

## POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLƏRDƏ FAZALARARASI QARŞILIQLI TƏSİRİN DİFERENSİAL SKAN KALORİMETRİYA (DSK) VƏ TERMOQRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) METODLARI İLƏ TƏDQIQI

T.D. İBRAHİMOV, Z.A. DADAŞOV, G.X. HÜSEYNOVA,  
A.F. NURALİYEV, F.F. YƏHYAYEV

*Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutu*

*H.Cavid küçəsi 131. Bakı AZ 1143*

*Email: dadashov.zamir87@gmail.com*

İşdə polyar və qeyri-polyar polimer matrisli və müxtəlif strukturlu keramikalardan ibarət kompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsir diferensial skan kalorimetriya və termoqravimetrik analiz metodları ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mövcud modifikasiya üsullarından (temperatur, elektrik sahəsi və mexaniki gərginlik) ən effektivsi elektrik qaz boşalması plazmasının təsiri şəraitində modifikasiyasıdır. DSK ayrılarında müşahidə olunan maksimumlar yüksək elektrik sahəsinin, temperaturun və elektrik qaz boşalması plazmasının təsirindən polimer fazada və fazalararası sərhəddə strukturun dəyişməsi, fazalararası qarşılıqlı təsir, fazalararası qarşılıqlı təsir artdıqca kristallik dərəcəsi azalır, həmçinin makromolekullar özlərinin sərbəstliyini müəyyən qədər itirirlər, elektrotermopolyarlaşma prosesi pyezohissəciklərin təsiri şəraitində getdiyi üçün ümumiyyətlə kompozitin amorfluğu azalır.

**Açar sözlər:** polimer, kompozit, matris, şüşələşmə, entalpiya, entropiya, kütlə itkisi, plazma, xüsusi istilik tutumu.

**PACS:** 83.85; Hf, Np 83.80. T<sub>c</sub>

### GİRİŞ

Məlumdur ki, seqnetopyezokeramikalar perovskit quruluşa malikdir və kimyəvi tərkibi dəyişməklə fiziki xüsusiyyətləri dəyişir. Kimyəvi tərkibinə görə pyezokeramikalar adətən qurğuşun və barium (Ba) ikivalentli ionlarından, həmçinin titan (Ti) və sirkonium (Zr) dördvalentli ionlarının birləşməsindən ibarət mürəkkəb oksidlərdir. İlk materialların faiz nisbətini dəyişməklə və müxtəlif əlavələr qatmaqla müəyyən elektrofiziki, pyezoelektrik xassələrə malik pyezokeramik tərkib sintez etmək mümkündür. Seqnetopyezokeramikaların bu göstərilən üstünlükləri ilə yanaşı yüksək dərəcədə kövrəklik xassəsinə malik olması onlardan hazırlanmış nümunələrin deformasiyasının azalmasına səbəb olur. Bu baxımdan elastik xassələrə malik olan material almaq üçün pyezokeramik ovuntunu polimer matrisaya daxil edilərək kompozit nümunə alınmışdır. Son zamanlar polimer matrisli kompozitlərin sənaye, aerokosmik və elektronika sistemlərində geniş istifadə olunur [1, 2]. Həmçinin, göstərilən kompozitlər təmiz polimerlərlə müqayisədə daha yaxşı fiziki və mexaniki xassələrə malik olur. Bundan əlavə, polimer kompozitlərin emalında və tətbiq sahəsinin seçilməsində istilik xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi vacib faktordur. Bu məqsədlə, tədqiq olunan nümunələrin (YSPE+PKR1) Diferensial skan kalorimetriya (DSC) və termoqravimetriya (TG) analizi aparılaraq fazalararası sərhəddə baş verən proseslər və termodinamik parametrlər tədqiq olunmuşdur. Son dövrlər yaradılan yeni cihazlar maddədə istilik selinin dəyişmə sürətini (DSC) termoqravimetrik analizlə (TG) kütlənin dəyişməsi, parçalanma və ya korroziya haqqında məlumat verir [3, 4]. Bu metodlarla nümunələrin tədqiqi həmçinin faza çevrilməsini, istilik tutumunu, ərimə və kristallaşma hadisəsini, oksidləşmə stabilliyini və müxtəlif proseslərin kinetikasını dəqiq təyin etməyə imkan verir [5]. Metalların əridilməsi və keramikanın modelləşdirilməsindən sonra, ilk sintetik

polimerin sənaye miqyasında istehsalı insan cəmiyyətinin təkamülündə əlamətdar hadisə idi. O, vaxtdan bəri polimerlər daha sürətlə inkişaf edir. Yalnız polimerlərdən və matris kimi, polimerlər və seqnetopyezokeramikalardan ibarət materiallar olaraq kompozitlər daha çox istifadə olunur. Bildiyimiz kimi, kompozit materiallar öz strukturlarına görə ən azı iki komponentdən ibarətdir. Hazırda kompozitlər yüksək performansla malik materiallar sinifi kimi tanınır [6, 7]. Kompozitlərin istehsalı, tərkibi, həm də texnologiyası demək olar ki, sonsuzdur. Bu materiallar qabaqcıl texnologiyanın bütün sahələrində geniş istifadə olunur (aerokosmik, robotexnika, maşınqayırma və s.) [7, 8]. Bildiyimiz kimi, TGA- kütlə itkisinin temperatur və ya zaman funksiyası olaraq termik analiz üsuludur. TGA-dan istifadə edərək YSPE əsaslı kompozitlərdə keçid və ya deqradasiya prosesləri ilə bağlı kütlə dəyişikliyini ölçür [9,10]. Termoplastik polimerlər insanların gündəlik həyatında mübahisəsiz varlığa malikdir. Bundan əlavə, qeyd olunan polimer matrisli kompozitlərin daha çox diqqət yetirilmişdir. Polimer matrislərində təbii möhkəmləndirici liflərin istifadəsi həmin materialların yaxşı mexaniki və istilik xüsusiyyətlərinə malik olur. Son bir neçə 10 illikdə polimer matrisli kompozitlər sənaye və akademiya üçün, xüsusilə avtomobil, aerokosmik, elektronika sistemlərində tibbi məhsullar, kimya sənayesi və digər sahələr üçün maraqlı olmuşdur. Düzgün dizayn edildikdə, yeni birləşmiş material ilkin materialdan daha yaxşı xüsusiyyətlər nümayiş etdirir. Kompozit materialları müxtəlif yollarla təsnif etmək olar. Matris kimi, YSPE-nin istifadə olunduğu kompozitlər geniş istifadə olunur. Bu kompozitlər təmiz polimerlə müqayisədə daha yaxşı mexaniki və fiziki xassələrə malikdir.

### METODİKA

Tədqiqat obyektləri olaraq müxtəlif strukturlu seqnetopyezokeramikalar (PKR1, PKR8 və PKR26) və polimer matris kimi yüksək sıxlıqlı polietilen (YSPE),

polivinildenftorid (PVDF) seçilmişdir. Pyezoelektrik hissəciklərin diametri 63-100 mkm götürülmüşdür. Polimer matrisli kompozitlərin alınması üçün ovuntu şəklində olan polimer və seqnetopyezokeramikalar xüsusi qabda qarışdırılaraq, xüsusi forma verən qəlibdə paslanmayan presdə preslənmişdir.

Diferensial skan kalorimetriyası (DSK) NETZSCH DSC 204 F1 cihazında (Almaniya) arqon atmosferində aparılmışdır. Araşdırılan kompozit nümunəsi alminium yuvacıqda yerləşdirilir. Etalon nümunə kimi safir ( $Al_2O_3$ ) götürülmüş, qızma sürəti 10 K/dəq, təsirsiz qaz axınının sürəti 20 ml/dəq, nümunələrin çəkisi təxminən 40 mq seçilmişdir. Tədqiqatlar -100-600°C temperatur intervalında aparılmışdır.

İşdə DSK spektrində alınan nəticələrdən istifadə etməklə kompozitlərin termodinamik parametrləri aşağıdakı düsturların köməyiylə hesablanmışdır:

$$c_p = \frac{m_{standart}}{m_{saple}} \cdot \frac{DSC_{sample} - DSC_{bas}}{DSC_{standart} - DSC_{bas}} \cdot c_{p,standart} \quad (4)$$

Burada  $c_p$  və  $c_{p,standart}$  – nümunənin və etalonun T temperaturundakı xüsusi istilik tutumu,  $m_{standart}$  və  $m_{saple}$  – uyğun olaraq etalonun və nümunənin kütləsi,  $DSC_{standart}$  və  $DSC_{sample}$  – etalonun və nümunənin T temperaturuna uyğun DSC siqnalının qiymətidir.

Termoqrammetrik (TG) analiz metodu ilə araşdırılan nümunələr NETZSCH STA 449 F1 Yupiter cihazı ilə ölçülmüşdür. Tədqiqatlar 20-850°C temperatur intervalında  $Al_2O_3$  tiqellərində aparılmış, nümunənin qızma sürəti 1K/dəq götürülmüşdür. Ölçmələr sintetik hava mühitində (80% oksigen qazı, 20 % azot qazı və axın sürəti 35 ml/dəq) toz halında olan nümunələr üçün aparılmışdır. Termoqrammetrik (TQ) spektrindən istifadə edərək tədqiq olunan kompozitlərin kinetik parametri olan aktivləşmə enerjisini ( $E_a$ ) təyin etmək olar [125, s.723], [106, s.16]. Arrenius tənliyinə görə:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (5)$$

Burada k – dəyişmə sabiti, A – eksponensial faktor,  $E_a$  – aktivləşmə enerjisi, T – mütləq temperatur, R – universal qaz sabitidir.

Kissinger metoduna görə isə:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_p} \quad (6)$$

Burada  $T_p$  – maksimumun temperaturu,  $\beta$  – qızma sürətidir.

## EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏRİN ANALİZİ

İşdə termiki işləmənin polimerə təsirini öyrənmək üçün diferensial skan kalorimetriya (DSK) əyrilərindən istifadə edilmişdir. Bu məqsədlə şəkil 1- də ilkin YSPE üçün DSK əyriləri verilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, DSK əyrisi 124°C-də maksimuma malikdir. Əgər YSPE-ni bir tsikl qızma və soyutmaya məruz edərək DSK əyrisini alsaq, tam qrafikdə (yəni soyutma-qızma) yaranan yeni maksimum 111°C-yə uyğundur. Əgər

Entalpiyanın dəyişməsi:

$$\Delta H = S_{sahə} = \int_0^T c_p dT \quad (1)$$

Entropiyanın dəyişməsi:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{keçid}} = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (2)$$

Kristallıq dərəcəsi:

$$K = \frac{|\Delta H_{ərimə} + \Delta H_{soyuma}|}{\Delta H_{etalon}} \cdot 100\% \quad (3)$$

Nümunənin T temperaturundakı xüsusi istilik tutumu ( $c_p$ ):

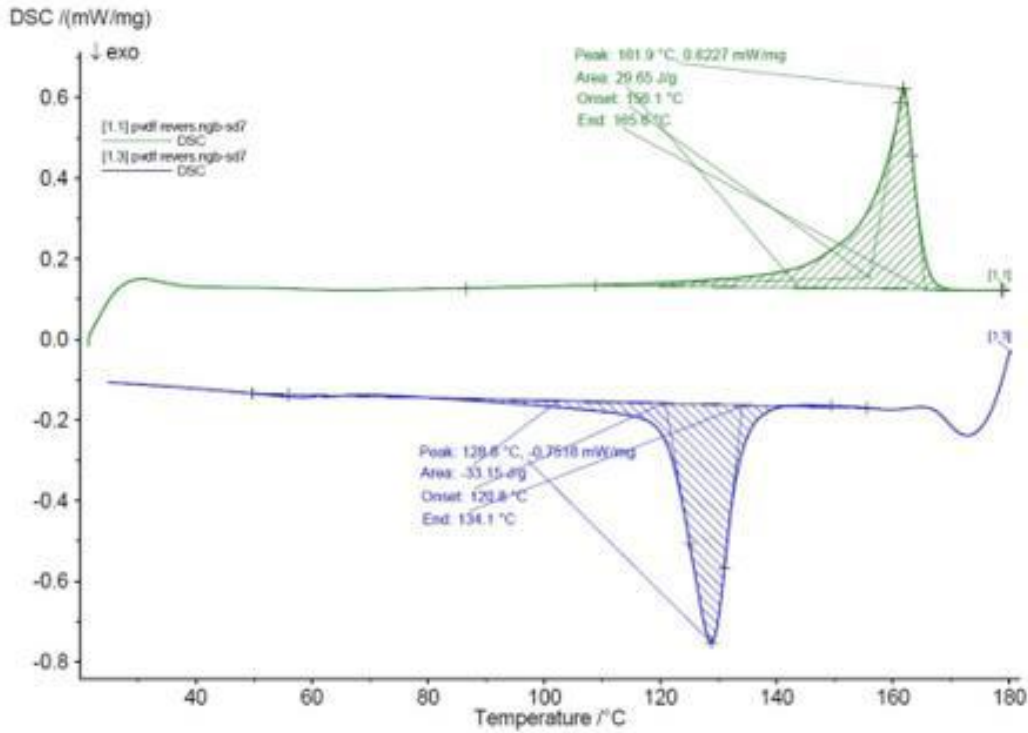
qeyri-polimer matrisinin əvəzinə müəyyən dipol momentinə malik polyar ftor tərkibli polimer polivinildenftorid (PVDF) götürsək, onda DSK əyrisində birinci maksimum 162°C-də, ikinci maksimum 129°C-də müşahidə olunur (şəkil 4, 3, 5b). İlk baxışdan alınan nəticə anomal xarakterlidir: Fikrimizcə, hər iki halda DSK əyrisində maksimumun temperaturunun fərqli olması termoişləmənin təsirindən polimerlərdə oksigenli destruksiya (parçalanma) prosesləri baş verir və bu hal PVDF-də YSPE-nə nəzərən daha yüksək temperaturlarda müşahidə olunur. Eyni zamanda DSK vasitəsilə polimerlərin praktikada tətbiqi üçün mühüm parametr olan şüşələşmə temperaturunu, ərimə temperaturunu, xüsusi istilik tutumunu ( $c_p$ ), entalpiya, entropiya ( $\Delta S$ ), kristallıq dərəcəsi (K) təyin etmək olar (cədvəl 4, 3, 1). Bildiyimiz kimi, kiçik molekullu birləşmələrdən fərqli olaraq polimerlər iki kristal və amorf faza hallarında ola bilərlər. Amorf polimerlərin isə üç fiziki halı mövcuddur: şüşəvari, yüksəkəlastiki və özlü axıcı.

Həmçinin, bu termoqramlar vasitəsilə təmiz polimerlər üçün şüşələşmə temperaturları təyin edilmişdir. Bildiyimiz kimi, şüşələşmə temperaturu hər bir materialın tətbiq sahəsini müəyyənləşdirir. İstifadə etdiyimiz təmiz polimerlərin şüşələşmə temperaturları YSPE (100°C) və PVDF (40°C) üçün ölçülmüşdür (cədvəl 1).

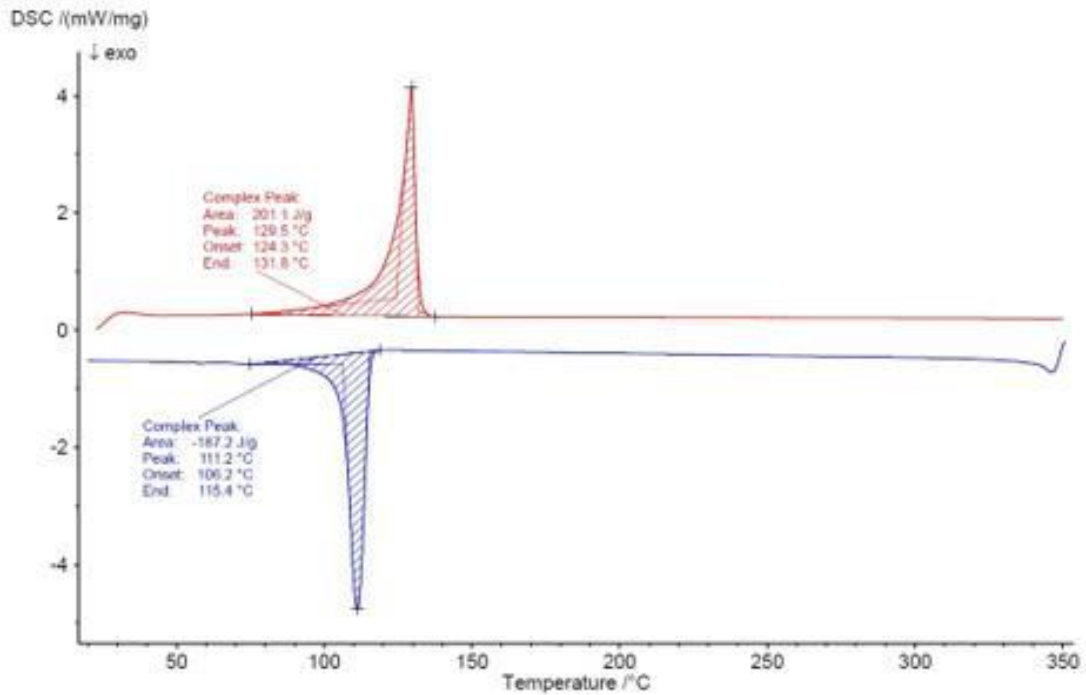
Bundan əlavə, diferensial skan kalorimetriya (DSK) vasitəsilə polimer matrisli seqnetopyezokeramika əsasında kompozitlərdə istiliyin təsirindən gedən struktur dəyişiklikləri öyrənilmişdir. Bu məqsədlə verilmiş müxtəlif strukturlu keramikalardan və polimerlərdən (YSPE, PVDF) ibarət kompozitlər üçün DSK termoqramları çəkilmiş və tədqiqatlar -100÷600°C temperatur intervalında aparılmışdır. Şəkil 2-də YSPE+PKR1 və PVDF+PKR1 kompozitlərinin DSK əyriləri verilmişdir. Göstərilən qrafiklərdə temperaturdan asılı olaraq YSPE+PKR1 və PVDF+PKR1 kompozitlərində gedən struktur dəyişikliklərinə uyğun maksimumlar (faza keçidləri) çox daqiq görünür. Qrafikdən görünür ki, YSPE+PKR1 (şəkil 2 a) kompoziti üçün 128°C temperaturda kiçik ekzotermik pik müşahidə olunur və bu da təxminən polimerin ərimə temperatu-

runa yaxındır. Fikrimizcə, bu ekzotermik pik temperaturun artması ilə YSPE+PKR1 kompozitində olan oksigen tərkibli funksional qrupların (CO, CO<sub>2</sub>) parçalanması ilə əlaqədardır. Temperaturun 480°C qiymətindən sonra pikin kəskin düşməsi və endotermik reaksiyanın baş verməsi müşahidə olunur. Endotermik pik 480,4°C temperaturda müşahidə olunur. Yəni, bu artıq polimer

ilə seqnetopyezokeramika hissəcikləri arasında əlaqələrini qırmaq üçün çox miqdarda istiliyin udulmasına ehtiyac vardır. Həmçinin, PVDF+PKR1 kompoziti üçün də ekzotermik pik (161,4°C), endotermik pik (470,2°C) müşahidə olunur (şəkil 2 b).



a)



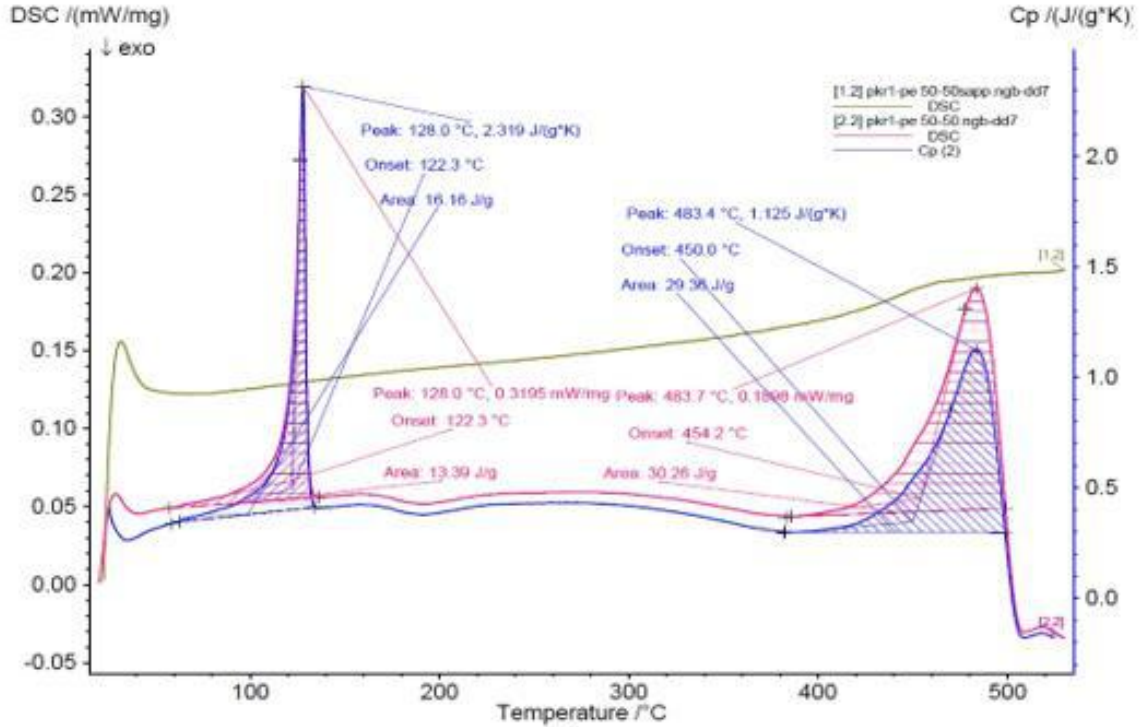
b)

Şəkil 1. a- təmiz PVDF; b- təmiz YSPE polimerlərinin DSK termoqramları

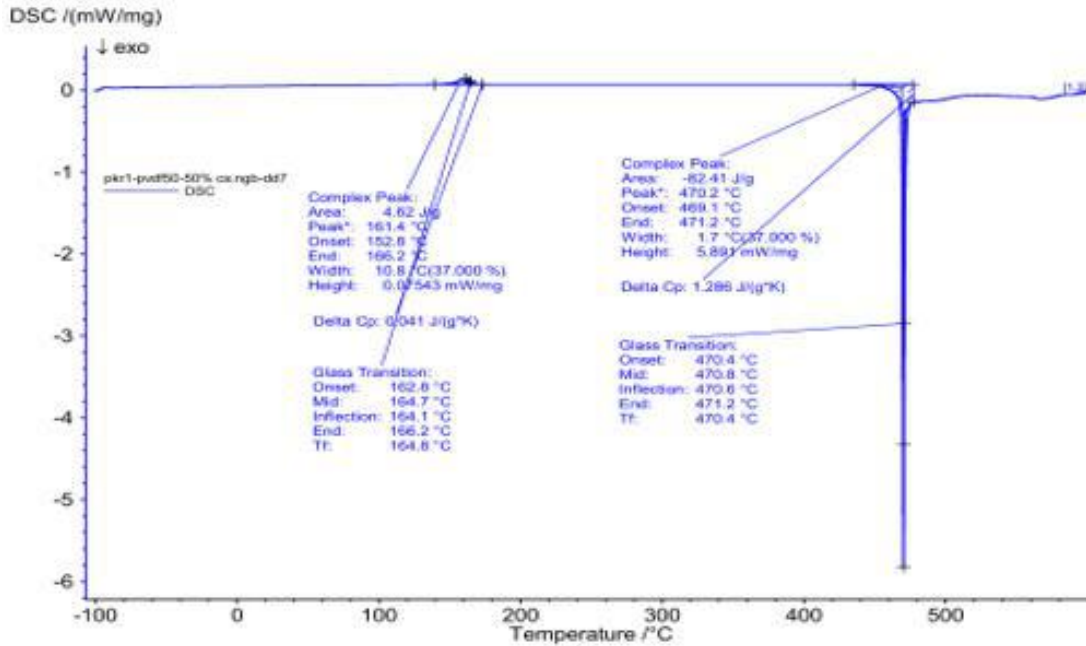
Cədvəl 1.

Təmiz polimerlərin DSK spektrində alınan nəticələri

Polimerlər	Şüşələnmə temperaturu ( $T_g$ ), °C	Ərimə temperaturu ( $T_m$ ), °C	Xüsusi istilik tutumu ( $c_p$ ), C/q·°C	Entalpiya a( $\Delta H$ ), C/q	Entropiya ( $\Delta S$ ), C/K	Kristal lıqdər əcəsi (K), %
YSPE	100	124-131	1,8-2,7	201	2,36	4,75
PVDF	40	156-165	0,96-1,4	105	0,65	3,33



a)



b)

Şəkil 2. a- YSPE+PKR1; b- PVDF+PKR1 kompozitlərinin DSK ayrılırları.

Alınan nəticələrə əsasən deyə bilərik ki, PVDF-də YSPE – nə nəzərən spektrlərin öyrənilməsi daha mühümdür, çünki PVDF polyardır, pyezokeramik

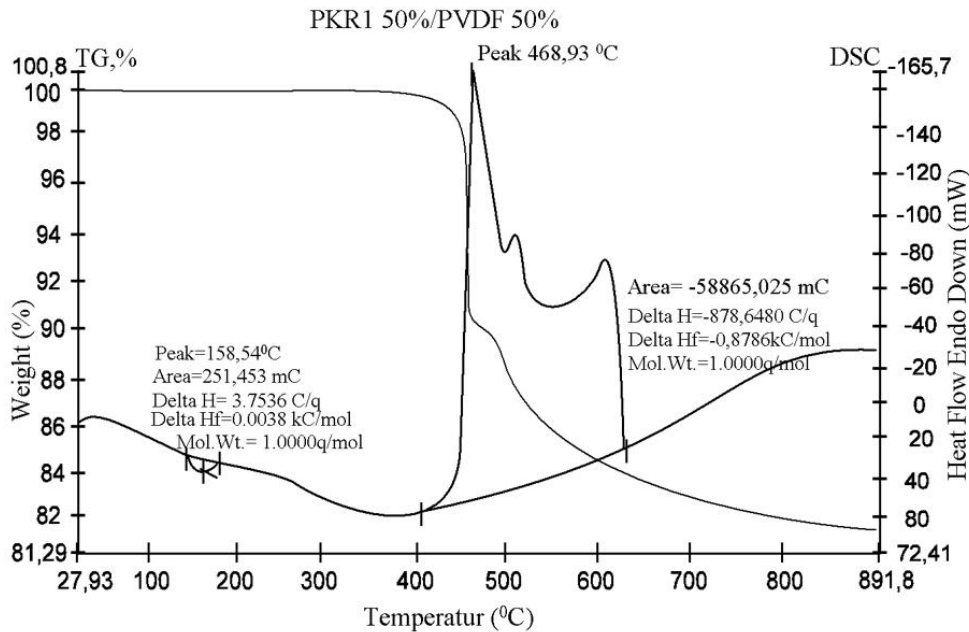
hissəciklər kristallaşma mərkəzləri rolunu oynaya bilər və son nəticədə polimer matrisada kristallik fazanın miqdarı artdığı üçün DSK ayrısında yaranan birinci

maksimumun formalaşma temperaturu yüksək temperatur istiqamətində sürüşə bilər. Bundan əlavə, polimer matrisinin həcmi payı artdıqca polimer matrisə ilə pyezokeramik fazanın kontakt səthi artacaqdır və struktur dəyişmələrin intensivliyi də yüksələcəkdir. DSK əyriələrində müşahidə olunan maksimumlar yüksək elektrik sahəsinin, temperaturun və elektrik qaz boşalması plazmasının təsirindən polimer fazada və fazalararası sərhəddə gedən proseslərlə əlaqədardır:

- strukturun dəyişməsi;
- fazalararası qarşılıqlı təsir;
- fazalararası qarşılıqlı təsir artdıqca kristallik dərəcəsi azalır, həmçinin makromolekullar özlərinin sərbəstliyini müəyyən qədər itirirlər;
- elektrotermopolyarlaşma prosesi pyezohissəciklərin təsiri şəraitində gətirdiyi üçün ümumiyyətlə kompozitin amorfluğu azalır.

Həmçinin, polimer matrisli kompozitlərdə fazalarası qarşılıqlı təsiri TQA (termoqramimetrik analiz) metodu ilə öyrənilmişdir. Belə ki, bu metod polimerlərin və onlar əsasında alınan müxtəlif strukturlu pyezokeramikalardan ibarət kompozitlərin istilik dayanıqlığını təyin edən bir metoddur. Bundan əlavə, bu metod istilik və oksidləşmə stabilliyi, yaşama müddəti, parçalanma, nəm və uçucu maddələr haqqında məlumat əldə etmək üçün faydalı bir vasitədir. Şəkil 3-də PVDF+PKR1 kompozitinin termoqram əyrisi verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, termoqram əyrisində müxtəlif temperaturlu (161 °C, 454 °C, 503 °C, 606 °C) piklər müşahidə olunur. Onu da qeyd

etmək lazımdır ki, 161 °C –yə uyğun olan kütlə itkisi baş verməyən enli, aydın olmayan endotermik effekt müşahidə olunur. Hesab edirik ki, bu mərhələdə nümunənin kristal quruluşu dəyişir, daha doğrusu temperaturun artması ilə kompozitin polimer fazanın makromolekulları öz sərbəstliyini itirir. Bu temperatur polimerin (PVDF) ərimə temperaturuna yaxın olduğundan polimeri təşkil edən makromolekullar arasında rabitə qırılır. Termoqram əyrisinin ikinci effekti 450 °C –dən 470 °C –yə qədər davam edir. Belə ki, 454 °C temperaturda kütlə itkisi 10% təşkil edir. Fikrimizcə, alınan nəticə termoişləmənin təsirindən polimerdə oksigenli destruksiya prosesləri baş verməsi ilə əlaqədardır. Daha sonra, 503 °C temperaturda çox kiçik ölçülü pik müşahidə olunur. Hesab edirik ki, həmin temperaturda üçüncü effekt üzvü maddələrin yanması nəticəsində baş verir və bu halda kütlə itkisi təxminən 2% təşkil edir. Nəhayət, termoqram əyrisində dördüncü pik 602 °C –dən 609°C–yə qədər temperatur intervalında formalaşır. Beləliklə, PVDF+PKR1 kompoziti üçün alınan nəticə göstərir ki, 450 °C temperatura qədər nümunə davamlıdır. Bundan yuxarı temperaturda isə kompozitdə tədricən destruksiya prosesləri baş verir ki, bu proses bir neçə mərhələdə başa çatır. Analoji təcrübə PVDF+PKR8 kompoziti üçün də aparılmışdır. Alınan nəticə TQ/DSK əyrisi vasitəsilə şəkil 3-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, PVDF+PKR8 kompoziti üçün də müxtəlif temperaturlarda (158°C, 448°C, 653°C) piklər müşahidə olunur.



Şəkil 3. PKR1+PVDF kompozitinin termoqramimetrik (TG) spektri.

## NƏTİCƏ

İlk dəfə yüksək polyarlığa malik polimer matrisli və müxtəlif strukturlu keramikalardan ibarət kompozitlərdə fazalararası qarşılıqlı təsir müasir metodlarla öy-

rənilmişdir. Həmçinin, polimer kompozitlərdə fazalararası sərhəddə injeksiya olunmuş elektrik yükdaşıyıcılarının konsentrasiyası ilə kompozitin pyezo- və piroəmsalları ( $d_{ij}$ ,  $\gamma_p$ ) arasında müənsiblik müəyyən edilmişdir.

- [1] *P. Noorunnisa Khanam, Mariam Al Ali Al Maadeed.* Processing and characterization of polyethylene-based composites. *Adv. Manuf.: Polym. Compos. Sci.*, 2015, 1, 63-79.
- [2] *N.M. Nurazzi, M.R.M. Asyraf, M.Rayung.* Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. *Polymers* 2021, 13, 2710.
- [3] *Beatriz Adriana Salazar-Cruz, María Yolanda Chávez-Cinco, Ana Beatriz Morales-Cepeda.* Evaluation of Thermal Properties of Composites Prepared from Pistachio Shell Particles Treated Chemically and Polypropylene. *Molecules* 2022, 27, 426. pp1-12.
- [4] *Carmen Albano, Gema González, Jordana Palacios, Arquímedes Karam.* Characterization of Poly-lactide/hydroxyapatite composite: chemical, thermal and thermomechanical PROPERTIES. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, Vol. 28, № 3, pp. 97-108, 2013.
- [5] *Luciano Pisanu, Josiane Barbosa, Ricardo Souza and Marcio Nascimento.* Evaluating the influence of coupling agents in the structural properties of polypropylene coconut fiber composites. *Mater. Res. Express* 6 (2019) 11532.
- [6] *César Leyva-Porras, Pedro Cruz-Alcantar, Vicente Espinosa-Solis.* Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. *Polymers* 2019, 12, 5.
- [7] *Raluca Maria Florea, Ioan Carcea.* Polymer matrix composites – routes and properties. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies* ISSN 2067–3604, Vol. IV, No. 1 / 20
- [8] *X.J. Fan, S.W.R. Lee, Q. Han.* Experimental investigations and model study of moisture behaviors in polymeric materials. / *Microelectronics Reliability* 49 (2009) 861–871
- [9] *Carola Esposito Corcione and Mariaenrica Frigione.* Characterization of Nanocomposites by Thermal Analysis. *Materials* 2012, 5, 2960-2980.
- [10] *Hassan Omar, Glen J. Smales, Sven Hennin.* Calorimetric and Dielectric Investigations of Epoxy-Based Nanocomposites with Halloysite Nanotubes as Nanofillers. *Polymers* 2021, 13.