

PVDF+PKR12 KOMPOZİTİN İSTİLİK VƏ KİNETİK PARAMETRLƏRİNİN TƏYİN EDİLMƏSİ

B.M. İZZƏTOV, B.H. XUDAYAROV, F.F. YƏHYAYEV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,

Bakı, AZ-1143, H. Cavid küç., 131, Azərbaycan

bayramh@mail.ru

PVDF+PKR12 kompozitində istilik selinin dəyişməsi və xüsusi istilik tutumu (-100÷600)°C temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Bütün nümunələrdə təxminən (158-160)°C temperaturda endotermik pik, (430-495)°C temperatur aralığında isə ekzotermik piklər müşahidə edilmişdir. Termoqram əyrisinin xarakterik nöqtələrinə əsasən məlum düsturlar vasitəsilə nümunələrin xüsusi istilik tutumu, entalpiyanın və entropiyanın dəyişməsi, həmçinin kristallıq dərəcəsi hesablanmışdır.

Açar sözlər: differensial skan kalorimetriya, istilik tutumu, polimer, pyezofaza, entalpiya, entropiya, keramika, termoqram.

PACS: 77.55.+f, 77.84._s, 77.84.Dy, 77.84.LF, 81.07.Pr. 82.35.Np

GİRİŞ

Pyezokeramika-polikristallik quruluşa malik olub pyezoelektrik və seqnetoelektrik xassələr daşıyan süni alınan materialdır. Pyezokeramik materiallar metalların oksidlərindən sintez olunur. Adından görüldüyü kimi, pyezokeramik materiallar pyezoelektrik effekt adlanan xassəyə malikdirlər [1-2]. Monokristallik pyezoelektriklərlə müqayisədə pyezokeramika texnoloji baxımdan daha ucuz başa gəlir, həm də qabarıq şəkildə pyezoelektrik və dielektrik xassələrə malikdir. Pyezokeramikadan istənilən formada – lövhə, disk, silindr, boru, sfera və s. şəkilli – məmulatlar hazırlamaq olur, halbuki bunları monokristallar əsasında hazırlamaq ya olduqca çətin olur, ya da heç mümkün olmur. Təcil və təzyiqliq sensorların (vericilərin), həmçinin zərbə dalğalarının pyezoqeydedicilərinin, pyezorezonans filtrlərinin, ləngitmə xətlərinin hazırlanmasında pyezokeramikadan geniş istifadə olunur [3]. Pyezokeramika rütubət, mexaniki yüklənmənin və atmosferin təsirinə qarşı çox davamlıdır. Fiziki xassələrinə görə pyezokeramika kimyəvi birləşmədən, yaxud kristalit dənəciklərin bərk məhlulundan ibarət polikristallik seqnetoelektrikdir. Kristallitlərin ölçüləri, adətən 2-dən 100 mkm-ə qədər olur. Hər bir kristalit özlüyündə seqnetoelektrik kristaldır. Pyezokeramika kristallik seqnetoelektriklərinə xas olan bütün xassələrə malik olur. Kimyəvi tərkibinə görə pyezokeramika, adətən özündə qurğuşun və bariumun ikivalentli ionlarını, həmçinin titan və sirkoniumun dördvalentli ionlarını birləşdirən mürəkkəb oksiddir [4]. İlk materialların faiz nisbətini dəyişməklə və müxtəlif əlavələr qatmaqla müəyyən elektrofiziki və pyezoelektrik xassələri daşıyan pyezokeramik tərkib sintez etmək mümkündür. Bütün saydığımız üstünlüklərlə yanaşı, hər bir klassik keramikaya xas olan yüksək dərəcədə kövrəklik xassəsi pyezokeramikaya da aiddir. Bir çox hallarda onlardan hazırlanmış detallar, yaranmış deformasiyalara qarşı davamsız olur və iş prosesində sıradan çıxırlar. Bu baxımdan, elastik xassələrə malik və pyezokeramikaya məxsus xassələri özündə birləşdirən material əldə etmək məqsədi ilə pyezokeramik ovuntunu polimer matrisaya daxil edib kompozit material əldə etmişik [5-6].

Apardığımız eksperimental işdə qarşıya qoyduğumuz məqsəd bundan ibarətdir: termik analiz (DSK- differensial skan kalorimetr üsulu ilə) aparmaqla kompozit materialda struktur və aqreqat hallarının dəyişmələrini (I və II növ faza çevrilmələrini) aşkar etmək, termoqram əyrisində (differensiallaşmış istilik selinin temperaturdan asılılığı) bu çevrilmələrə uyğun anomaliyalarda C_p – istilik tutumunu və ΔH – entalpiya dəyişmələrini təyin etməkə materialın termodinamik funksiyalarını və kinetik parametrlərini (ΔS – entropiyanın dəyişməsi, kristallıq dərəcəsi və s.) təyin etmək.

NÜMUNƏNİN ALINMASI VƏ TERMİK ANALİZİN APARILMASI

Kompozit nümunə isti preslənmə yolu ilə əldə edilir. Bu məqsədlə, ovuntu halında olan polimer maddə ovuntu halında olan pyezokeramik maddə ilə 40 dəqiqə ərzində diqqətlə qarışdırılır. Alınan qarışıq ovuntu, nümunəyə forma verən qələbə doldurulur və presə yerləşdirilir. Müvafiq temperaturu (200-210)°C seçməklə isti preslənmə yolu ilə 14,7 MPa təzyiqliq altında qarışıq ovuntu preslənir. Presdən çıxarılan isti nümunə soyuq suya salınaraq dərhal soyudulur və nümunənin alınması başa çatır [7].

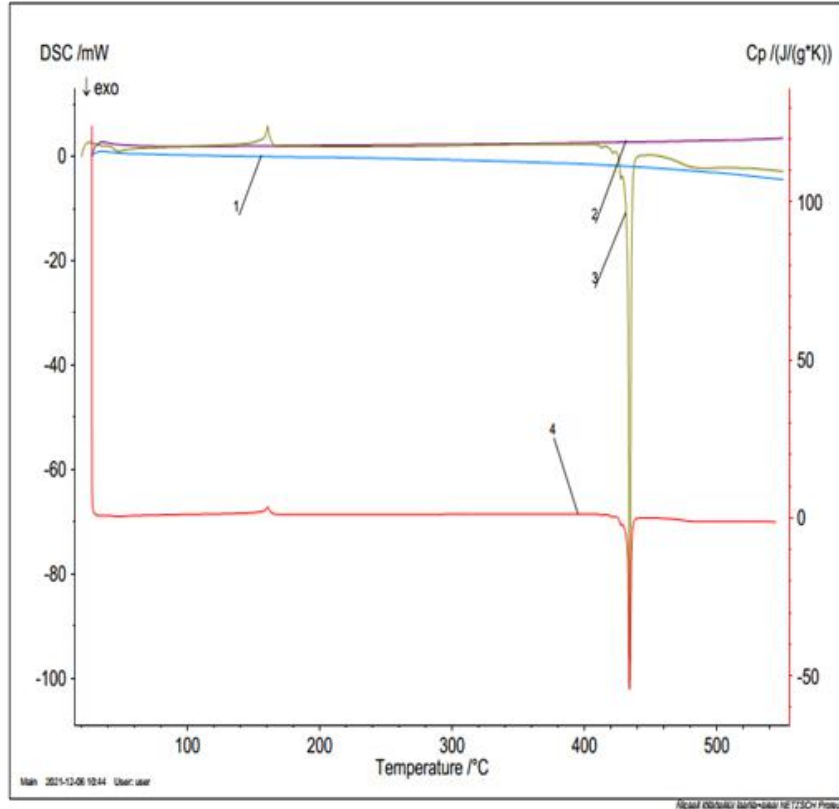
Nümunənin termik analizi NETZSCH DSC 204 F1 markalı (Almaniya) differensial skan kalorimetri cihazında təsirsiz qaz mühitində (arqon) aparılır. Mühafizə qazı olaraq, azotdan istifadə olunur. Kütləsi 40 mq olan kompozit nümunə alüminium yuvacığa yerləşdirilir. Eyni ilə bunun kimi digər yuvacığa etalon nümunə olaraq sapfir yerləşdirilir və tamamilə identik şəraitdə hər iki yuvacıq 10K/dəq sürəti ilə qızdırılır. Təsirsiz qaz axınının sürəti 20 ml/dəq seçilir və tədqiqatlar işin məqsədinə uyğun olaraq (-10÷600)°C temperatur intervalında aparılır [8].

EKSPERİMENTAL NƏTİCƏLƏRİN ANALİZİ

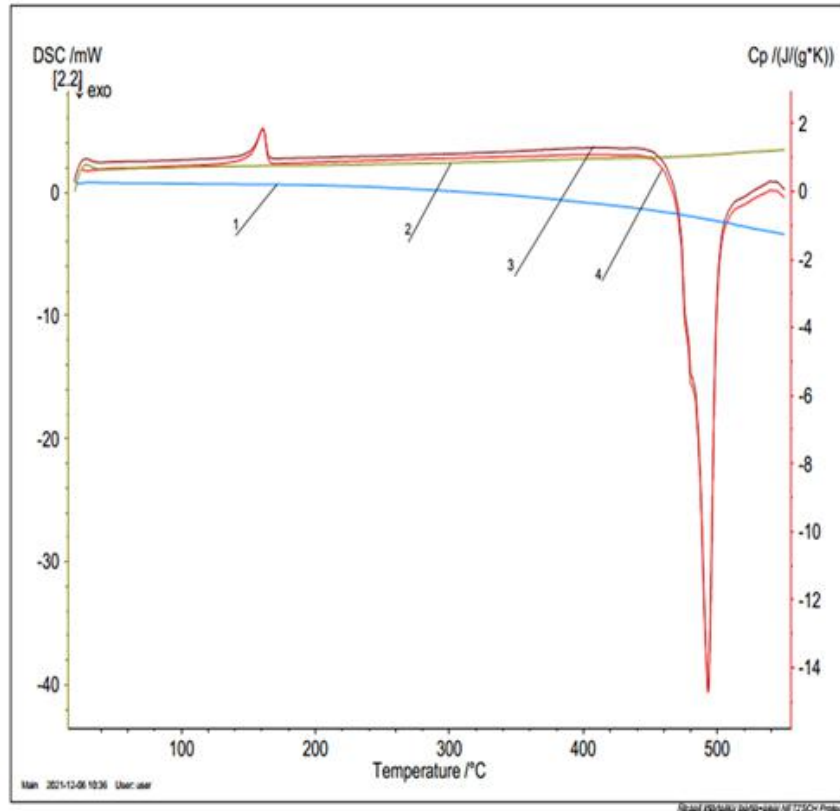
Eyni doldurucu keramika müxtəlif polimer matrisalara əlavə olunmaqla kompozit nümunələr alınmışdır. İlk olaraq müxtəlif həcmi paylarda götürülmüş PVDF+PKR12 (polivinildenftorid+pyezokeramika) kompozit nümunəsi ilə DSK (differensial skanedici ka-

lorimetriya) qurğusunda aparılan eksperimentlərin nəticələri üzərində dayanaq. Şəkil 1-də PVDF+PKR12

kompozitində komponentlərin (80-20)% həcmi paylarına uyğun nümunə üçün DSK termoqramı verilmişdir.



Şəkil 1. PVDF+PKR12 (80-20 %) kompozitinin DSK əyrisi: 1-boş alüminium yuvacıqlar üçün DSK termoqramı; 2-etalon nümunə (safır) üçün DSK termoqramı; 3- kompozit nümunənin DSK termoqramı; 4- kompozit nümunənin xüsusi istilik tutumunun temperatur asılılığı.



Şəkil 2. PVDF+PKR12 (70-30%) kompozitinin DSK əyrisi: 1-boş alüminium yuvacıqlar üçün DSK termoqramı; 2-etalon nümunə (safır) üçün DSK termoqramı; 3- kompozit nümunənin DSK termoqramı; 4- kompozit nümunənin xüsusi istilik tutumunun temperatur asılılığı.

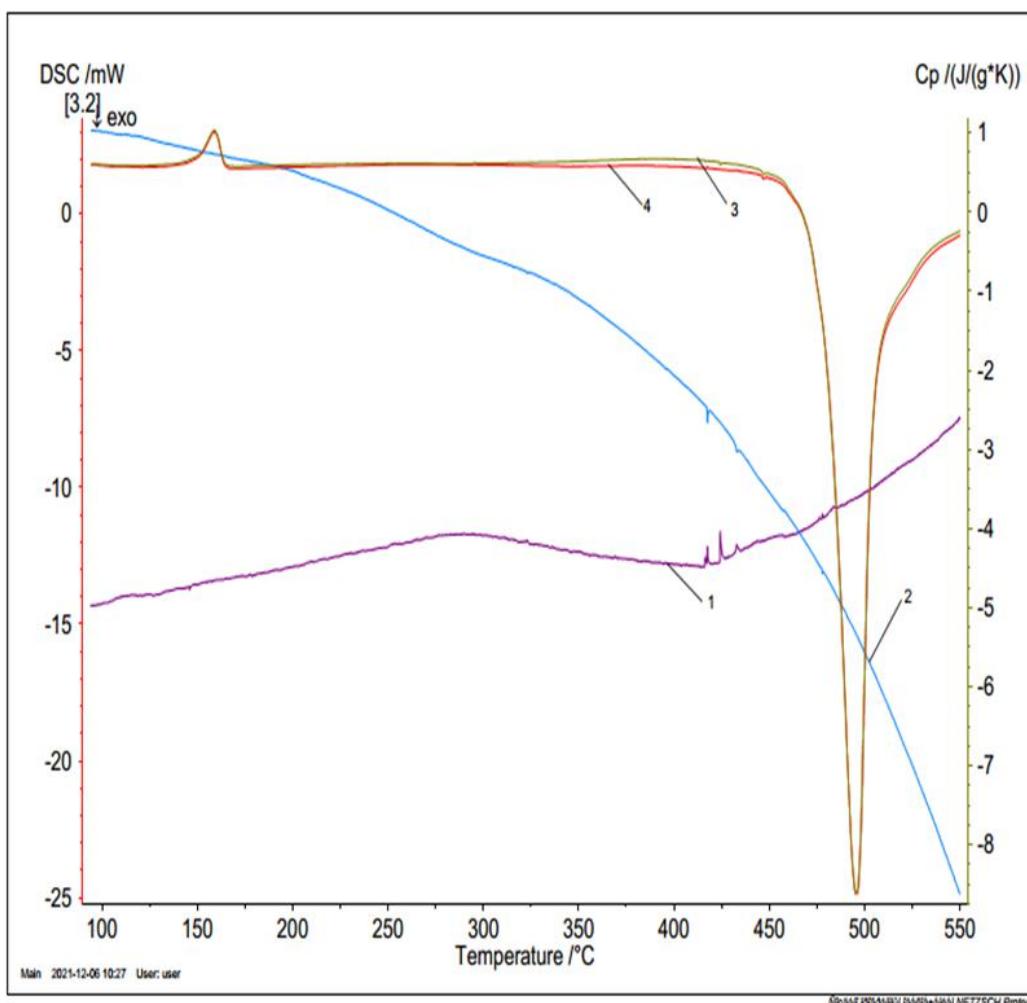
PVDF+PKR12 KOMPOZİTİN İSTİLİK VƏ KİNETİK PARAMETRLƏRİNİN TƏYİN EDİLMƏSİ

Göstərilən kompozit üçün termoqram əyrisində iki pik (termik anaomaliya) qeydə alınmışdır. Endotermik effektlə baş verən birinci pikin maksimumuna uyğun temperatur 160,4°C olmuşdu. Həmin temperatur matris kimi istifadə olunan polimerin ərimə temperaturuna ((160-180)°C) yaxın olduğundan, burada baş verən termik çevrilmənin ərimə prosesi olduğunu deyə bilərik. Bu ərimənin konqruyent, yaxud inkonqruyent olduğunu öyrənmək üçün, temperaturun eyni dəyişmə sürəti ilə ərimiş nümunənin soyuması prosesi aparılmışdır. Bu halda, alınmış termoqram əyrisində ekzotermik kristallaşmaya uyğun pikin maksimumunun əriməyə uyğun pikin maksimumuna bərabər olması və bu piklərə uyğun həndəsi sahələrin (qiymətçə entalpiyanın dəyişməsi) eyni olması müşahidə olunmuşdur. Bu nəticələr ərimənin konqruyent olmasını sübut edir. Hər iki prosesdə entalpiyanın dəyişməsi (ədədi qiymətçə pikin sahəsinə bərabər olan kəmiyyət) $\Delta H = 21,26 \frac{C}{q}$ olmuşdur. Termoqram əyrisində müşahidə olunan ikinci pik endotermik olaraq 434°C temperaturunda alınmışdır. Bu temperaturda baş verən termik çevrilmə polimerin təsiri ilə maye halda olan kompozitdə baş verən struktur dəyişiklikləri ilə bağlıdır. Bu çevrilmə zamanı nümunə-

nin hər qram kütləsindən 160,7°C enerji ayrılmış, yəni entalpiyanın dəyişməsi $\Delta H = -160,7 \frac{C}{q}$ olmuşdur.

Şəkil 2-də komponentlərinin həcmi paylarının nisbəti (70-30)% olan PVDF+PKR12 kompozit nümunənin termoqram əyrisi göstərilmişdir. Birinci eksperimentdə olduğu kimi, bu eksperimentdə də iki əsas termik çevrilmə baş vermiş və nəticədə iki pik qeydə alınmışdır. Əriməyə uyğun olan birinci pikin maksimumu 159,2°C - dir. Bu pikə uyğun entalpiyanın dəyişməsi $\Delta H = 10,64 \frac{C}{q}$ olmuşdur. Qrafikdən görünür ki, polimer matrisanın təsiri ilə formalaşan ikinci pikin maksimumu 485,7°C, ayrılan enerji isə (entalpiyanın dəyişməsi) $\Delta H = -370,7 \frac{C}{q}$ olmuşdur.

Sonrakı eksperimentdə kompoziti təşkil edən komponentlərin həcmi payları (50-50)% götürülmüş və alınmış nəticələr şəkil 3-də göstərilmiş termoqram əyrisində əks olunmuşdur. Göründüyü kimi, bu halda da iki əsas termik çevrilmə baş vermişdi. Əriməyə uyğun birinci pikin maksimum temperaturu 158,9°C, udulan enerji isə 3,305°C olmuşdur. İkinci pikin formalaşma temperaturu 495,8°C, bu çevrilmədə ayrılan enerji isə $\Delta H = -136,6 \frac{C}{q}$ olmuşdur.



Şəkil 3. PVDF+PKR12 (50-50%) kompozitinin DSK əyrisi: 1- etalon nümunə (səpfi) üçün DSK termoqramı; 2- boş alüminium yuvacıqlar üçün DSK termoqramı; 3- kompozit nümunənin DSK termoqramı; 4- kompozit nümunənin xüsusi istilik tutumunun temperatur asılılığı.

İşdə göstərilən kompozit nümunəsinin müxtəlif həcmi paylarına uyğun DSK ayrılırlarından (şəkil 1-3) və aşağıdakı ifadədən istifadə olunaraq nümunənin xüsusi istilik tutumu (c_p) hesablanmışdır:

$$c_p = \frac{m_{standart}}{m_{sample}} \cdot \frac{DSC_{sample} - DSC_{Bas}}{DSC_{standart} - DSC_{Bas}} \cdot c_{p,standart} \quad (1)$$

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

Həmçinin DSK spektrindən istifadə edərək tədqiq olunan kompozitlərin termodinamik və kinetik parametrləri aşağıdakı düsturların köməyiylə hesablanmışdır [9]:

Entalpiya:

$$\Delta H = S_{sahə} = \int_0^T c_p dT \quad (2)$$

Entropiya:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{keçid}} = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (3)$$

Kristallik dərəcəsi:

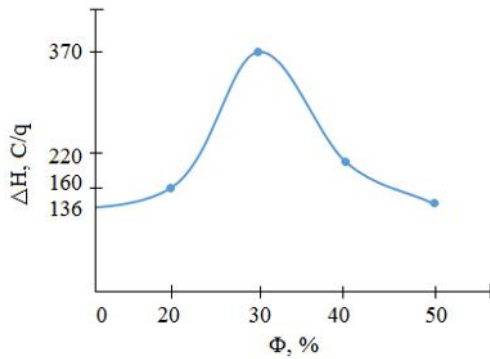
$$K = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m(1-x)} \cdot 100\% \quad (4)$$

Göstərilən kompozit üçün alınan nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Nümunələr	Birinci maksimum				İkinci maksimum				Kristallik dərəcəsi K, %
	Pikin temp. °C	Entalpiyanın dəyişməsi $\Delta H, C/q$	Entropiyanın dəyişməsi $\Delta S, C/K$	Xüsusi istilik tutumu $C_p, C/q \cdot K$	Pikin temp., °C	Entalpiyanın dəyişməsi $\Delta H, C/q$	Entropiyanın dəyişməsi $\Delta S, C/K$	Xüsusi istilik tutumu $C_p, C/q \cdot K$	
PVDF+PKR12 (80-20)%	160,4	21,26	0,133	3,623	434	-160,7	-0,369	-54,058	22,14
PVDF+PKR12 (70-30) %	159,2	10,64	0,066	2,302	469	-370,7	-0,789	-17,079	4,8
PVDF+PKR12 (50-50) %	158,9	3,305	0,021	1,037	495,8	-136,3	-0,275	-8,615	4,04

Cədvəl 1-də göstərilən nəticələrə əsasən deyə bilərik ki, kompozitdə keramikanın həcmi payı artdıqca ikinci termik çevrilmədə ayrılan enerjilərin dəyişməsində anomaliya müşahidə edilmişdi. Müxtəlif həcmi paylara uyğun ikinci termik çevrilmədə ayrılan enerjilərin keramikanın həcmi payından asılılıq qrafiki şəkil 4-də verilmişdi.



Şəkil 4. Entalpiyanın dəyişməsinin pyezofazanın həcmi payından asılılığı.

NƏTİCƏ

Müxtəlif həcmi paylara uyğun olan termoqram ayrılırlarından aldığımız eksperimental nəticələri aşağı-

dakı şəkildə ümumiləşdirə bilərik. Hər üç qrafikdə ərimə prosesinə uyğun olan temperaturlar təxminən eyni olub götürülən polimerin ərimə oblastına yaxın olmuşdur. Ərimə prosesinə uyğun olan termik çevrilmə konkrüent olmuşdu; belə ki, həm ərimə həm də kristallaşma prosesi eyni temperaturda baş vermiş və hər iki prosesdə entalpiyanın dəyişməsi bir-birinə bərabər olmuşdur. Bununla yanaşı, kompozitdə keramikanın həcmi payı artdıqca ərimə prosesi üçün tələb olunan udulma enerjisi azalmışdı və bu nəticə kompozitdə polimerin həcmi payının azalması ilə bağlıdır.

Termoqramalarda ikinci pikin formalaşma temperaturu isə sabit qalmamış, keramikanın həcmi payı artdıqca bu temperaturun yüksəlməsi faktı müşahidə edilmişdi. Lakin bu çevrilmə zamanı ayrılan enerji monoton xarakter daşımamışdı; nümunədə keramikanın miqdarı artdıqca ayrılan enerji əvvəlcə artmış, həcmi payın 30% miqdarından sonra bu kəmiyyətin qiymətinin azalması müşahidə edilmişdi. Alınan nəticələrə əsasən deyə bilərik ki, DSK ayrılısında müşahidə olunan maksimumlar kompozitin polimer fazasında və fazalararası sərhəddə gedən bir sıra proseslərin hesabına strukturun dəyişməsi, həmçinin fazalararası qarşılıqlı təsirlə bağlıdır. Yəni, fazalararası qarşılıqlı təsir artdıqca kristallıq dərəcəsi azalır, həmçinin makromolekullar özlərinin sərbəstliyini müəyyən qədər itirirlər.

[1] Xinhua Zhu. Piezoelectric ceramics materials: processing, properties, characterization, and applications. Piezoelectric Materials: Structure,

Properties. 2009 Nova Science Publishers, Inc. pp.1-36.

[2] Hemangi Kabra, H.A. Deore. Pranita Patil. Review on Advanced Piezoelectric Materials

- (BaTiO₃, PZT). JETIR April 2019, volume 6, Issue 4. pp. 950-957.
- [3] *Franziska Eichhorn, Simone Kellermann, Ulf Betke and Tobias Fey.* Phase Evolution, Filler-Matrix Interactions, and Piezoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate (PZT)-Filled Polymer-Derived Ceramics (PDCs). *Materials* 2020, 13, 1520; doi:10.3390 / ma13071520 . pp. 1-14.
- [4] *T.R. Shrout and S.J. Zang.* *Journal of Electroceramics.* 2007, 19(1) 113-26,
- [5] *Mateusz Bor, Tomasz Borowczyk, Wojciech Karpiuk, Mikolaj Krakowiak, Rafal Smolec.* Assessment of the possibility of applying ceramic materials in common rail injection systems. *Advances in Science and Technology Research Journal* Volume 12, Issue 1, March 2018, pages 312–321.
- [6] *Isiaka Oluwole Oladele, Taiwo Fisayo Omotosho and Adeol Adesoji Adediran.* *Polymer-Based Composites: An Indispensable Material for Present and Future Applications.* *International Journal of Polymer Science,* volume 2020, Article ID 8834518, 12 p.
- [7] *P. Noorunnisa Khanam and Mariam Al Ali AlMaadeed.* Processing and characterization of polyethylene-based composites. *Adv. Manuf.: Polym. Compos. Sci.,* 2015, 1, pp.63-79.
- [8] *В.М.Егоров, Е.П. Смирнова, В.В. Леманов.* *Физика и Техника Полупроводников,* 2007, т. 49, вып8, с. 1456-1459.
- [9] *ShikuiJia, Demei Yu, Yan Zhu, Zhong Wang, Ligui Chen and Lei Fu.* Morphology, Crystallization and Thermal Behaviors of PLA-Based Composites: Wonderful Effects of Hybrid GO/PEG via Dynamic Impregnating. *Polymers* 2017, 9, 528; doi:10.3390/polym9100528. pp.1-18

В.М. Izzatov, В.Н. Khudayarov, F.F. Yahyayev

DETERMINATION OF THERMAL KINETIC PARAMETERS OF THE PVDF + PKR12 COMPOSITE

The change in the heat flux and specific heat capacity of the PVDF + PKR12 composite at the temperature range (-100÷600)°C have been studied. Endothermic peaks were observed in all samples at (158-160)°C, and exothermic peaks were observed at (430-495)°C. From the characteristic points of the thermogram curve, the specific heat of the samples, the change in enthalpy and entropy, and the degree of crystallinity were calculated from the known formulas.

Б.М. Иззатов, В.Н. Худаяров, Ф.Ф. Яхьяев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПОЗИТА ПВДФ + ПКР12

Изучено изменение теплового потока и удельной теплоемкости в композите ПВДФ+ПКР12 в интервале температур (-100÷600)°C. Эндотермические пики наблюдались во всех образцах при приблизительно (158-160)°C, экзотермические пики при (430-495)°C. По характерным точкам кривой термограммы рассчитывали удельную теплоемкость образцов, изменение энтальпии и энтропии, а также степень кристалличности по известным формулам.

Qəbul olunma tarixi: 06.01.2022