

POLİPROPİLEN ƏSASLI NANOKOMPOZİTLƏRİN ELEKTRİK SAHƏSİNİN TƏSİRİNDƏN SONRA QURULUŞ DƏYİŞMƏLƏRİNİN İNFRAQIRMIZI SPEKTROSKOPIYA METODU İLƏ ÖYRƏNİLMƏSİ

A.Ə. HADIYEVA¹, Ş.N. ƏLİYEVƏ^{1,2}

¹Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, AZ1010, pospekt Azadlıq, 20

²Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu, H. Cavid pr.131, AZ-1073, Bakı, Azərbaycan
e-mail: aynura.hadiyeva@asoju.edu.az

PP və 2% nanogil əlavə edilmiş nümunələrin İQ spektroskopiyası ilə tədqiqi göstərdi ki, molekulda radikalların hesabına əmələ gələn C=C cüt rabitələrin konsentrasiyasının köhnəlmə zamanından asılı olaraq artması polimer zəncirlərinin uzunluğunu qısaltır və bu da molekulyar çəkinin azalmasına gətirir, yəni destruktiv proseslər PP-də daha sürətlə gedir, lakin D_{kl} əlavəli PP nanokompozitlərində bu proses yavaşdır.

Açar sözlər: polipropilen, nanogil, infraqırmızı spektroskopiyası, optik sıxlıq, molekulyar çəki

DOI:10.70784/azip.2.2024432

Giriş

Hal-hazırda İQ spektroskopiyası metodu polimer kompozit materialların identifikasiyasını və quruluş analizini tədqiq edən geniş yayılmış metodlardan biridir. Bu metodun geniş istifadəsi polimer sistemlərin spektral tədqiqatının təcrübi texnikasının yüksək səviyyəsi ilə əlaqədardır. Həmçinin vacibdir ki, analiz zamanı polimer kompozit heç bir kimyəvi dəyişikliyə uğramasın. Bu da lifli, məhlul, tozşəkili, pylonka şəklində olan nümunələrin çox asan yolla İQ spektrlərini almağa imkan verir. Bu metodla həm nümunələrin polimer zəncirinin quruluşunu, həm də kompozitlərin quruluş və tərkibində matrisə-əlavənin qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olaraq yaranan bəzi xüsusiyyətləri izah etmək olar.

[1-3] tədqiqatlarının nəticələri göstərdi ki, polipropilənə (PP) D_{kl} markalı nanogilin daxil edilməsi ilə alınan nanokompozitlərin mexaniki xassələrində dəyişikliklər meydana gəlir. D_{kl} -in təsirindən sonra nanokompozitlərin mexaniki möhkəmlik xassələri yaxşılaşır, oksidləşmə-destruksiya prosesləri yavaşdır, dağılmaya və köhnəlməyə qarşı daha davamlı olurlar. Möhkəmlik və quruluş xassələrini müqayisəli şəkildə qarşılaşdırmaq və parçalanma prosesinin gedişini izləmək məqsədi ilə elektrik sahəsinin təsirindən sonra infraqırmızı (İQ) spektroskopiyası metodu ilə atomlararası rabitələrdə baş verən qopmalar nəticəsində yaranan molekulyar qalıqları öyrənməklə parçalanmanın molekulyar mexanizmini atom və molekulyar səviyyədə izah etmək olar. Mexaniki parçalanma və xarici amillərin təsirindən sonra yaranan molekulyar qalıqları (məhsulları) bu şəkildə ayırmaq olar:

1. Müxtəlif növdə sərbəst radikallar (birinci, ikinci və s.);
2. Polimerin daxilində qalan parçalanmanın son məhsulu olan - kimyəvi stabil yüksək molekullu birləşmə;
3. Polimerin səthindən qaz şəklində çıxan birləşmənin son məhsulu olan - kimyəvi stabil aşağı molekullu birləşmələr

Belə bir mürəkkəb molekulyar destruksiya prosesinin gedişi zamanı bu, və ya başqa növ qalıqların

(məhsulların) əmələ gəlməsini qeyd etmək müxtəlif ölçü metodları ilə yerinə yetirilir. Bunlardan biri də zəncirin qopması zamanı yaranan yeni son qrupların İQ spektroskopiyası metodu ilə qeyd olunmasıdır. Bu metod ilə qeyd edə bildiyimiz son qruplar ya üç hidrogenli stabil metil $-CH_3$ qrupu, ya da ikiqat rabitə ilə əmələ gələn $-CH=CH_2$ son qrupudur. Bunları araşdırmaq elektrik sahəsinin və D_{kl} -in təsiri ilə quruluşda baş verən dəyişikliklərin fiziki xassələrə necə təsir etdiyini atom və molekulyar səviyyəsində başa düşməyə imkan verir [4, 5].

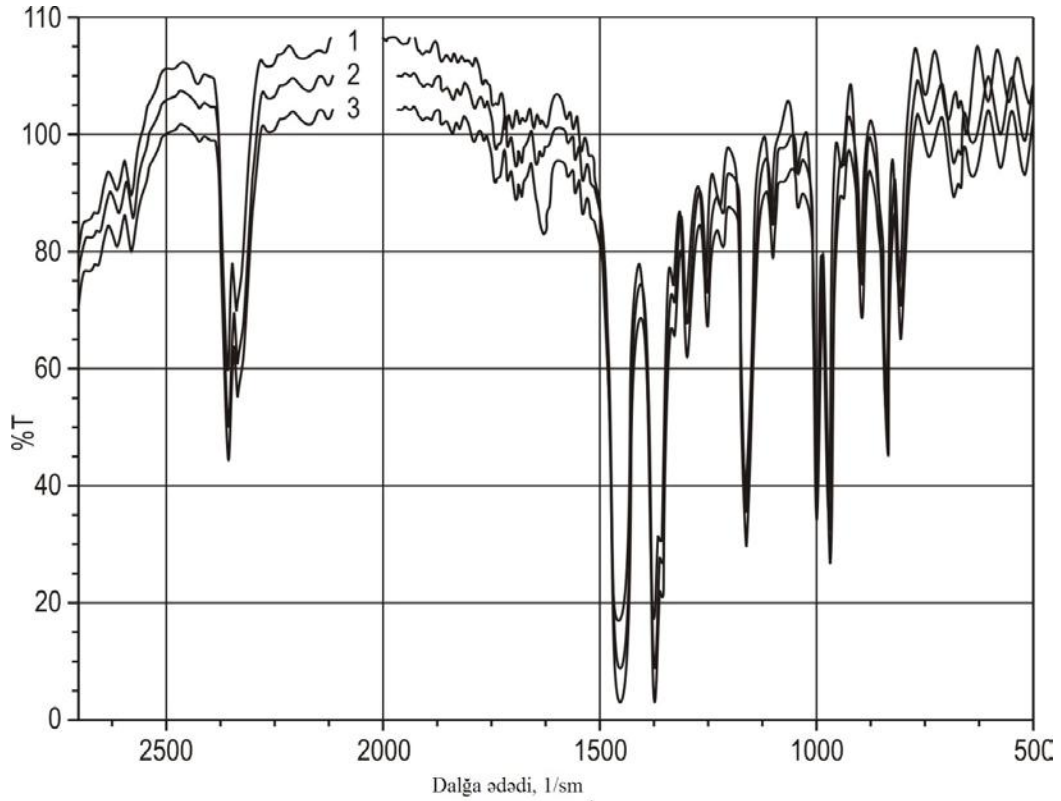
Nanokompozitlərin alınması və ölçmə metodu

Tədqiqat obyektini kimi istifadə olunan nümunələr PP əsasında müxtəlif faizlərdə D_{kl} markalı nanogil əlavə edilmiş nanokompozitlərdir. Sıxlıqları $\rho_{PP}=0,96\text{q/sm}^3$ və $\rho_{NG}=0,5\text{q/sm}^3$ olan PP və nanogil əlavəsinin qarışığından alınan nanokompozitlər iki mərhələdən sonra nazik təbəqələr şəklində gətirilir: toz şəklində olan polimer və əlavənin mexaniki yolla qarışdırılması və alınan qarışığın müəyyən temperatur, təzyiq və zamanda preslənməsi [3].

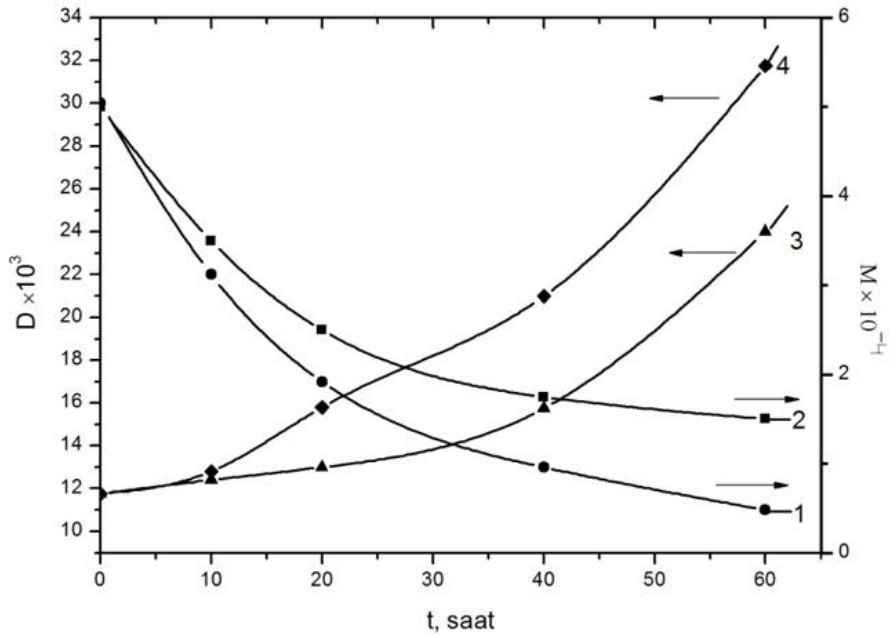
PP+NG kompozitlərinin İQ spektrinin tədqiqi İKC SPECORD M80 cihazında dalğa ədədi 4000... 200 sm^{-1} olan aralıqda keçirən ikişüal metodu ilə aparılmışdır. Cihazın xətası 2 sm^{-1} -i ötmür. Dispersiya edən qurğu qismində İQ oblastda şəffaf olan uyğun dispersiyalı və ya difraksiya qəfəslı materiallardan istifadə edilir. Orta İQ oblastda növbə ilə LiF, NaCl, KBr monokristallarından ibarət prizmalardan istifadə olunur. PP və PP+2,0% D_{kl} nanokompozitləri müxtəlif saatlarda $E=2\cdot 10^7\text{V/m}$ dəyişən elektrik sahəsi tətbiq etməklə köhnəldilmişdir. Köhnəlmədən sonra nümunələrdə yaranan quruluş dəyişmələrini müşahidə etmək üçün 400-2500 sm^{-1} dalğa ədədi aralığında İQ spektroskopiyası metodu istifadə olunmuşdur.

Təcrübi nəticələr və izahı

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, $t=10$ saatdan başlayaraq elektrik sahəsinin təsiri ilə həm saf PP, həm də nanokompozitlərdə 1640 sm^{-1} dalğa uzunluğuna uyğun gələn C=C qrupuna aid pikin boyu artır.



Şəkil 1. Nanokompozitlərin İQ spektrləri: 1 ~ PP (t=0 saat), 2 ~ PP+2,0% D_{kl} (t=60 saat); 3 ~ PP (t=60 saat).



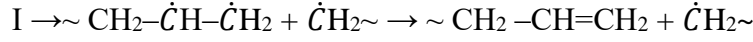
Şəkil 2. Optik sıxlıq (D) və molekulyar çəkinin (M) elektrik sahəsinin təsir müddətindən (t) asılılığı: 1,2 ~ M ; 3,4 ~ D ; 1,4 ~ PP; 2,3 ~ PP+2,0 % D_{kl}

Şəkil 1-dən hesablanan C=C qrupunun optik sıxlığı şəkil 2-də göstərilmişdir. C=C qrupunun optik sıxlığının (D) elektrik sahəsinin təsiri ilə köhnəlmə zamanından asılı olaraq artması, sahənin dağıdıcı xarakterini göstərməklə, zənciri əmələ gətirən atomlararası kimyəvi rabitələrdə qırılmaların baş verməsinin nəticəsidir. Göründüyü kimi, PP-nin optik sıxlığının artma sürəti nanokompozitə nisbətən daha çoxdur. Elektrik sahəsinin təsirindən sonra əmələ gələn C=C cüt rabitələri makromolekulların (zəncirlərin) qopmalarının nəticəsi

olduğundan MÇ-nin azalması gözlənilməlidir (şəkil 2). MÇ-nin və D -nin eyni bir qrafikdə verilməsi göstərir ki, köhnəlmə zamanından asılı olaraq hər iki parametrlər bir-biri ilə tərs mütənəsbdir. Nanokompozitlərdə MÇ-nin azalma sürəti saf PP-yə nəzərən azdır.

Qeyd etmək lazımdır ki, [7] əsasən elektrik sahəsinin təsiri ilə polietilen (PE) zəncirində olan metilen qrupun hidrogeni itirməsiylə belə bir radikal əmələ gəlir: $\sim\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{---CH}_2\sim$,

Qırıq xətlə göstərilmiş sərbəst elektrona ən yaxın olan rabitədə qırılmanın aktivləşmə enerjisi tək rabitəli C–C-yə nəzərən 100 kC/mol az olur. $E_{C-C}=335$ kC/mol. Qırılmanın aktivləşmə enerjisinin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasının səbəbi qonşu karbon atomunun valent elektronları ilə radikalın doymamış elektronu arasında-



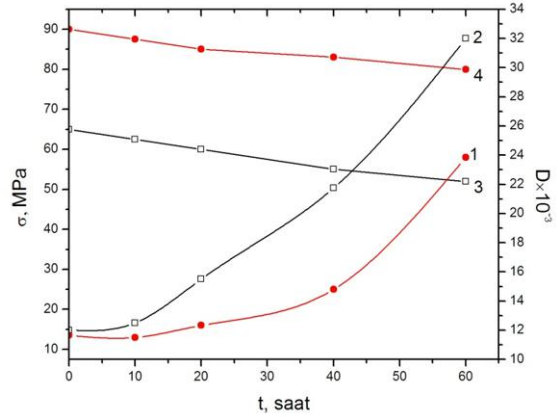
Elektrik sahəsinin təsir müddəti artdıqca C=C qrupunun konsentrasiyası da artır. PE makromolekulunun qırılması nəticəsində iki eyni cür radikal yaranır. Daha mürəkkəb quruluşa malik olan polimerlər sinfində isə zəncirin qırılması hesabına müxtəlif radikallar əmələ gəlir. Belə ki, karbonzəncirli polimerlər $[-CR_1R_2-CH_2]_n$ şəklindədir, R_1 və R_2 müxtəlif yan qruplardır (H, OH, CH_3 , COOH, $COOH_3$ və s.). Makromolekulun qırılması nəticəsində iki cür radikal yaranır: $-CH_2-\dot{C}R_1R_2-$ və $-CR_1R_2-\dot{C}H_2$.

Polimer maddələrdən alınmış məhsullar sənayenin geniş bir sahəsində istifadə edildiyinə görə köhnəlmə yavaş-yavaş gedir və xarici amillərin təsiri ilə bu proses sürətlənir. Elektrik sahəsinin təsiri ilə sürətli köhnəlmə zamanı başqa bir tədqiqat işində [6] mexaniki yaşama müddətinin, nisbi uzanmanın və mexaniki möhkəmliyin köhnəlmə müddətindən asılılığı müəyyən edilib və bu kəmiyyətləri birbaşa ölçülmüş metodlarla fiziki və kimyəvi quruluşda baş verən dəyişikliklərlə müqayisə etsək, görürük ki, matrisada baş verən hər cür dəyişiklik fiziki xassələrdə özünü göstərir. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, molekulda radikalın hesabına əmələ gələn C=C cüt rabitələrin konsentrasiyasının (zəncir ucluqlarının sayı) köhnəlmə zamanından asılı olaraq artması polimer zəncirlərinin uzunluğunu qısaldır. Qısa zəncir ucluqlarının sayı artır, molekulyar çəki azalır. D_{kl} əlavəsinin müəyyən həcmi miqdarına qədər MÇ-nin azalma sürəti və C=C qrupunun optik sıxlığının artma sürəti azalır. Bütün makromolekul cüt rabitələrin yaranması hesabına bir neçə hissəyə bölünmüşsə, oynaq zəncir uclarının sayı – molekulyar hərəkətlik artır. Bu isə öz növbəsində köhnəlmə zamanından asılı olaraq mexaniki möhkəmliyin azalmasına gətirib çıxarır (şəkil 3). Matrisa ilə D_{kl} hissəciklərinin qarışmasından sonra qaynar presləmə ilə alınan nanokompozitdə nanohissəciklərin makromolekullar arasındakı boşluqlara keçməsi asanlaşır, homogen paylanma ehtimalı artır və nanohissəciklərlə matrisa arasındakı qarşılıqlı təsir güclənərək radikalın yaranmasına mane olur, bu isə mexaniki yaşama müddətinə təsir edir. Yəni də nanogil σ -nın köhnəlmə zamanından asılı olaraq σ -nın azalma və D -nin artma sürətini azaldır.

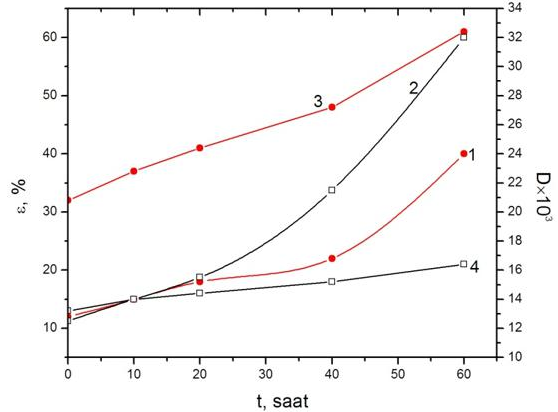
Eyni zamanda, şəkil 4-dən deformasiya proseslərinin pisləşməsinə də yuxarıdakı kimi izah etmək olar. Nanohissəciyin matrisa sərhəddində adgeziyası nəticəsində makromolekulun hərəkətliyi azalır, bu isə uzanmanın azalması deməkdir. Şəkillərdən də görüldüyü kimi, destruktiv proseslər saf PP-də daha sürətlə gedir,

ki güclü qarşılıqlı təsirin nəticəsidir [7]. Elektrik sahəsinin təsiri ilə makromolekulun zədələnməsinin nəticəsində C–C rabitənin qopmasının aktivləşmə enerjisinin azalması istilik fluktuasiyasının kimyəvi rabitəni qırması üçün şərait yaradır. Beləliklə, göstərdiyimiz radikalda tək rabitə qırılır və cüt rabitə yaranır:

lakin D_{kl} əlavəli PP nanokompozitlərində bu proses yavaşdır [7].



Şəkil 3. Optik sıxlıq (D) və mexaniki möhkəmliyin (σ) elektrik sahəsinin təsir müddətindən (t) asılılığı: 1,2 ~ D ; 3,4 ~ σ ; 2, 3 ~ PP; 1,4~ PP+2,0 % D_{kl}



Şəkil 4. Optik sıxlıq (D) və nisbi uzanmanın (ϵ) elektrik sahəsinin təsir müddətindən (t) asılılığı: 1,2 ~ D ; 3,4 ~ ϵ ; 2,3 ~ PP; 1,4~ PP+2,0 % D_{kl} .

Nəticə

İQ spektroskopiya 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 və müəyyən olundu ki, mexaniki möhkəmlik, molekulyar çəki, deformasiya zamanı uzanma ilə optik sıxlıq arasında korrelyasiya var.

- [1] *M.A. Ramazanov, S.A. Abasov, A.A. Rasyulova* и др. Прочностные свойства нанокмпозитов на основе полипропилена и наногелев (глин) марки D_{K1} и D_{K2} . Fizika, XV cild, № 1, 2009, с.25-27.
- [2] *M.A. Ramazanov, P.L. Mamedova, A.A. Rasyulova, S.A. Abasov.* Влияние структуры и зарядового состояния на прочностные свойства композиции на основе пленок ПП+ D_{K1} и ПП+ D_{K2} Электронная обработка материалов, 2011, т. 47, № 6, с. 5-7.
- [3] *A.R. Sadygova, A.A. Hadiyeva, I.I. Abbasov, E.S. Safiev, Kh.O. Sadig, V.A. Alekperov.* Molecular processes in electric destruction of nanocomposite polyethylene+nanoclay after exposure to electric discharge and orientation. Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии, 2021, т.19, № 1, с.103-110.
- [4] *Y. Lenger Özcanlı, F. Boydag, V. Alekperov.* Comparison of optical properties and mechanical / electrical degradation of some low density polyethylene and polypropylene - based polymer blends. Applied Spectroscopy, 2007, v. 74, № 5, p. 677-683.
- [5] *Sh. Mamedov, V. Alekperov, Y. Lenger et al.* Comparison of spectroscopic and dynamical-mechanical characteristics of some polymer composites on polypropylene base. Polymer Composites, 1999, v. 20, № 2, p. 216-224.
- [6] *M. Ramazanov, A. Hadiyeva, V. Alekperov.* Influence of electric field (aging in electric field) on structure and properties of nanocomposite polypropylene-nanoclay. Journal of Ovonic Research, 2014, v. 10, № 4, p. 101-107.
- [7] *A.R.Sadiqova, A.Ə. Hadiyeva, P.B. Əsilbəyli, E.S. Səfiyev.* Elektrik sahəsinin təsiri ilə polietilen+nanogil nanokompozitlərdə baş verən molekulyar proseslər, AJP FİZİKA 2021 v. XXVII № 3, p.17-22.

А.А. Хадиева, Ш.Н. Алиева

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ С МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Исследование методом ИК-спектроскопии образцов ПП и с добавлением 2% наноглины показало, что увеличение концентрации двойных связей C=C, образующихся за счет радикала в молекуле, в зависимости от времени старения приводит к укорочению длины полимерных цепей и поэтому уменьшается молекулярная масса. Деструктивные процессы в ПП идут быстрее, однако в нанокмпозитах ПП с добавкой D_{K1} этот процесс протекает медленно.

A.A. Hadiyeva, Sh.N. Aliyeva

STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN POLYPROPYLENE-BASED NANOCOMPOSITES AFTER EXPOSURE TO AN ELECTRIC FIELD USING INFRARED SPECTROSCOPY

The study of samples PP and with the addition of 2% nanoclay using the IR spectroscopy method showed that an increase in the concentration of double bonds C=C, formed due to the radical in the molecule, depending on the aging time leads to a shortening of the length of the polymer chains and therefore a decrease in molecular weight. Destructive processes in PP are faster, but in PP nanocomposites with the addition of D_{K1} this process is going slowly.

Qəbul olunma tarixi: 11.12.2024