

POLIETİLEN+NANOĞİL NANOKOMPOZİTLƏRİN MEXANİKİ PARÇALANMA KİNETİKASINDA ELEMENTAR PROSESLƏR

M.Ə. RAMAZANOV¹, A.R. SADIQOVA², A.Ə. HADIYEVA², İ.İ. ABBASOV³

¹ Bakı Dövlət Universiteti, AZ-1148, Bakı, Z. Xəlilov küç., 23

² AMEA-nın H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu, AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131

³ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, AZ1010, Bakı. Azadlıq pr., 20

e-mail: arzu-sadigova@mail.ru

Poliyeten və poliyeten əsasında nanogil əlavəli nanokompozit polimer nümunələrin mexaniki yaşama müddətinə görə paylanması araşdırılmışdır. Orta yaşama müddətindən sonra, mexaniki yükün təsirini aradan qaldıraraq fasiləli və fasiləsiz yaşama müddətlərinin qiymətləri qarşılaşdırılmışdır. Temperatur və fasilə müddətindən asılı olaraq, nümunələrin yaşama müddətinə görə paylanması dəyişməmişdir. Fasiləyə qədər baş verən hər cür dəyişikliklər (qırılan rabitələrin sayı) fasilə zamanı bərpa olunmur və mexaniki parçalanmaya gətirən elementar proseslər dönməyəndir.

Açar sözlər: mexaniki parçalanma, nanokompozit, yaşama müddəti, nanogil

PACS:81.05.Rm

GİRİŞ.

Geniş istifadə sahəsinə malik yüksək molekululu birləşmələrdən biri də klassik polimerlərdən olan yüksək sıxlıqlı poliyetildir (PE). Elektrik izolyasiya materialları, plastik boru və məişətdə istifadə olunan müxtəlif məmulatların istehsalında tətbiq olunur. PE-dən alınan məhsullar fərqli xarici amillərin təsiri ilə parçalanmaya məruz qalırlar. Bunların qarşısını müəyyən qədər almaq üçün PE əsasında kompozitlər hazırlayırlar.

Aparılmış tədqiqatlardan [1-5] polimerlər əsasında hazırlanan üzvi və qeyri-üzvi əlavələr daxil edilmiş kompozit materialların dinamik-mexaniki, elektrik, deformasiya və optik xassələrinin dəyişməsi müşahidə edilmiş və bu dəyişmənin mexanizmi haqqında, az da olsa, məlumat verilmişdir. Göstərilmişdir ki, mexaniki yükün təsiri altında baş verən dəyişikliklər nəticəsində nümunələrin parçalanması tamamlanır və makroskopik bütövlüyünü itirir. Nümunənin parçalanması müəyyən bir zaman keçdikdən sonra baş verir. Nümunəyə yük tətbiq edildikdən parçalanmaya qədər keçən müddətə mexaniki yaşama müddəti (τ) deyilir. «Gecikən parçalanma» adlanan bu hadisə tətbiq edilən yükün qiymətindən, eyni zamanda başqa amillərdən (temperatur, nümunənin quruluşu, xarici mühit, radiasiyanın təsiri və s.) asılıdır [5]. Yükün təsirinə qarşı dayanıqlığını tam olaraq itirən və itirməyən nümunələrdə müəyyən dəyişikliklər baş verir (atomlararası rabitələrin qırılması başlayır və zaman keçdikcə get-gedə artır). Yəni, parçalanma ani baş verən kritik bir hadisə deyil, zəmandan və başqa amillərdən asılı olan kinetik bir hadisədir. Mexaniki parçalanmanın kinetikasının tədqiqi fenomenoloji (τ -nın mexaniki gərginlikdən (σ) və temperaturdan (T) asılılığı) və bir çox birbaşa fiziki üsullarla aparılır. Temperaturun müəyyən bölgələrində parçalanma termoflüktuasiya (çəpərüstü) və tunel (çəpəraltı) mexanizmləri ilə izah edilir [5,6]. Ən sadə halda parçalanma xarici amillərin təsiri ilə atomlararası rabitələrin qırılması nəticəsində yığılan qırılmaların müəyyən bir saya çatdıqdan sonra materialın bütövlüyünü itirməsidir. Atomlararası rabitələrin qırılmalarının sayını azaltmaq və ya gecikdirmək üçün bir sıra üsullar vardır. Bunlardan biri də polimerlərə nanoəlavələr daxil etməklə nanokompozitlərin alınması

dir. Nanoəlavələr qırılan rabitələrin sayının artmasını gecikdirməklə nümunələrin yaşama müddətini artırırsa da, nəticədə parçalanma qaçınılmazdır. Nümunələri parçalanmaya hazırlayan elementar prosesləri idarə etmək qarşımızda duran mühüm məsələlərdən biridir. Yəni, material bütövlüyünü itirənə qədər qırılmış rabitələri bərpa etmək mümkündürmü? Parçalanmanın kinetikasında elementar proseslərin istiqamətini (dönən və ya dönməyən olması) müəyyən edə bilərikmi?

Bu işdə nanokompozitin mexaniki parçalanma kinetikasında yığılma proseslərinin dönmə dərəcəsini açılmaq üçün tədqiqatlar aparılmışdır. Məsələnin həlli üçün saf PE və onun əsasında hazırlanmış nanogil (NG) əlavəli nanokompozitdən istifadə edilmişdir.

NÜMUNƏLƏRİN ALINMASI VƏ ÖLÇMƏ METODLARI.

NG müxtəlif faizlərdə toz şəklində poliyetillə mexaniki qarışdırıldıqdan sonra, qaynar presləmə üsulu ilə (425K, 15 MPa, 10 dəq.) nazik (50÷70 mkm) nümunələr əldə edilmişdir. Hər ikisi toz şəklində və sıxlıqları bir-birinə yaxın olduğundan, bircinsli qarışıq alınır. Əlavə olaraq istifadə olunan NG montimorillonit (MM) təbəqəli silikatlardır və bu təbəqələrin ölçüləri təxmini olaraq: uzunluğu 200 nm, eni 1 nm-dir [7]. MM hissəciklərinin müstəvi şəklində olması bu təbəqələrin bir-biri üzərinə düzülərək polimer matrisası ilə lay-lay təbəqəli quruluş yaratmasına gətirir.

NG-in müxtəlif faizlərində alınmış nanokompozitlərin mexaniki yaşama müddəti müxtəlif temperaturalarda ölçülmüşdür. Müxtəlif σ -larda τ -nu ölçən qurğu iki əsas tələbə cavab verməlidir: hər sınaq zamanı tətbiq olunan gərginlik və temperatur dəyişməməlidir. Təcrübə zamanı gərginliyin artmasını kompensasiya etmək üçün, nümunənin uzunluğu artan zaman sabit yükün yaratdığı qüvvənin avtomatik olaraq azalması fiqurlu manivelanın vasitəsilə həyata keçirilir [9].

Tədqiqat obyektii olaraq saf PE və müxtəlif faizlərdə NG daxil edilmiş PE+NG nanokompozitlərinin içərisində mexaniki möhkəmliyi daha yüksək olan PE+3,0%NG nanokompoziti götürülmüşdür [7].

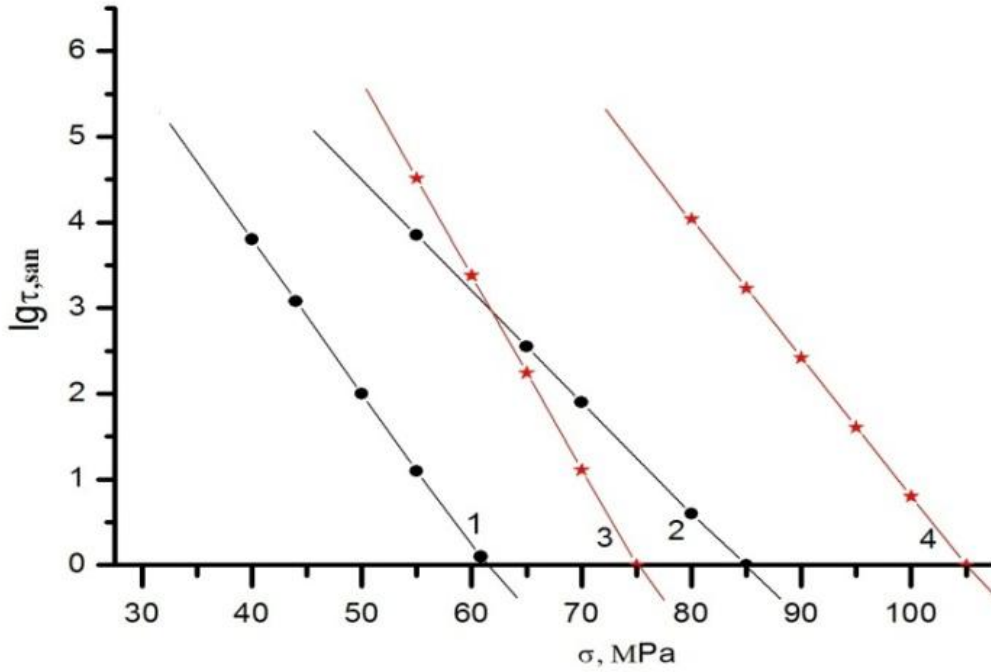
Parçalanmaya gətirən yığılma proseslərinin dönmə dərəcəsinə öyrənmək üçün, mexaniki yükün davamlı və fasilələrlə təsiri altında yaşama müddəti ölçülmüşdür. Bərk cisimlər, o cümlədən, polimerlərin mexaniki parçalanması üçün bu cür təcrübələrin nəticələri araşdırılmışdır [5,10].

Polimerlərin və başqa materialların yaşama müddətinin öyrənilməsində bütün şərtlər eyni olduğu halda ($\sigma = \text{const}$, $T = \text{const}$) τ -nın həqiqi qiymətindən kənarlaşmalar olur. Xəta payını azaltmaq üçün eyni nümunədən çox sayda götürsək, həqiqi qiymətə daha çox yaxınlaşmış

olarıq. Bu araşdırmada τ -nın ölçülməsində 30 nümunədən istifadə edilib və yaşama müddətinə görə PE və PE+3,0%NG nanokompozitinin paylanma funksiyası təhlil edilmişdir.

TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏR VƏ İZAH.

PE və PE+3,0%NG nanokompozitində mexaniki yükün təsiri ilə baş verə bilən dəyişiklikləri öyrənmək üçün nümunələrin yaşama müddətinin σ -dan asılılığına aşağı temperaturda ($T=195\text{K}$) baxılmışdır (şəkil 1).



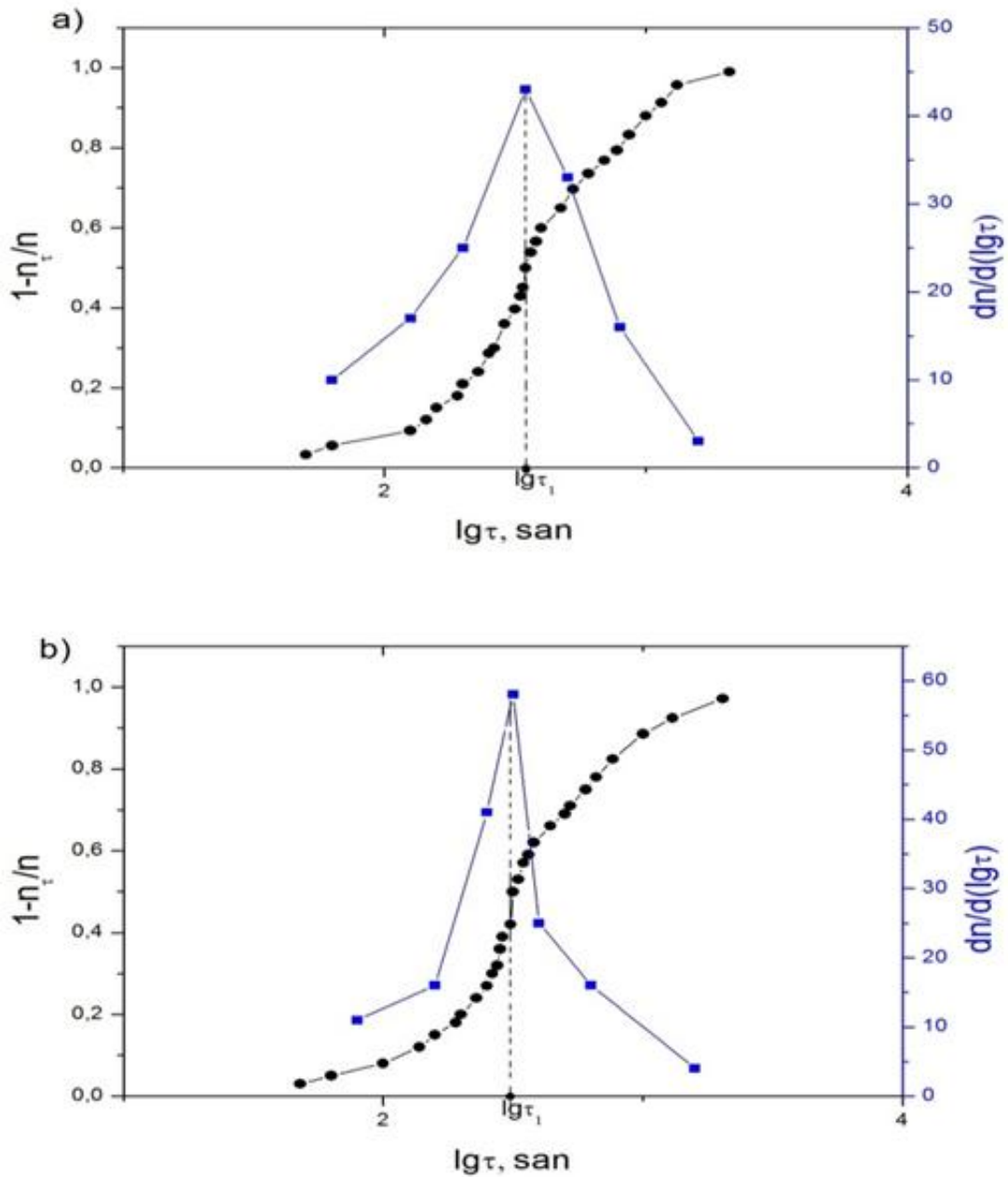
Şəkil 1. Yaşama müddətlərinin müxtəlif temperaturalarda σ -dan asılılığı: 1,2- $T=293\text{K}$; 3,4- $T=195\text{K}$. 1,3-saf PE; 2,4-PE+3,0%NG

Eyni şəraitdə alınmış nümunələrdə sabit σ -larda və sabit temperaturda çoxlu sayda (30 nümunə) τ -lar ölçülür. Sonra bu qiymətlər τ -nın artmasına görə cədvəldə yazılır və nümunələrin sayının (n) yaşama müddətindən asılılığı qurulur (şəkil 2). Bu qrafik nümunələrin σ və T -nin uyğun sabit qiymətlərində $\lg\tau$ -ya görə paylanmanın inteqral və differensial funksiyasıdır. Yəni, mexaniki yükün təsiri ilə qırılan nümunələrin sayının yaşama müddətinə görə paylanma əyrisidir. Ordinat oxu üzərində $1-n_r/n$ inteqral və $dn/d(\lg\tau)$ differensial funksiyaları göstərilmişdir. n -tədqiqat üçün hazırlanan nümunələrin ümumi sayı; n_r - τ zamanında qırılmayan nümunələrin sayıdır. Paylanmanın effektiv eni $\Delta\lg\tau = 1 \div 1,3$ olmaqla S şəklindədir. Paylanmanın forması təsadüfi qiymətlərin normal paylanmasına yaxındır.

Şəkil 2 a və b-də inteqral paylanmaya görə differensial paylanma qrafiki də göstərilmişdir. Yaşama müddətinə görə differensial paylanma əyrisi τ -nın orta qiymətinə nəzərən simmetrik formadadır, Qauss paylanmasına çox bənzəyir və yaşama müddətinin ən ehtimalı qiyməti ətrafında paylanmanın təsadüfi xarakterini göstərir. Təsadüfi nöqtələrin sayı o zaman çox olur ki (əyrinin eninin böyük olması), təcrübə şəraiti dəyişir, maddə mükəmməl qurulu-

şa malik deyil (quruluşdakı qüsurlar və s.). τ -nın həqiqi qiymətinə yaxınlaşmaq üçün çox sayda nümunələrdən alınan nəticələrin statistik qiymətlərinə baxılmalıdır. Eyni differensial paylanmanı bərk cisimlər üçün etsək, əyrinin eni dar olar, çünki bərk maddələr polimerlərə nisbətən daha nizamlı quruluşa malikdirlər.

Grafiklərdən PE və nanokompozit üçün nümunələrin yarısının yaşama müddəti uyğun olaraq $\tau_1=347\text{san.}$ və $\tau_1=316\text{san.}$ -dən çoxdur. Mexaniki yükün təsiri ilə baş verən dəyişiklikləri aşkara çıxarmaq üçün, yuxarıda qeyd olunan zaman müddətində qırılmayan nümunələrdə yükün təsirini aradan qaldırmaqla fasilə veririk. Fasilə zamanı iki hala baxılır: 1-ci yükü qaldırdıqdan sonra, temperaturu dəyişmədən $1,8 \cdot 10^4\text{san.}$ gözlənilir; 2-ci yükü qaldırdıqdan sonra temperaturu 325K qədər dəyişərək 10^3san. gözlədikdən sonra, yükü yenidən verərək yaşama müddətini ölçürük (ikinci yaşama müddəti). Şəkil 2-də inteqral paylanma əyrisinin yuxarı hissəsini $0,5$ səviyyəsinə görə yenidən qursaq və hər iki nümunə üçün yarım yaşama müddətini nəzərə almasaq, şəkil 3-dəki inteqral paylanmanı. Şəkil 3-dəki 1 əyrisi şəkil 2-dəki inteqral paylanmanın $0,5n$ miqyasına görə təkrarlanmış əyrisidir. 2 əyrisi isə τ_1 ikinci yaşama müddətinə görə qurulmuş əyridir.

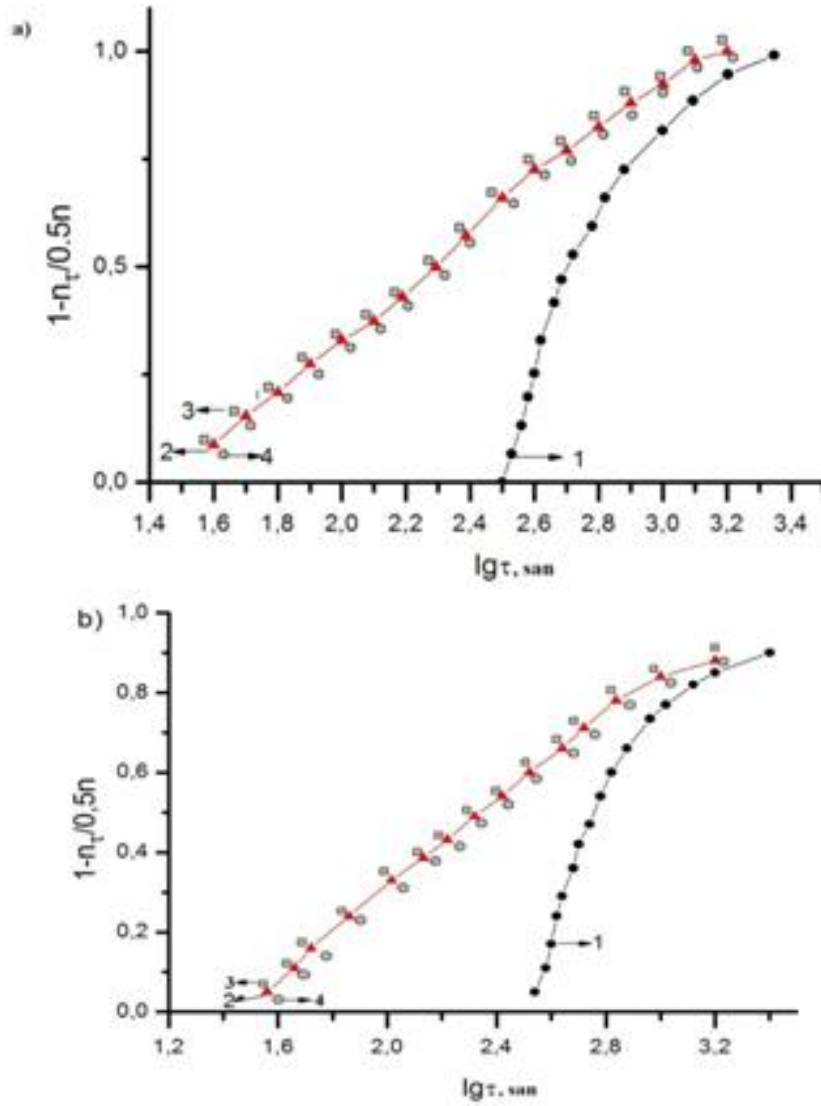


Şəkil 2. PE (a) və PE+3,0% NG nanokompozitin (b) yaşama müddətinə görə inteqral və differensial paylanma əyriləri: $T=193\text{K}$; $\sigma=63\text{MPa}$ (a); $\sigma=90\text{MPa}$ (b)

Məlumdur ki, [5, 6, 11, 12] mexaniki yükün təsiri ilə atomlararası kimyəvi rabitələrdə baş verən qırılmalar toplanaraq müəyyən bir sayə çatdıqda, nümunə parçalanaraq bütövlüyünü itirir. τ_1 orta yaşama müddətində parçalanma baş verməmişsə, fasilə zamanı 1-ci və 2-ci hallara baxıldıqda qırılan rabitələr yenidən bərpa (rekombinasiya) oluna bilirmi? Parçalanmaya qədər yığılma prosesində qırılan rabitələrin sayını iki üsulla öyrənmək olar: yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi fenomenoloji və birbaşa olan üsullarla. Birbaşa ölçmə texniki olaraq çətin olduğuna görə bu üsul yaramır. Fenomenoloji olaraq, rabitələrin sayındakı dəyişikliyi yaşama müddətinə görə öyrənmək olar. Fasilə müddətində qırılan rabitələrin sayının artmaması mümkün olan haldır. Yəni, nümunəyə heç bir qüvvə təsir etmirsə, rabitələrdəki qırılmalar dayanmışdır. Qırılan rabitələrin yenidən birləşərək qırılmaların sayının azaltması ehtimalı da vardır. Fasilə müddətində qırılmaların sayı dəyişməmişsə, yenidən ölçdiyümüz ikinci yaşama müddəti 2 əyri-

sinə uyğun gələn yaşama müddəti ilə üst-üstə düşəcək. Əgər qırılmaların sayı azalmışsa, ikinci yaşama müddəti artar-2 əyrisi sağa sürüşər.

Araşdırdığımız PE və PE+3,0% NG nanokompozitlərində hər iki haldan sonra alınan nəticələrə görə 3-cü və 4-cü əyriyə 2 əyrisi ilə üst-üstə düşür (şəkil 3 a,b). Fasilə zamanı 195K-də $1,8 \cdot 10^4$ san-dən sonra ölçülən yaşama müddəti (3 əyrisi), temperaturu 325K-ə qədər yüksəldikdən və 10^3 san. gözləndirildikdən sonra ölçülən yaşama müddəti (4 əyrisi). Hər iki halda ikinci yaşama müddətləri dəyişməmişdir. Eyni nəticələr nanokompozit üçün də keçərlidir (şəkil 3 b). yəni yığılma prosesində mexaniki yükün təsiri ilə kimyəvi rabitələrdə baş verən qırılmaların sayını dəyişmək mümkün deyil. Qırılan kimyəvi rabitələrin sayını dəyişməkdə NG-in heç bir rolu yoxdur. Yəni, heç bir üsulla qırılan rabitələri bərpa etmək olmur. Mexaniki parçalanma dönməyən bir prosesdir.



Şəkil 3. a) PE və b) PE+3% NG nümunələrinin mexaniki parçalanmasının yaşama müddətinə görə integral paylanma əyriləri: 1~ $\tau_l=347$ san. və $\tau_l=316$ san.-dən sonrakı yaşama müddətlərinə görə integral paylanma; 2~ ikinci yaşama müddətinə görə integral paylanma; 3~195K-də $1,8 \cdot 10^4$ s an. fasilədən sonrakı paylanma əyrisi; 4~temperaturu 325K-ə qədər yüksəltildikdən sonra 10^3 san. fasilədən sonra paylanma əyrisi.

Polimerlərin mexaniki dağılmasında əvvəllər qeyd olunan [5,10] yığılma proseslərindəki dəyişmənin dönməyən olması təsdiq edildi. Bu hadisə zaman keçdikcə molekulların zəncirindəki qırılmaların toplanması haqqında təsəvvürlərin doğru olduğunu göstərir. Mexaniki gərilmiş molekulların termoflüktuasiya mexanizmi ilə tamamlanan qırılma aktı polimerlərin parçalanmasının elementar aktı kimi özünü göstərir [5]. Belə molekulyar parçalanma və onların artaraq yığılması polimerlərin dağılma prosesini sürətləndirir: mikroçatların yaranması, onların yığılması, böyüməsi, magistral çatların formalaşması və nümunənin tam olaraq dağılması. Nanokompozitlərdə bu hadisələr NG ilə polimer matrisası arasındakı qarşılıqlı təsiri nəticəsində ləngiyir.

Makromolekul qırıldıqdan sonra zəncir ucları bir-birindən uzaqlaşdıqları üçün rekombinasiya hadisəsi az ehtimaldır. Zəncir ucları uzun müddət sərbəst qala bilmirlər. İkinci sərbəst radikal reaksiya nəticəsində karbonil, hidrosil və s. qruplar yaranır. Qırılmadan sonra yükəndən azad olmuş zəncir ucları bükülmüş bir vəziyyətə alaraq

regenerasiyanı əngəlləyir [5]. Bu və ya buna bənzər hadisələr polimerlərin dağılma prosesi üçün özünə xas olan bir xüsusiyyətdir. Qeyd etməliyik ki, üçölçülü atom-molekulyar quruluşa malik maddələrdə, o cümlədən, metallarda regenerasiya mümkündür [12]. Uyğun şərait yaratmaqla (temperatur, təzyiq) əhəmiyyətli dərəcədə maddələrin əvvəlki xüsusiyyətlərini bərpa etmək (yığılan mikroçatlar və məsamələrin aradan qaldırılması) və hətta bir neçə dəfə onların mexaniki yaşama müddətini artırmaq olar [12].

NƏTİCƏ.

Mexaniki yaşama müddətinin qiymətlərinin statistik analizi göstərdi ki, polimerlərin mexaniki parçalanmasına gətirən yığılma prosesi dönməyən prosesdir. Polimerin parçalanmasına qədər keçən müddətdə heç bir xarici təsir ($1,8 \cdot 10^4$ san. müddətində gözləndirmək, temperaturu 325 K-ə qədər dəyişərək 10^3 san. fasilə vermək və NG əlavəsi) qırılmış rabitələrin sayını dəyişə bilmir.

- [1] *Sh.V. Mamedov, V.A. Alekperov, Y. Lenger, D.Oren, S.A.Abasov, M.Subası and R.L.Bayramova.* Comparison of spectroscopic and dynamical –mechanical characteristics of some polymer composites on polypropylene base, *Polymer.Compos.*, 1999, 420(2), 216-224.
- [2] *F.Ş. Boydağ, Y.L.Özcanlı, V.A. Alekperov and İ.Hikmet.* *Compos. Part B.*37, 2006, 249-254.
- [3] *Y.L. Özcanlı, F.Ş. Boydağ, V.A. Alekperov, İ.Hikmet and M.Cantürk.* *Modern Physics Letters B*, 2007, 21, 1415.
- [4] *A. Akinçi.* *J. Reinf. Plast.Compos.*, 2010, 29, 957.
- [5] *V.P. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томоцевский.* *Кинетическая природа прочности твердых тел.* М: Наука, 1984, ст.112
- [6] *M.C. Дахия, В.А. Закревский, А.И. Слуцкер.* *ФТТ*, 1987, т.29,№12, с.3614-3619.
- [7] *R.A. Vaia, H.Ishii, E.P.Giannelis.* *Adv. Mater.*, 1996, 8, 29-35.
- [8] *V.Ə. Ramazanov, A.R. Sadiqova, İ.İ. Abbasov, P.B. Əsilbəyli.* *AMEA-nın xəbərləri, Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası*, fizika və astronomiya, 2017, №5, səh. 41-47.
- [9] *M.A. Ramazanov, S.A. Abasov, R.L. Mamedova, A.A. Resulova.* *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, 47, №6, 5-7.
- [10] *А.И. Слуцкер, Т.М. Валиев, И.К. Алиева, В.А.Алекперов, С.А. Абасов.* *ФТТ*, 1990, т.32, №8, 2339-2343.
- [11] *Р.Л. Салганик, А.И. Слуцкер, Х. Айдаров.* *ДАН СССР.*1984. т.274, №6, с.1362-1366.
- [12] *В.И. Бетехтин, А.И. Петров, Н.К. Орманов и др.* *ФММ*, 1989, т.67, №2, с.318-322.

M. A. Ramazanov, A. R. Sadygova, A.A. Khadiyeva, I.I. Abbasov

ELEMENTARY PROCESSES IN KINETICS OF MECHANICAL DESTRUCTION OF NANOCOMPOSITE FILMS ON THE BASIS OF POLYETHYLENE WITH NANOCCLAY ADDITIVE

Distribution on mechanical durability of nanocomposite films on the basis of polyethylene with nanoclay additive was measured.

The values of the durability of the samples obtained as a result of continuous experiments and experiments by the interruption of the action of the load after their average lifetime were compared. It is revealed that in dependence on temperature and duration of a break the distribution of samples on durability doesn't change. Irreversibility of elementary processes which lead to mechanical destruction is confirmed.

М.А Рамазанов., А.Р. Садыгова, А.А. Хадиева, И.И. Аббасов

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КИНЕТИКЕ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ДОБАВКОЙ НАНОГЛИНЫ

Измерены распределения механической долговечности полиэтилена и наноккомпозитных пленок на основе полиэтилена с добавкой наноглин.

Сравнивались значения долговечности образцов, полученные в результате непрерывных опытов и опытов с прерыванием действия нагрузки после их среднего времени жизни. Выявлено, что в зависимости от температуры и продолжительности перерыва распределение образцов по долговечности не изменяется. Подтверждена необратимость элементарных процессов, которые приводят к механическому разрушению.

Qəbul olunma tarixi: 06.04.2018