

MÜXTƏLİF TEMPERATURLARDA VƏ POLYARLAŞMA GƏRGİNLİKLƏRİNDƏ POLİPROPİLEN ƏSASLI NANOGİL ƏLAVƏ EDİLMİŞ KOMPOZİTLƏRİN ELEKTRET XASSƏLƏRİ

M.A. MUSAYEV, A.Ə. HADIYEV, A.N. CƏFƏROVA

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

e-mail: aynure_82@mail.ru

Polipropilen (PP) və onun əsasında müxtəlif faizlərdə D_{k1} markalı nanogil əlavə edilmiş nanokompozitlərin müxtəlif temperaturalarda və polyarlaşma gərginliklərində elektret xassələri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, PP+ D_{k1} nanokompozitlərinin quruluşunda matrisanın ayrı-ayrı yerlərində D_{k1} hissəciklərinin bir yerə toplanması baş verə bilər. Bu yığılmış hissəciklər – klasterlər polimer matrisasında nizamsız paylanırlar və D_{k1} -in həcmi miqdarı artdıqca klasterlərin də sayı arta bilər. Buna görə PP+10,0% D_{k1} nanokompoziti yüksək elektret stabilliyinə malikdir.

Açar sözlər: nanogil, nanokompozit, elektret, polyarlaşma, polipropilen

PACS: 81.05.Rm

Giriş

Fizika və kimyanın inkişaf sahələrinin sürətlə artması ilə əlaqədar olaraq elektret maddələrə maraq günü-gündən artır. Praktiki olaraq istifadə edilən elektret maddələr polimer dielektriklərdən hazırlanır [1,2]. Hal-hazırda geniş istifadə sahəsinə malik olan elektretlər məişət texnikasında (yüksək keyfiyyətli elektret mikrofonlar) xüsusi təyinatlı texnikaya (elektret dozimetrlər, elektret hidrofona) qədər bütün sahələri əhatə edir. Ona görə müəyyən xassəli elektretlərin alınması fiziki tədqiqatların genişlənməsinin praktiki tələbidir.

Yeni elektret maddələrin hazırlanmasında əsas istiqamətlərdən biri polimer əsaslı kompozitlərin alınmasıdır. Yüksək keyfiyyətli elektret maddələri polimerlərə yüksək dispersiyalı əlavələrin daxil edilməsi ilə əldə etmək olar. Alınan kompozit maddələrdə yeni quruluş elementləri yaranır və bu elementlər yükdaşıyıcıların tələləri rolunu oynayır. Polimerlərə daxil edilən əlavələr molekulyarüstü quruluş xarakterini dəyişməklə quruluş elementlərinin qablaşmasına və yeni kristal mərkəzlərin yaranmasına təsir göstərir və əlavə ilə matrisanı ayıran sərhəddə karbonil, karboksil, peroksid və hidropereoksid qruplarının meydana çıxmasına səbəb olur.

Polyarizasiya nəticəsində polimerlər və polimer kompozitlər elektret xassəyə malik olurlar. Polyarizasiya maddədə yüklü zərrəciklərin paylanması statistik tarazlığının pozulmasıdır və yükün elektrik momentinin sıfırdan fərqli qiymət almasıdır. Eyni zamanda, elektrik yükləri polyarizasiya prosesində faiz aralığındakı sərhəddə və qeyri-bircins bölgələrdə toplanırlar. İonlar və elektronlar ola bilər ki, polimerlərdə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmurlar və tələlərə düşərək uzun müddət orada qala bilərlər. Polimerin quruluşundakı fərqli qüsurları və orientasiya olunmuş dipolları (son qruplar, kristallik amorf bölgələr arasındakı sərhədlər və s.) tələ kimi götürə bilərik.

İnjesiya olunmuş ionlar kiçik dərinliklərə səthdən bir neçə molekulyar təbəqə qalınlığında olan məsafəyə nüfuz edir, elektronlar daha dərinə keçə bilər. Bü-tövlükdə homoyüklər nümunə səthində yığılırlar. Soyumadan sonra yüksək elektrik gərginliyini kəsməklə homoelektret almaq olar. Fazalararası sərhəddəki qarşılıqlı

təsir sistemin ayrı-ayrı komponentlərin xüsusiyyətlərinin dəyişməsinə səbəb olur və nəticədə kompozit materiallar onun tərkibinə daxil olan komponentlərlə müqayisədə prinsipcə yeni xassələrə malik olurlar. Quruluş baxımından belə sistemlər çoxlu sayda amorf və kristallik bölgələrdən ibarətdir. Kristallik bölgələrdən amorf bölgələrə və ya tərsinə keçən keçirici makromolekulların əmələ gətirdiyi bu cür mürəkkəb bir quruluş, bir də başqa bir quruluşa və xassəyə malik olan ikinci bir komponent (nanogil) təsir edirsə, belə materiallar özünəməxsus xüsusiyyətlərə malik olurlar və polimer nanokompozitlərin fizik-mexaniki, həmçinin elektret xassələrinə təsir edə bilərlər.

Təqdim etdiyimiz işdə izotaktik polipropilen (PP) əsasında D_{k1} markalı nanogil əlavə edilmiş nanokompozitlərin elektret xassələri araşdırılmışdır.

Nümunələrin hazırlanması və ölçmə metodları

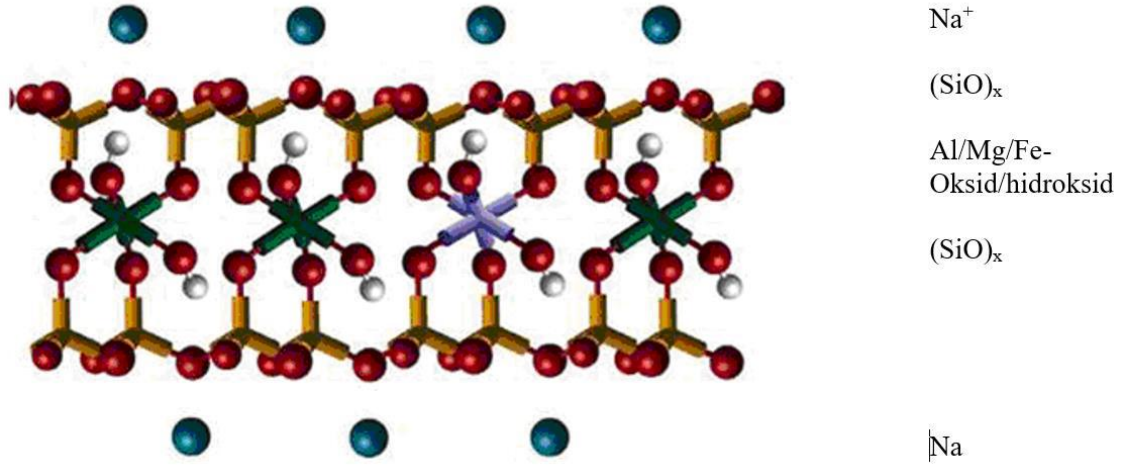
D_{k1} nanohissəcik müxtəlif faizlərdə (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 kütlə%) toz şəklində PP ilə mexaniki qarışdırıldıqdan sonra, qaynar presləmə üsulu ilə (433K, 15MPa, 10 dəq.) nazik (50-70mkm) nümunələr əldə edilmişdir. Əlavə olaraq istifadə olunan nanogil montmorillonitli (MMT) təbəqəli silikatlardır və bu təbəqələrin ölçüləri: uzunluğu 200 nm-ə qədər, eni 1-3nm aralığındadır [3]. Şəkil 1-də MMT kristalının atom qəfəsinin quruluşu göstərilmişdir: mərkəzdə Al (alüminium), Mg (maqnezium) və Fe (dəmir) atomları yerləşir və onlar silisium oksid təbəqəsi ilə əhatə olunur.

Bu cür quruluşa malik gilin daxilində elektrostatik tarazlığın pozulması artır və təbəqənin xaricində mənfi yüklü hissəciklərin artması gözlənilir. Na^+ , Ca^{++} kationlarının absorbiyası ilə mənfi yüklü hissəciklər neytrallaşır. Na^+ MMT hissəciklərinin belə müstəvi şəklində olması bu təbəqələrin bir-biri üzərinə düzülərək polimer matrisası ilə qat-qat təbəqəli quruluş yaratmasına gətirir. Təbəqələr arasındakı boşluqlar qalereya da adlanır. Bu cür quruluşlarda havanın və rütubətin keçməsi polimer matrisaya nəzərən çətinləşir [3].

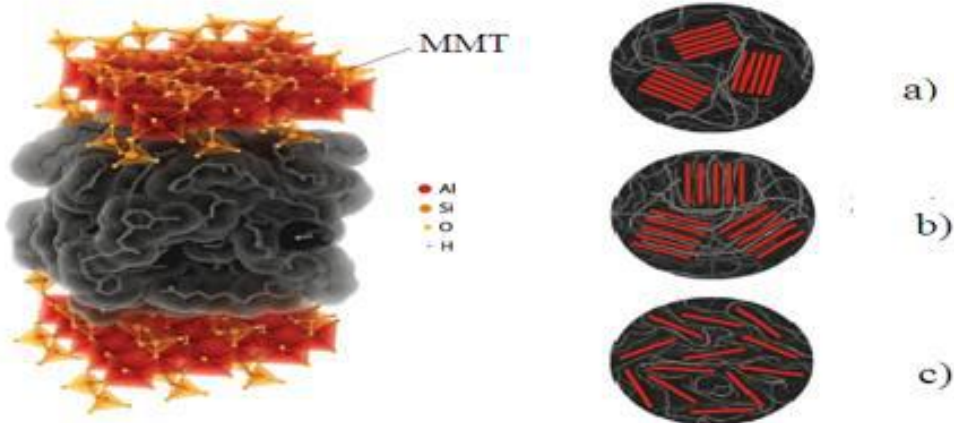
Giannelisin [4] apardığı təcrübələrə görə nanokompozitin alınması üç mərhələdə olur: 1-ci mərhələdə (a) taktoid meydana gəlir: polimerin makromolekulları D_{k1} in aqlomeratlarını xarici tərəfdən örtürlər. 2-ci mərhələdə

hələdə (b) zəncir seqmentləri D_{kl} in təbəqələri arasındakı boşluqlara daxil olmaqla təbəqələrin 2-3 nm aralanmasına səbəb olurlar. 3-cü mərhələdə (c) D_{kl} tə-

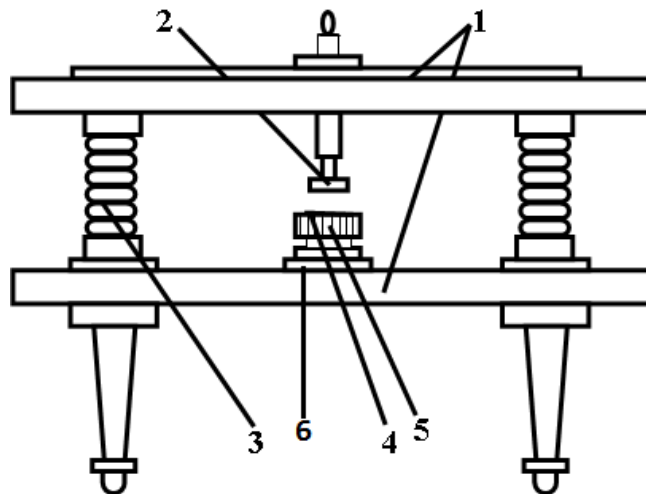
bəqələrinin bir-birinə nisbətən uzaqlaşması və təbəqələrin nizamsız düzülüşü başlayır, təbəqələr təamamilə ayrılırlar.



Şəkil 1. Montmorillonitin atom quruluşu.



Şəkil 2. «Polimer-təbəqəli silikat» kompozitlərin alınması.



Şəkil 3. Kompozitlərin elektret xassələrini müəyyən edən qurğunun sxemi: 1- panel; 2- yüksək gərginlikli elektrod; 3- dayaq; 4- nümunə; 5- soba; 6- yerlə birləşdirilmiş elektrod

PP əsasında alınmış nanokompozitlər $T_p=390$ K-də $t_p=1$ saat ərzində $E_p=0,8 \cdot 10^7$ V/m intensivlikli elektrotermopolyarizasiyaya (ETP) məruz qalmışdır.

Polyarlaşma və elektretlərin tədqiqi üçün qurğunun sxemi şəkil 3-də göstərilmişdir.

Təcribi olaraq tapılmış $U_k=U_p$ gərginliyin qiyməti elektret yüklərinin effektiv səth sıxlığının qiymətini təyin etməyə imkan verir.

$$Q = \frac{\varepsilon U_k}{2\pi L} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U_k}{L}$$

Burada, L -elektretin qalınlığıdır. Qeyd edək ki, ölçülən Q elektrod və elektret arasındakı məsafədən asılı deyil. Effektiv yüklənmənin qiyməti kompensasiyaedici gərginliyin U_k işarəsi ilə təyin edilir.

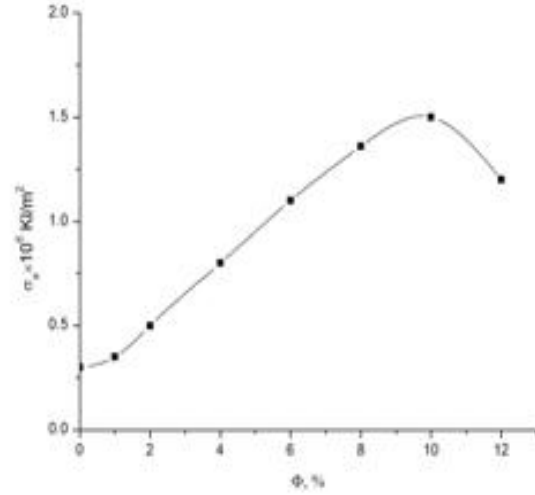
Nəticələr və onların izahı

Polimer dielektriklərin elektret xassələrinin öyrənilməsinə dair çoxlu sayda təcrübi nəticələr göstərdi ki, elektrik sahəsinin təsiri ilə polimerlərin həcmində əmələ gələn yüklər (polyarlaşma) matrisada tələlər deyilən tutucularda toplanır və uzun müddət orada qala bilirlər [5,6] bu cür maddələrə elektret maddələr deyilir. Elektret xüsusiyyətləri yüklərin yığılması ilə yaranan elektret potensialları fərqi U_p ($U_k=U_p$) və toplanan yüklərin effektiv səthi sıxlığı σ_e ilə müəyyən olunur. Bunlar isə ilk növbədə elektret dielektrik maddələrin müxtəlif tələlərində toplanan yüklərin miqdarının dəyişməsi ilə əlaqədardır.

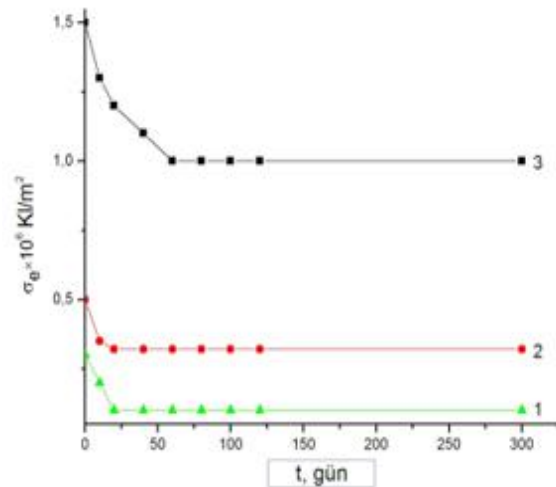
Bir saat müddətində ETP-yə məruz qalmış termoelektretlərin σ_e -nin əlavənin miqdarından asılılığı şəkil 4-də göstərilmişdir. D_{k1} -in həcmi miqdarı artdıqca σ_e artır və 10%-dən azalma müşahidə olunur. Həmçinin PP; PP+2,0% D_{k1} və PP+10% D_{k1} nümunələrinin elektret stabilliyinə də baxılmışdır. Şəkil 5-dən də görüldüyü kimi, yüksək stabilliyə və yükün böyük qiymətinə PP+10% D_{k1} kompoziti malikdir. Bu kompozitdə σ_e saf PP-yə nəzərən 5 dəfə artmışdır ($\sigma_e(\text{PP})=0,3$ mKl; $\sigma_e(\text{PP}+10,0\%D_{k1})=1,5$ mKl). Əlavənin 10% miqdarında elektret xüsusiyyətlərinin yaxşılaşması elektrik sahəsinin və temperaturun təsiri altında makromolekulların orientasiyası, üst molekulyar quruluşun pozulması və yenidən qruplaşması və sferolitlər arasında tikilmələrin hesabına baş verə bilər. Güman olunur ki, [7] polyarlaşmanın bu növündə yüklərin stabilləşməsi və toplanması üçün dərin tələlər rolunu oynayan çoxlu defektlər əmələ gələ bilər.

Araşdırmalardan da məlumdur ki, [8, 9] polimerlərə radiasiya şüalanması, elektrik boşalması və ya elektrik sahəsi təsir etdiyi zaman matrisada yaranan həcmi yüklərin sıxlığı üst molekulyar quruluşdan asılıdır. Bizim nümunələrdə üst molekulyar quruluşu dəyişən D_{k1} əlavəsi, E_p və T_p -dir. Polyarizasiya olunmuş nümunələrdə elektrik sahəsinin (E_p) təsiri ilə nanogil hissəciklərində induksiya olunmuş dipol momenti yaranır. Dipol momentinin yaranma mexanizmini şəkil 1-də verilmiş montmorillonit hissəciklərinin atom quruluşu haqqında məlumata və polielektrolit modelinə görə izah edə bilərik. MMT hissəciklərinin səthində yerləşən bir doymamış valent rabitəsinə malik olan Si atomu OH hidrosil qrupuna birləşməklə doyur. Əgər bu qrup protonu itirsə, onda mənfi yüklənmiş $[O]^-$ və tərsinə proton birləşdirərək $[OH_2]^+$ qrupları yaranar. Bu cür yaranmış yüklü hissəciklər elektrik sahəsi təsir etdikdə uyğun istiqamətdə hissəciklərin səthi boyunca qrupların yerdəyişməsi baş verir, bu da makrodipolların yaranmasına

gətirir. Nanokompozitlərin elektrik sahəsində polyarlaşması zamanı $T_p=390$ K-də makrodipollar nizamlı düzülməyə başlayırlar və müəyyən vaxtdan sonra həmin intensivlikli elektrik sahəsinin təsiri altında soyuma gedir. Soyuma prosesində dipollar sanki «donur», nizamlı bir düzülüş yaranır və nanokompozit polyarlaşır. Nanokompozitdə əlavənin miqdarı 10 %-ə qədər artdıqda makrodipolların da sayı artır. Əlavənin 10%-dən sonrakı artımında nanohissəciklərin aqlomerasiya prosesinin ehtimalı artır [10].



Şəkil 4. PP+ D_{k1} nanokompozitlərinin yük sıxlığının (σ_e) nanogilin faiz miqdarından (ϕ) asılılığı.

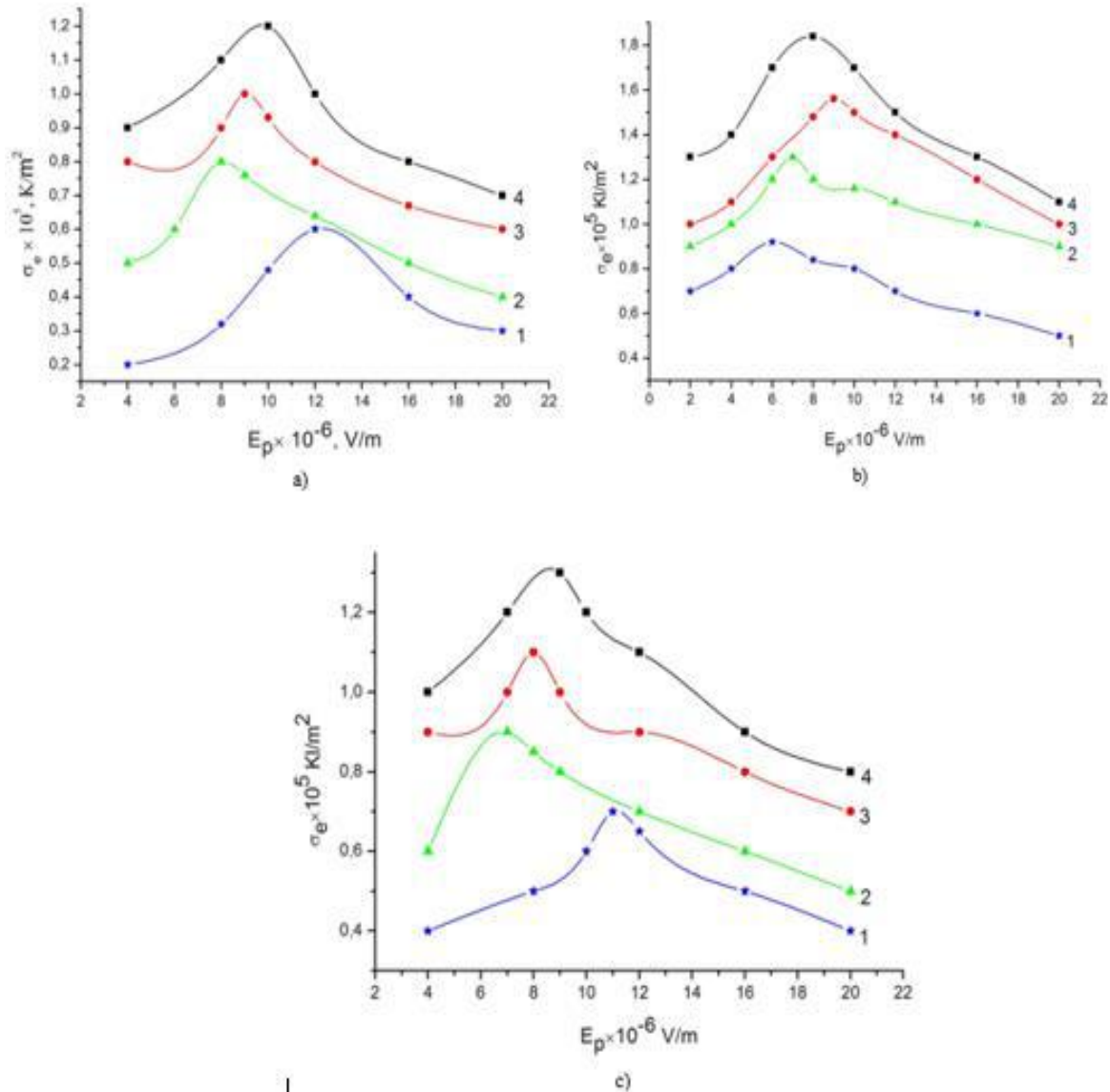


Şəkil 5. PP və PP+ D_{k1} kompozitlərindən alınan termoelektretlərin effektiv səthi yük sıxlığının (σ_e) onların $T=293\text{K}$ -də saxlanma zamanından (t) asılılıqları:
1~PP; 2~PP+2,0% D_{k1} ; 3~PP+10,0% D_{k1}

Polyarlaşma şərtlərini dəyişməklə D_{k1} daxil edilmiş kompozitlərin elektret xassələrini öyrənmək üçün $t_p=1$ saatda və müxtəlif T_p və E_p -də polyarlaşmış PP; PP+2,0 % D_{k1} və PP+ 10% D_{k1} nümunələrinin effektiv səthi yük sıxlıqları hesablanmışdır (şəkil 6). Görüldüyü kimi, T_p və E_p dəyişdikcə görüldüyü kimi, hər bir nümunənin özünə uyğun σ_e -nin maksimum qiymətləri vardır, $\sigma_e=f(E_p)$ asılılığı müxtəlif temperaturlarda ekstremal xarakterə malikdir və σ_e -nin ən böyük qiymətinə uyğun gələn polyarlaşma gərginliyi də T_p -dən asılıdır. Şərtlər eyni olduğu hallarda ($T_p, E_p, t_p=const$)

nanokompozitlərin σ_e -si PP-yə görə çoxdur. Bundan başqa, T_p artdıqca σ_e -in ən böyük qiymətləri kiçik E_p -lərə doğru sürüşür və bütün nümunələr üçün bu müşahidə

də olunur. Polyarlaşma temperaturu yüksəldicə $T_p > 400\text{K}$ həcmində olan tələlərin sayı artır və σ_e ən böyük qiymətlərini kiçik E_p -lərdə alır [11].



Şəkil 6. PP+ D_{k1} nanokompozitlərinin effektiv yük sıxlığını (σ_e) elektrik sahəsinin intensivliklərindən (E_p) asılılıqları: a) saf PP; b) PP+2,0% D_{k1}; c) PP+10,0% D_{k1}: 1~T_p=370K; 2~T_p=430K; 3~T_p=410K; 4~ T_p=390K.

NƏTİCƏ

Beləliklə, müxtəlif metodlarla polyarlaşmış nanokompozitlərin elektret xassələrinin tədqiqi göstərdi ki, yüksək elektret stabilliyinə və yükün böyük qiymətinə termoelektret halında PP+10,0% D_{k1} malikdir. Bu

əlavənin 10,0%-dən yuxarı miqdarlarında elektret xassələrinin pisləşməsi nanohissəciklərin aqlomerasiyası ilə izah oluna bilər. Həmçinin PP-yə əlavə edilən D_{k1} hissəcikləri özlərini makrodipol kimi aparır və dipol relaksasiya proseslərinin üzə çıxmasında özünü göstərir.

[1] A.Г. Кравцов, Н. Бруниг. Электретный эффект в волокнах на основе полипропилена, обработанных коронным разрядом. Высокомолек. соед., серия А и Б, 2000, т. 42, №6, с. 1074-1077.
 [2] A.Г. Кравцов. О методах исследования электретного состояния полимерных материалов. Пластические массы, 2000, №8, с. 6-10.
 [3] E. Giannelis. Polymer layered silicate nanocomposites. Adv.Mater., 1996, v. 8, p. 29-35.

[4] E. Giannelis, N. Krishnamoorti, E. Manias. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. Adv. Polym. Sci., 1998, v. 138, p. 107.
 [5] A.С. Гусейнова, М.А. Рамазанов. Влияние коронного разряда на электретные свойства полиолефинов, модифицированных добавками низкомолекулярных красителей. Fizika, 2009, v.15, №2, p. 160-162.

- [6] *Б.Х. Мирзаахмедов, С.С. Негматов, Х.Х. Махмудов.* Исследование процесса формирования электретных композиционных полимерных материалов. Узбек., Физика, 2004, т. 6, №4, с. 285-287.
- [7] *Л.А. Костандов, Н.С. Ениколопов, Ф.А. Дьячковский и др.* Способ получения композиционного материала, Х. М. А., Авт. Свид. СССР 763379; Бюл. изобр., 1980, №34, с. 129.
- [8] *В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев.* Структура и механические свойства полимеров: Учеб. для хим. Технолог. вузов, М.: Издательство «Лабиринт», 1994, 367 с.
- [9] *И.П. Добровольская, В.Е. Юдин, Н.Ф. Дроздова и др.* Структура и свойства пленочных композитов на основе метилцеллюлозы, повиваргола и наночастиц монтмориллонита. Высокомолек. соед., серия А, 2011, т. 53, №2, с. 256-262.
- [10] *М.А. Рамазанов, А.А. Хадиева, Р.Л. Мамедова и др.* Влияние температурно-временных режимов кристаллизации на теплофизические свойства полимерных нанокompозитов на основе полипропилена и D_{k1}. Проблемы энергетики, Баку, 2011, №3, с. 67-70.
- [11] *Д.А. Еремеев, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев.* Изучение композиционных короноэлектретов на основе полиэтилена и белой сажи. Структура и динамика молекулярных систем, 2003, ч. 1, вып. 10, с. 122-125.

M.A. Musayev, A.A. Hadieva, A.N. Jafarova

ELECTRET PROPERTIES OF POLYPROPYLENE BASED D_{k1} NANOCCLAY ADDED NANOCOMPOSITES AT DIFFERENT TEMPERATURES AND POLARIZATION VOLTAGES

Electret properties of polypropylene (PP) and nanocomposites with different percentages of D_{k1} brand nanoclay added to it at different temperatures and polarization voltages were studied. It was determined that in the structure of PP+ D_{k1} nanocomposites, aggregation of D_{k1} particles can occur in separate parts of the matrix. These aggregated particles - clusters are irregularly distributed in the polymer matrix, and the number of clusters can increase as the amount of D_{k1} increases. Therefore, PP+10.0% D_{k1} nanocomposite has high electret stability.

M.A. Мусаев, А.А.Хадиева, А.Н.Джафарова

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОГЛИН МАРКИ D_{k1} НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И НАПРЯЖЕНИЯХ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Изучены электретные свойства полипропилена (ПП) и нанокompозитов с различным процентным содержанием добавленной к нему наноглины марки D_{k1} при различных температурах и напряжениях поляризации. Установлено, что в структуре нанокompозитов ПП+ D_{k1} агрегация частиц D_{k1} может происходить в отдельных частях матрицы. Эти агрегированные частицы – кластеры распределены в полимерной матрице неравномерно, и количество кластеров может увеличиваться по мере увеличения количества D_{k1}. Таким образом, нанокompозит ПП+10,0% D_{k1} обладает высокой электретной стабильностью.

Qəbul olunma tarixi: 23.10.2023