzluğunun  $\nu=1\text{kHs}$ -dəki temperatur asılılığı.

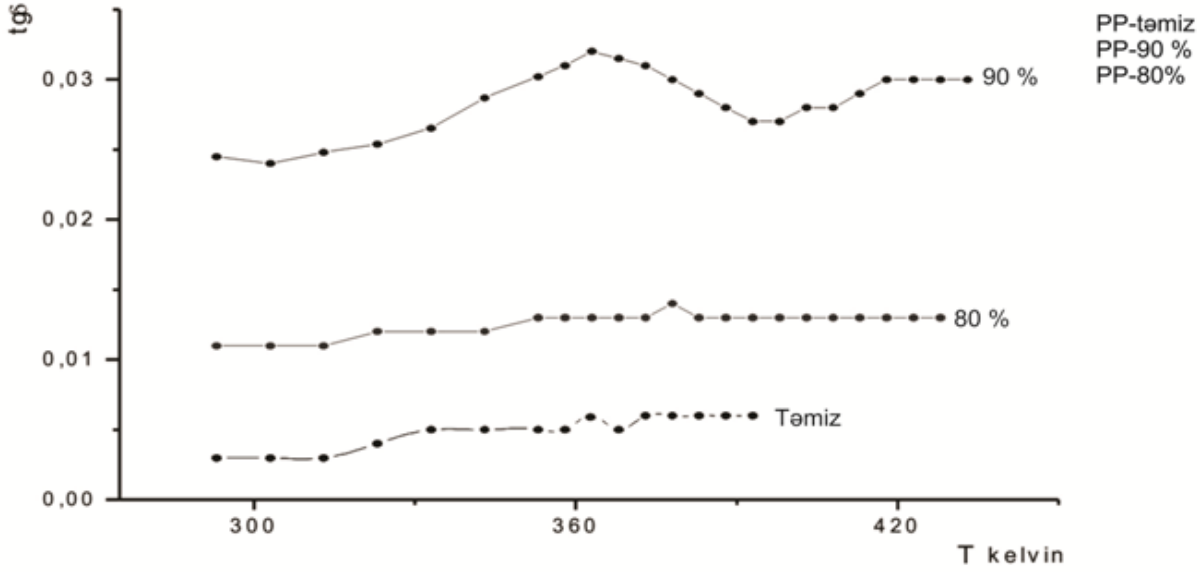
PP+ Na<sup>+</sup>-MMT nanokompozitləri üçün  $\epsilon$  və  $tg\delta$ -nin tezlik və temperatur asılılıqları 300K-də alınmışdır. Şəkil-lərdən görüldüyü kimi bu nümunələrdə, tezliyin artması ilə  $\epsilon$ -nün qiymətində əhəmiyyətli dəyişiklik müşahidə edillmir. Tezliyin 10kHs-dən sonrakı artımı ilə  $\epsilon$ -nin cüzi artımı hiss olunur. Aşağı tezliklərdə dielektrik itgisinin bu xarakteri nanokompozitlərin ayrı-ayrı quruluş elementlərinin mütəhərrikiyinin kinetikasi ilə əlaqədar ola bilər. Bu quruluş elementləri tezlik artdıqca relaksasiya proseslə-rində iştirak edə bilərlər.

Qeyd edildiyi kimi, PP+Na<sup>+</sup>MMT nanokompozit qu-ruluşunda matrisanın ayrı-ayrı yerlərində nanogil hissə-ciklərinin bir yerə toplanması baş verə bilər. Bu yığılmış hissəciklər–klasterlər PP matrisasında nizamsız paylanırlar. Onların həcmi miqdarı artdıqca, klasterlərin sayı da artır. Alınan nümunələrin eni boyunca qapalı şəkildə dü-zülmüş klasterlərə aktiv müqavimət kimi baxmaq olar. PP-yə nəzərən nanogil keciriciliyinin çox yüksək olması-na baxmayaraq, hesab etmək olar ki, nanokompozitin mü-qaviməti nanogil hissəciklərinin öz aralarında bir-birinə toxunması ilə hesablanıla bilər. Bu klasterlər  $\epsilon$ -nu az olan incə PP təbəqələri ilə əhatə olunmuşdur.

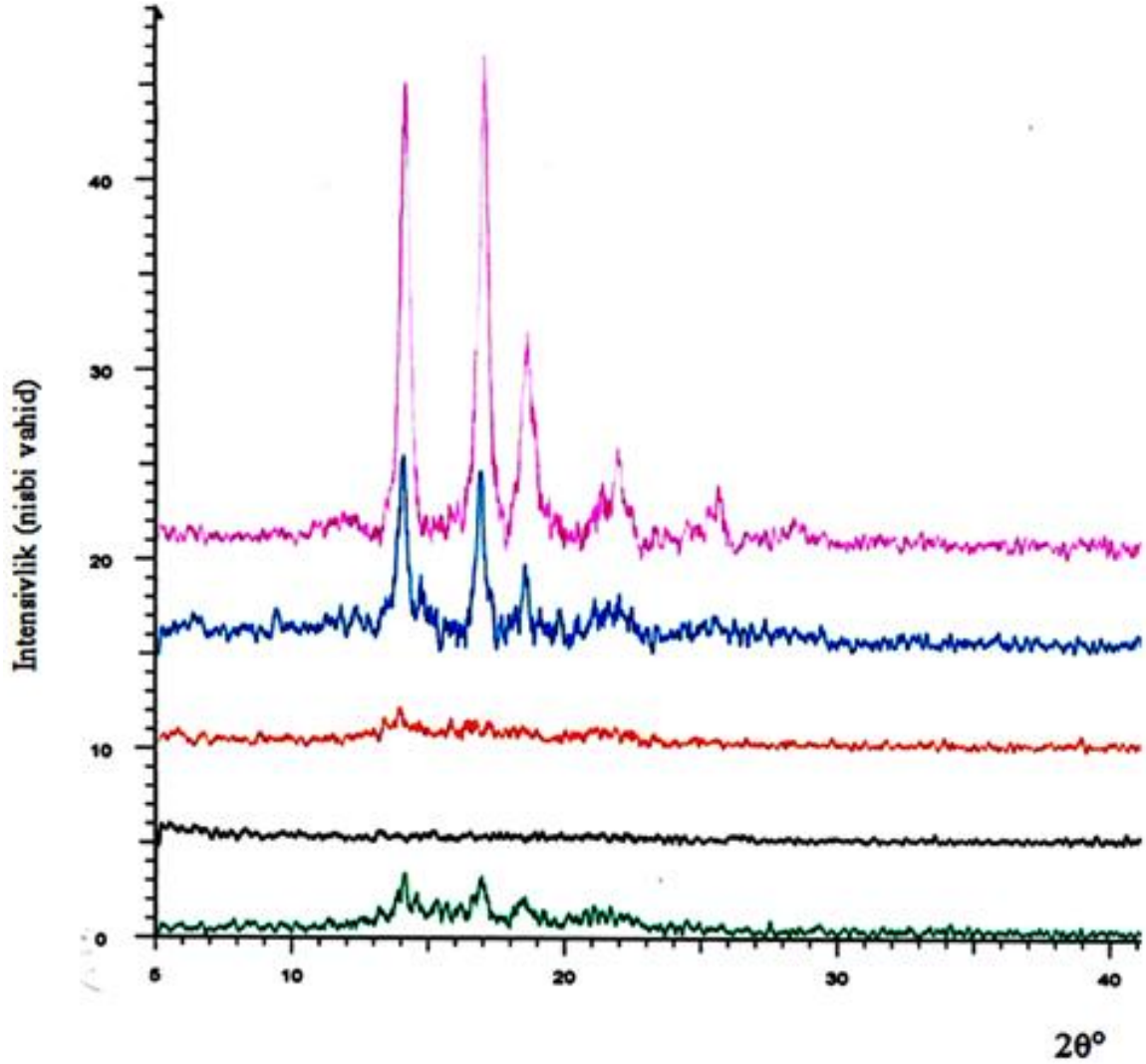
Təcrübələrdə müşahidə olunan elektrik möhkəmliyi-nin Na<sup>+</sup>MMT –in miqdarından asılı olaraq azalması [11] faktı da göstərir ki, klasterlərin sərhədlərində dəyişən

elektrik sahəsində sərbəst elektrik yüklərinin toplanması və yenidən paylanması olan Maksvell-Vaqner həcmi pol-yarlaşması baş verir. Elektrik möhkəmliyinin Na<sup>+</sup>MMT-in miqdarından asılı olaraq azalmasını da bununla izah et-mək olar. Bu cür yaranan həcmi polyarlaşma, xarici elek-trik sahəsi təsir etmədikdə, nanokompozitin malik olduğu daxili elektrik sahəsinə təhrif edir. Məlumdur ki, [5-10] daxili elektrik sahəsi aşağı tezliklərdə keçiriciliyə uyğun, yüksək tezliklərdə isə dielektrik nüfuzluğuna görə pay-lanırlar. Deməli, sahənin tezliyinin artması ilə  $\epsilon$ - azalması nanogil klasterlərində yüksək daxili sahənin yaranması ilə izah oluna bilər.

Nanokompozitlərin  $tg\delta$ -nin tezlikdən asılılıq ayrılırları [11] göstərir ki,  $\nu=10^5$  Hs qiymətində maksimum müşa-hidə olunur.  $\nu=10^2$  -  $10^5$  Hs tezlik aralığında nümunələrdə  $tg\delta$ -nin qiymətinin artması hesabına müsbət dielektrik ef-fekt müşahidə olunur. Tezliyin sonrakı artması ilə nano-kompozitin quruluşunda fəza yüklərinin formalaşmasında ləngimələr olduğundan,  $tg\delta$  azalır. Relaksasiya itgisi mü-xtəlif dərəcədə hərəkətliyə malik olan nanokompozit ma-terialların quruluş elementləri ilə bir sıra aşağı molekullu birləşmələr, CO polyar qrupların əmələ gəlməsi ilə əlaqəli baş verə bilər.



Şəkil 2. PP+Na<sup>+</sup>montmorillonit nanokompozitlərinin dielektrik itkisini ( $tg\delta$ )  $\nu=1\text{kHz}$ -dəki ( $T$ ) asılılıqları.



Şəkil 3. PP+ Na<sup>+</sup>montmorillonit nanokompozitlərinin difraktoqramı. (—) -PP(təmiz)%, (---) -PP(90)%, (---) -PP(80)%, (---) -PP(70)%, (---) -PP(60)%. Nümunələr ərimə temperaturunda otaq temperaturuna qədər yüksək sürətlə soyutma yolu ilə alınmışdır.

Şəkil 3-də müxtəlif kompozit nümunələrinin difraktoqramları verilmişdir. Buradan göründüyü kimi MMT-nin kompozitdə miqdarının artması ilə reflekslərin  $2\theta=13-25^\circ$  qiymətlərində intensivliklərinin azalması müşahidə olunur. Bu fakt PP kristallitlərinin ölçülərinin kiçilməsi, yəni yeni üstmolekulyar qutuluşların yaranması hesabına baş verir.

Qeyd edək ki, gil süxurlarının dielektrik nüfuzluğunun qiyməti bir necə vahiddən (quru cöküntü süxurların-

da) 80-ə (suda) qədərdir. Əlavə kimi istifadə etdiyimiz -  $\text{Na}^+$  montmorillonitin  $\epsilon=2,0-8,0$  matrisada isə 2,0 vahiddir. Montmorillonit böyük konsentrasiyalarında kompozitin  $\epsilon$ -i saf PP-yə nəzərən artmışdır. Temperaturun artması ilə 290-340 K-ə qədər  $\epsilon$  dəyişir. Daha sonra  $\epsilon=f(T)$  asılılığının xarakteri dəyişir, yəni temperatur artdıqca  $\epsilon$ -artmağa başlayır, kristallitlərin ərimə temperaturuna yaxın temperaturda ( $\approx 393\text{K}$ ) isə  $\epsilon$ - azalma dərəcəsi artır və sonra  $\epsilon$ -u qiyməti, demək olar ki, dəyişir.

- [1] *A.M. Магеррамов*. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку, Элм, 2011, с. 81-88.
- [2] *Д.Ф. Рустамова, А.М. Магеррамов, Багирбеков, М.А. Нуриев*. Электронная обработка материалов. 2013, 49(2), стр. 87-90.
- [3] *Х.В.Багирбеков, А.Э.Чеботаревский, А.М.Магеррамов, А.И. Абдуллаева*. Проблемы энергетики, 2011, №4. с.44-51.
- [4] *Г.М. Магомедов, С.Ю. Хаширова, Ф.К. Рамазанов, А.К. Микитаев*. Высокомолекулярные соединения, сер. А, т.56, 2014, №5, с.542-552.
- [5] *Р.А. Ализаде*. Phuzical chem. 2010, v. 84, №9, p.1722-1727.
- [6] *А.М. Магеррамов, Д.Ф. Рустамова*. Перспективные материалы, 2016, №3, с. 27-34.
- [7] *A.M. Magerramov, N.Y. Safarov*. Turk. J. of Phys., 1996, v.20, №12, pp.250-255.
- [8] *Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская и др.* Электрические свойства полимеров. Под. Ред. *Б.И. Сажина*. Л.: Химия, 1986. 80-127 с.
- [9] *Б.М. Тареев*. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. 165-195 с.
- [10] *Гочжун Цаоин Ван*. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. Научный Мир, 2012, 515 с.
- [11] *А.Ə. Hacıyeva*. PP+  $\text{D}_{\text{kl}}$  nanogil əsaslı kompozitlərin quruluşunun onların möhkəmlik və elektrofiziki xassələrinə təsiri, Dissertasiya işi, Bakı, BDU, 2015, 153 səh.
- [12] *Д.В. Иванюков, М.Л. Фридман*. Полипропилен. М.: Химия, 1974, с.124-165.
- [13] *Р.Л. Мамедова, А.М. Магеррамов, И.М. Исмаилов*. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости нанокомпозитов на основе  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит и полипропилена. Intern. scient. and peact.conf. Devodet to 80<sup>th</sup> anniver of *T.M. Panahov*, Baku, 2016.

**R.L. Mamedova, A.M. Magerramov, S.R. Sadixova, Y.G. Hajieva**

### **DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITE STANDARTS ON THE BASIS OF POLYPROPYLENE AND NANOCCLAYS OF TYPE OF $\text{Na}^+$ MONTMORILLONITE**

It is shown that, in value of frequencies 103-106 Hertz, dielectric inductivity of composite of polypropylene and nanoclays of type  $\text{Na}^+$  - montmorillonite corresponds to the model of Likhtenekera. At maintenances of filler of 3-30% wt.%  $\text{Na}^+$  - montmorillonite dipole relaxation processes are let in on the ground and at the high values of filler dielectric losses rise from the height of conductivity of nanocomposite.

**Р.Л. Мамедова, А.М. Магеррамов, С.Р. Садыхова, Е.Г. Гаджиева**

### **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТИПА ПОЛИПРОПИЛЕН/ $\text{Na}^+$ МОНТМОРИЛЛОНИТА НА ОСНОВЕ НАНОГЛИНЫ**

Показано, что на частотах 103-106 Гц значение диэлектрической проницаемости композита, состоящего из полипропилена/ $\text{Na}^+$  - монтмориллонита ( $\text{Na}^+$ -ММТ) типа на основе наноглины, соответствует модели Лихтенекера. При содержаниях наполнителя 3-30% wt.%  $\text{Na}^+$  - монтмориллонита дипольные релаксационные процессы имеют преимущества. При высоких значениях наполнителя из-за роста проводимости нанокомпозита повышаются диэлектрические потери.

*Qəbul olunma tarixi: 05.04.2018*