

DİSPERS-DOLDURULMUŞ PVDF+Fe NANOKOMPOZİTLƏRİNİN TERMOFİZİKİ XASSƏLƏRİ

C.R. SULTANOVA

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

Azadlıq 20, Bakı şəhəri, Nəsimi, AZ 1010

e-mail: ceyranrehmetova@mail.ru

Tədqiqat olunan məqalədə PVDF+Fe əsaslı polimer nanokompozit nümunələrin nanodoldurucunun həcmi miqdarından asılı olaraq termik stabilliyi təhlil edilmişdir. Məhlulda qarışdırma metodu ilə alınmış polimer nanokompozitlər nazik təbəqələr formasına salınmışdır. Daha sonra onların termofiziki xassələri Termogravimetrik analiz və Diferensial skanedici kalorimetriya metodları ilə tədqiq olunaraq baş verən keyfiyyət və kəmiyyət dəyişiklikləri termogramlarda öz əksini tapmışdır. Kristallaşma dərəcəsi, erimə entalpiyası və digər xarakteristikalar təyin olunaraq Fe nanohissəciklərinin polivinildenflüorid polimerinin termodavamlığına əhəmiyyətli təsiri müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: polivinildenflüorid, Fe nanohissəcikləri, polimer nanokompozitlər, nanodoldurucu, DSC analizi, TGA analizi.

DOI:10.70784/azip.2.2024319

1. Giriş.

Polimerlərin termiki xassələrinin, destruksiyasının tədqiqi elmi nöqtəyi-nəzərdən çox vacib əhəmiyyət kəsb edir. Bu xassələr təkcə yüksək temperaturun təsirinə məruz qaldıqda polimerin özünü necə aparmasını müəyyən etməklə deyil, həm də mövcud ən uyğun materialın seçilməsinə, hətta bəzən strukturun müəyyən olunması ilə verilmiş xassəli yeni materialların sintezinə tökan verir. Təbii və sintetik polimerlər elm, texnika və sənayenin yüksək temperaturda işləyən sahələrində çox geniş tətbiq olunur. Bu materiallar, onların emalı, presləmə, ekstruziya, tökmə və s. zamanı temperaturun təsirinə tez-tez məruz qalırlar. Bu baxımdan polimerə istiliyin təsiri zamanı baş verən fiziki-kimyəvi dəyişikliklərin keyfiyyət və kəmiyyətə analizi önəmlidir [1,2,3].

Qeyri-üzvi nanohissəciklərin polimer matrisaya daxil edilməsi onların termostabilliyinə müsbət təsir göstərə bilər. Lakin, nanokompozitlərdə qeyri-üzvi nanoəlavələrlə polimer matrisa arasında oxşar xüsusiyyətlər azdır. Nanohissəciklər həcmə nisbətən böyük səth ilə səciyyələnilir, buna görə də molekullararası qarşılıqlı təsirlər (elektrostatik, maqnit və s.) mikron ölçüdə hissəciklərə nisbətən daha güclü olur. Bu isə öz növbəsində, nanohissəciklərin aqreqasiyasına gətirib çıxara bilər və göründüyü kimi nanodoldurucunun polimer matrisada dispersiyası olduqca mürəkkəb xarakter daşıyır. Bu baxımdan metal nanoəlavələrin kompozitin termiki xassələrinə müsbət təsiri müəyyən mənada məhduddur. Polimerin termik stabilliyi əsasən onun kimyəvi quruluşundan kristallaşma dərəcəsi və molekulyar çəkisindən asılıdır. Məsələn məlumdur ki, polimer əsas zəncirindəki aromatik quruluşlar və tikilmə prosesləri onun termostabilliyini artırır, ikiqat rabitə və ya oksigen tərkibli quruluşlar isə onu yüksək temperaturlara qarşı daha davamlı edir. Polimerin termik stabilliyi onun istilik təsirinə qarşı dayanıqlığı və verilmiş temperaturda möhkəmlik, elastiklik, zərbəyə davamlıq və s. kimi vacib xassələrini saxlama qabiliyyətinə deyilir [4, 5]. Polimerin termik stabilliyi adətən termogravimetrik analiz-TGA analizi ilə təyin edilir. Bu zaman nümunənin kütlə itkisi temperatur funksiyası olaraq izlənilir və bəzi xarakterik $T_x\%$ (burada x kütlə itkisi olub $x=1\%, 3\%, 5\%, 50\%$ və s.) temperaturlar termogravimetrik profilə uyğun olaraq müəyyən edilir [6].

2. Təcrübi hissə

Tədqiqat obyektini olaraq polimer matrisa qismində polivinildenflüorid polimeri (M~530000, Sigma Aldrich), üzvi həlledici- dimetilformamid (kimyəvi təmizliyi 98% PLC) və

dispers nanodoldurucu olaraq Fe nanohissəcikləri götürülmüşdür (arqon atmosferində elektrik partlayışı üsulu ilə alınmış, inert mühitdə qablaşdırılmış, ölçüləri 20-100 nm təşkil edir).

2.1. PVDF+Fe nanokompozitlərinin alınması

PVDF+Fe əsaslı nanokompozit materialının alınması aşağıdakı ardıcılıqla aparılmışdır: polivinildenflüorid tozları üzvi həlledicisi olan dimetilformamid (DMF) otaq temperaturunda həll edilmişdir. Həll olunmuş polimer sisteminə hissəciklərinin ölçüləri 20-100 nm olan Fe nanohissəcikləri əlavə edilmiş və 30-40° C temperaturda 2 saat ərzində maqnit qarışdırıcıda intensiv şəkildə qarışdırılmışdır. Alınmış polimer və nanohissəcik məhlulu 1 sutka ərzində dimetilformamid buxarlandırıldıqdan sonra, nanokompozit külçələr əldə edilmişdir. Həlledicini polimer matrisin həcmindən tam buxarlandırmaq məqsədi ilə nanokompozitlər vakuum sobasında 24 saat ərzində qurudulmuşdur. Əldə edilən nanokompozit külçələrdən polivinildenflüorid polimerinin erimə temperaturunda 10 MPa təzyiq altında müxtəlif qalınlıqlı nanokompozit təbəqələri alınmışdır.

2.2. Tədqiqat metodları

Termogravimetrik analiz (TGA)

Polimer nanokompozitlərin termogravimetrik analizi Seiko Exstar 6000 TG/DTA 6300 markalı cihazda aparılmışdır. Ölçmələr nümunələrin azot mühitində 25°C-dən 600°C-ə temperatura qədər qızdırılmaqla yerinə yetirilmişdir. Termogravimetrik analiz xüsusi termotərəzilərdən – nümunəni qızdırmaq üçün soba, təzyiq və temperatur nizamlayıcısı, tərəzi, kütlə və temperatur sensorlarından ibarət qurğudur. Ölçmə zamanı qarışıqların termiki xarakteristikaları materialın xarakteristikalarından fərqləndiyindən termogramda qarışıqların xassələrindən meydana çıxan kəmiyyət və keyfiyyət dəyişiklikləri meydana çıxır.

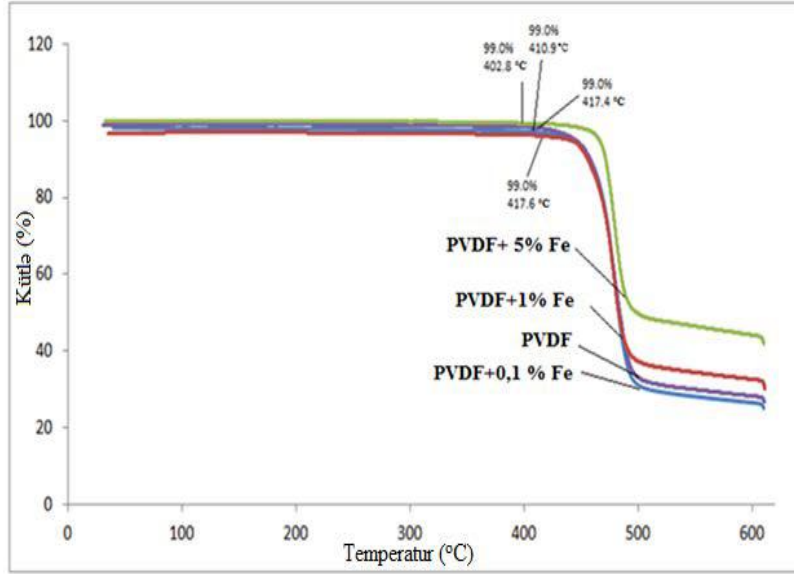
Diferensial skanedici kalorimetriya (DSC)

Nanokompozit təbəqələrin diferensial kalorimetrik analizi DSC 6100 (Seiko Instruments Japan) kalorimetridə aparılmışdır. DSC analizi zamanı faza keçidləri temperaturlarının ölçülməsi prinsipi "istilik seli-temperatur" əyrisinin monotonluqdan kənar çıxma nöqtəsinin təyini ilə müəyyən olunur. Bu nöqtə əyrinin aşağı temperaturda hissəsinin pikinin baza xəttinə ekstropolyasiyası ilə təyin olunur.

3. Nəticələr və müzakirəsi

PVDF+Fe əsaslı nanokompozitlərinə nanohissəciklərin həcmi miqdarının onların termiki xassələrinə təsirinin tədqiqi məqsədilə onların termoqravimetrik metodla analizi yerinə yetirilmişdir. Termoqravimetrik metod nümunələrin termodavamlılıq xüsusiyyətini qiymətləndirmək üçün tətbiq olunur. TQA ayrılırları kütlə itkilərinin temperaturdan asılılığını əks etdirir. Şəkil 1-də PVDF+Fe polimer nanokompozitlərinin TGA ayrılırları verilmişdir. TGA ayrılırlarından görüldüyü kimi, PVDF-in *m* kütləsi üçün termooksidləşdirici parçalanmanın başlanğıcı 417,42°C dərəcə təşkil edir. 0,1% həcmi miqdarında Fe nanohissəciklərin PVDF matrisinə daxil

edilməsi ilə parçalanma başlanğıc temperaturu 410,92°C-yə qədər azalır. Dəmir nanohissəciklərinin həcmi miqdarının artması ilə başlanğıc parçalanma temperaturu daha aşağı temperaturlara doğru sürüşməyə başlayır. Belə ki, Fe nanohissəciklərinin 1% və 5% həcmi miqdarında nanokompozitlərin başlanğıc parçalanma temperaturları uyğun olaraq 409,63°C və 402,80°C müəyyən olunmuşdur. Buradan belə qənaətə gəlmək olar ki, Fe nanohissəciklərin polivinildenflüorid matrisinə daxil edilməsi PVDF əsaslı nanokompozitlərin termostabilliyinin azalmasına gətirib çıxarır və polimer strukturunun dağılma prosesinin sürətlənməsinə səbəb olur.



Şəkil 1. PVDF+Fe nanokompozitlərinin TGA ayrılırları.

Bundan başqa işdə PVDF+Fe əsaslı polimer nanokompozitlərinin digər termik analizi-DSK analizi aparılaraq termoqramları alınmış, kristallaşma dərəcəsi (1) ifadəsinə uyğun olaraq hesablanmışdır (polivinildenflüorid polimeri üçün ΔH_0 -in qiyməti 105 C/q götürülmüşdür). PVDF + Fe nanokompozitlərinin kristallaşma dərəcəsi quruluşundakı kristallik hissənin payından asılı olan ərimə entalpiyasından istifadə olunaraq (1) düsturu ilə hesablanmışdır:

$$\text{Kristalliklik} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100\%$$

Burada, ΔH – nümunənin ərimə entalpiyasıdır. ΔH_0 – cədvəl qiyməti olub 100%-lik kristallik quruluşlu polimerin ərimə entalpiyasıdır.

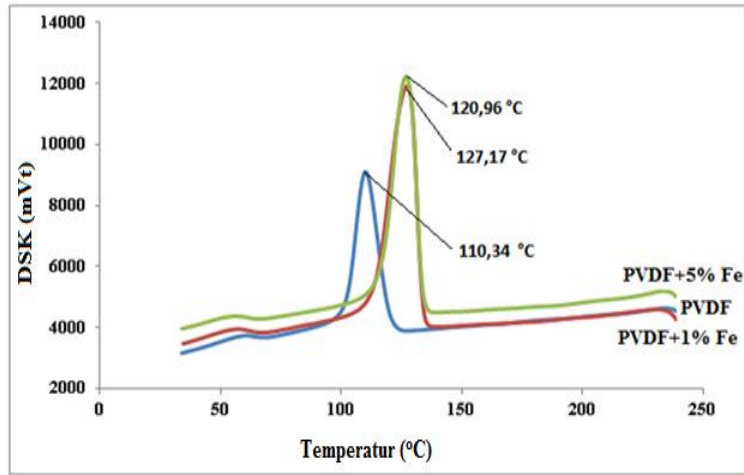
Diferensial Skanedic Kalorimetriya metodu ilə aparılmış tədqiqatın nəticəsi olaraq termoqramlar şəkil 2 və şəkil 3-də verilmişdir.

Şəkil 2-də PVDF və PVDF+Fe nanokompozitlərinin kristallaşma temperaturları əks olunmuşdur. DSK spektrlərindən görüldüyü kimi, saf PVDF polimeri üçün kristallaşma temperaturu 110,34°C təşkil edir. Fe nanohissəciklərinin PVDF matrisinə daxil edilməsi ilə kristallaşma temperaturu artaraq PVDF+1% Fe nanokompoziti üçün 120,96°C, PVDF+5% Fe nanokompoziti üçün isə 127,17°C olunmuşdur. Nanodoldurucunun daxil edilməsi ilə kristallaşma pikinin sağa doğru sürüşməsi onun kristallaşma özəyi rolunu oynayaraq strukturun kristallaşma qabiliyyətinin və nəticədə termik olaraq davamlılığını təmin etməsi ilə əlaqədardır [7, 8]. Həmçinin, PVDF və PVDF+Fe nanokompozitlərinin Fe konsentrasiyasından asılı olaraq temperatura görə ərimə pikləri şəkil 3-də təqdim olunmuşdur.

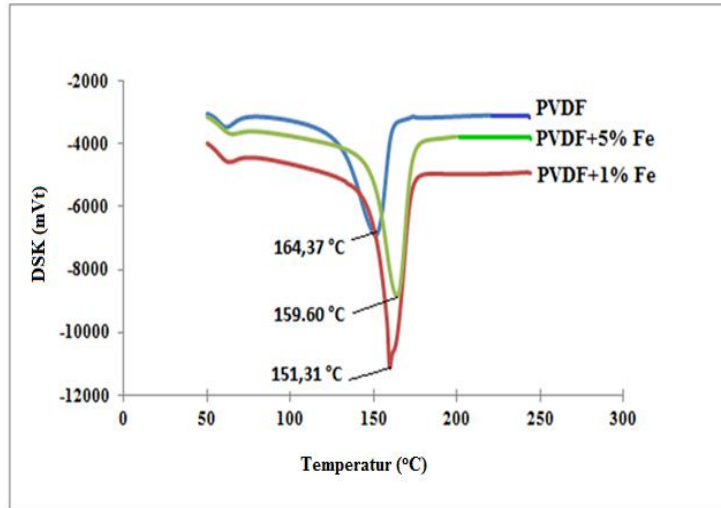
Cədvəl 1.

Fe nanohissəciklərinin PVDF polimerinin termodavamlılığına təsir göstəriciləri

Nümunə	PVDF	PVDF+0,1% Fe	PVDF+1% Fe	PVDF+5% Fe
Başlanğıc destruksiyası temperaturu, °C	417,42	410,92	409,63	402,80
Yarım (kütlə itkisinin) destruksiya temperaturu, °C	482,68	481,64	484,21	409,61
Son destruksiya temperaturu, °C	507,99	499,92	499,92	609,32



Şəkil 2. PVDF və PVDF+Fe nanokompozitlərinin DSC spektrlərindən müəyyən olunmuş kristallaşma temperaturları: PVDF; PVDF+1% Fe; PVDF+5% Fe.



Şəkil 3. PVDF və PVDF+Fe nanokompozitlərinin DSC spektrlərindən müəyyən olunmuş ərimə temperaturları: PVDF; PVDF+1% Fe; PVDF+5% Fe.

Cədvəl 2.

Saf PVDF və PVDF+Fe nanokompozitlərinin DSK analizindən alınan nəticələr

Nümunə	Ərimə temperaturu (°C)	Kristallaşma temperaturu (°C)	Ərimə entalpiyası, mC/mq	Kristallaşma dərəcəsi (%)
PVDF (saf)	164,37	110,34	91,9	38,57
PVDF+1% Fe	151,31	127,17	88,3	44,28
PVDF+5% Fe	159,60	120,96	99	41,61

Ərimə spektrlərinin analizindən göründüyü kimi, Fe nanohissəciklərinin polivinildenflüorid matrisinə daxil edilməsi ilə ərimə temperaturunda azalma müşahidə olunur. PVDF+Fe nanokompozitlərinin DSK analizindən alınmış təcrübi nəticələr, həmçinin bu nəticələr əsasında təyin olunmuş parametrlər-kristallaşma dərəcəsi, ərimə entalpiyası və s. cədvəl 2.-də verilmişdir.

NƏTİCƏ

PVDF+Fe nanokompozitlərinin termoqravimetrik analizi zamanı Fe nanohissəciklərinin həcmi miqdarının artması

ilə başlanğıc parçalanma temperaturunun daha aşağı temperaturalara doğru sürüşməsi müəyyən olunmuşdur. Polymer nanokompozitlərinin termostabilliyinin diferensial skanedici kalorimetrik üsulla tədqiqi nəticəsində nanodoldurucunun daxil edilməsi ilə kristallaşma temperaturunun artması onun kristallaşma özəyi rolunu oynayaraq strukturun kristallaşma qabiliyyətinin və nəticədə termik olaraq davamlığını təmin etməsi ilə əlaqələndirilmişdir. Həmçinin, PVDF və PVDF+Fe nanokompozitlərinin Fe həcmi miqdarından asılı olaraq temperatura görə ərimə pikləri təqdim olunmuş və bu nanohissəciklərinin polivinildenflüorid matrisinə daxil edilməsi ilə ərimə temperaturunda azalma müşahidə olunmuşdur.

- [1] *B.M. Khairul/* Effects of UV Light on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced PPS Thermoplastic Composites / *Khairul B. M., Ibrahim A., Abdulaziz A [et al. POLYCHAR 23 – World Forum on Advanced Materials, Lincoln: , July 2016. Volume 365, Issue1., p. 157-168.*
- [2] *N.S. Kommareddi, M. Tata, V.T. John et al.* Synthesis of superparamagnetic polymer-ferrite composites using surfactant microstructures. *Chemistry of Materials* , 1996. 8(3), p. 801-809.
- [3] *S. Manne, I.A.Aksay.* Thin film sand nanolaminates incorporating organic /inorganic interfaces // *Current Opinion in Solid State & Materials Science* , 1997. 2, p. 358-364.
- [4] *Л.Х. Кучменова.* Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Нальчик, 2014, 23 с.
- [5] *V. Khrenov, F. Schwager, M. Klapper et al.* Compatibilization of inorganic particles for polymeric nanocomposites. Optimization of the size and the compatibility of ZnO particles. *Polym Bull*, 2007, 58 (5), p. 799-807.
- [6] *K. Klaudia, P. Kinga.* Thermal Decomposition of Polymer Nanocomposites With Functionalized Nanoparticles. *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, 2019, p. 405–435. doi:10.1016/b978-0-12-814064-2.00013-5.
- [7] *A.J. Lovinger.* Annealing of poly (vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase. *Macromolecules*, 1982, 15, p. 40–44.
- [8] *M.L. Saladino, T.E Motaung, A.S. Luyt et al.* The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA. *Polymer degradation and stability*, 2012. 97 (3), p. 452-459.

J.R. Sultanova

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF PVDF+FE DISPERSED NANOCOMPOSITES

The objective of the presented paper is to analyse the thermal stability of PVDF+Fe-based polymer nanocomposite samples in relation to the amount of nanofiller volume. Polymer nanocomposites obtained by solution mixing were moulded into thin layers. Subsequent to this, their thermophysical properties were studied by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, with the qualitative and quantitative changes occurring in them reflected in thermograms. This included the degree of crystallisation, enthalpy of melting, and so forth. Through characterisation, it was established that there was a significant effect of Fe nanoparticles on the thermostability of polyvinylidene fluoride polymer.

Дж.Р. Султанова

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПВДФ+Fe

В представленной статье проанализирована термостабильность образцов полимерного нанокompозита на основе ПВДФ+Fe в зависимости от количества объема нанонаполнителя. Полимерные нанокompозиты, полученные методом растворного смешения, формовали в тонкие слои. В дальнейшем их теплофизические свойства изучались методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а происходящие в них качественные и количественные изменения отражались на термограммах. Степень кристаллизации, энтальпия плавления и т. д. Путем определения характеристик установлено существенное влияние наночастиц Fe на термостабильность поливинилиденфторидного полимера.

Qəbul olunma tarixi: 05.09.2024