

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

Əlyazması hüququnda

AİDƏ BABA qızı ƏHMƏDOVA

**PP+Ti VƏ PVDF+Ti ƏSASINDA ALINMIŞ POLİMER
NANOKOMPOZİTLƏRİN QURULUŞU VƏ XASSƏLƏRİ**

2222.01 – Nanoquruluşların fizikası və texnologiyası

**Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın**

A V T O R E F E R A T I

BAKİ-2017

Dissertasiya işi Bakı Mühəndislik Universitetinin "Fizika" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: **Məhəmmədəli Əhməd oğlu Ramazanov**
Fizika üzrə elmlər doktoru, professor

Rəsmi opponentlər: **Eldar Mehralı oğlu Qocayev**
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor
Mirzə Əbdul oğlu Qurbanov
Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

Aparıcı təşkilat: **AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu**
("Polimer və elektroaktiv materialların radiasiya fizikası" laboratoriyası)

Müdafiə " _____ " _____ 2018-ci ildə saat _____-də Bakı Dövlət Universitetində fəaliyyət göstərən D.02.012 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ1148, Bakı şəh., Z.Xəlilov küç. 23, Bakı Dövlət Universiteti, əsas bina, 437 saylı auditoriya

Dissertasiya işi ilə Bakı Dövlət Universitetinin Elmi Kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat " _____ " _____ 2018-ci il tarixində göndərilmişdir.

D.02.012 Dissertasiya Şurasının elmi katibi:

f.r.e.n, dos. M.R. RƏCƏBOV

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

İşin aktuallığı. Son zamanlar dünya elmində nanotexnologiya sahəsində aparılan işlər sırasında polimer nanokompozitlərin alınması və xassələrinin tədqiqi məsələlərinə olan maraq xeyli artmışdır. Tərkibində 1-100 nm ölçüdə nanohissəciklər olan polimer kompozitlər özündə polimer materialının və doldurucunun xassəsini birləşdirərək yeni sinif keçirici, fotoluminesent, maqnit, katalitik və digər xassəli materialların alınmasında perspektivli materiallar hesab olunur. Nanokompozitlərin xassələri əsasən polimer matrisin kimyəvi təbiətindən və nanokompozitlərdə formalaşan fazalararası sərhəddin quruluşundan asılı olaraq dəyişir. Nanokompozit materialların unikal xassələri onların kəskin fazalararası sərhədə malik olması və nanohissəciklərin massiv materiallardan fərqli yüksək səth enerjisinə malik olması ilə izah olunur.

Məlumdur ki, nanohissəcikləri polimer matrisə daxil etdikdə nanohissəciklər polimer matrisinin üstmolekulyar quruluşunun formalaşmasında iştirak edərək alınan kompozitlərin xassələrinə müsbət təsir göstərir. Alınan nanokompozitlər adi polimer kompozitlərdən fərqli olaraq yeni fiziki-mexaniki, termiki, elektrik, optik və digər xüsusi xassələrə malik olur ki, bu da həmin materialların geniş istifadəsi üçün yeni imkanlar açır. Polimer nanokompozitlərin alınması və tətbiqinin əsas üstünlüyü nanohissəciklərin polimer matrisdə həm aşağı, həm də yüksək konsentrasiyalarda alınmasına imkan yaradır.

Titan konstruksiya materiallarına xas olunan qiymətli xüsusiyyətlərə: aşağı sıxılığa, xüsusi möhkəmliyə, yüksək termiki və korroziya davamlılığına malikdir. Bu metal aviasiya, turbo və raket qayırmada, tibbi texnikada geniş tətbiqini tapmışdır. Hal-hazırda titanın fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşdırılması məqsədi ilə onun nanostrukturlaşması istiqamətində tədqiqat işləri sürətlə inkişaf edir.

Nanokristallik TiO_2 geniş zonalı yarımkəçirici hesab olunur və bir sıra üstün xüsusiyyətlərə malikdir. TiO_2 saxlayan kompozitlərin tətbiqi ilk növbədə onların fotokatalitik xassələri ilə təyin olunur.

Tərkibində müxtəlif nanohissəciklər, o cümlədən titan və titan oksid nanohissəcikləri daxil edilmiş polimer matrisalar əsasında polimer nanokompozitlərin alınması onların əsasında yüksək istismar və aktiv xassələrə malik çox funksional materialların yaradılmasına imkan verir.

Aparılan çoxsaylı tədqiqat işlərinə baxmayaraq termoplastik polyar və qeyri polyar polimerlər və nanoölçülü titan və titan dioksid hissəciklərinin əsasında olan polimer kompozitlərin quruluş və xassələrinin dəyişməsi əmələ gələn proseslərin mexanizmləri hələ kifayət qədər ətraflı tədqiq edilməmişdir.

Dissertasiya işinin məqsədi titan və titan dioksid nanohissəcikləri ilə modifikasiya olunmuş yeni polimer nanokompozit materialların alınma texnologiyasının işlənməsi və bu nanokompozitlərin quruluş və xassələri arasında qanunauyğunluqları və mexanizmlərin müəyyənləşdirilməsi, həmçinin polimer nanokompozitlərinin quruluş və xassələrinin formalaşmasında fazalararası təsirlərin və fazalararası sərhəddin rolunun müəyyən edilməsidir.

Dissertasiya işində qoyulan məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

1. PP+Ti və PVDF+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərin alınma texnologiyasının işlənməsi və optimal şəraitlərinin müəyyənləşdirilməsi.

2. PP+Ti və PVDF+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərin quruluşunun skanedici elektron mikroskopiyası, atom-qüvvət mikroskopiyası, rentgen faza analizi və infraqırmızı spektroskopiya metodları vasitəsi ilə tədqiqi.

3. Titan nanohissəciklərinin həcmi miqdarından asılı olaraq PP+Ti və PVDF+Ti əsaslı nanokompozitlərinin dielektrik xassələrinin tədqiqi.

4. PP+Ti və PVDF+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərin termiki və möhkəmlik xassələrinin öyrənilməsi.

5. Taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma prosesinin PP+TiO₂ və PVDF+TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin quruluşu və fotoluminesent xassələrinə təsirinin öyrənilməsi.

6. Taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma prosesinin PP+TiO₂ və PVDF+TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin elektret xassələrinə və yük halına təsirinin öyrənilməsi.

Tədqiqat obyektləri kimi: polipropilen (PP), polivinilidenfluorid (PVDF), səthi heksanla stabilləşdirilmiş və örtülmüş titan (Ti) və səthi titan dioksid təbəqəsi ilə örtülmüş nanohissəciklər (Ti/TiO₂) istifadə edilmişdir.

Dissertasiya işində kompleks fiziki və kimyəvi eksperimental metodlar: atom-qüvvət mikroskopiyası (AQM), skanedici elektron mikroskopiyası (SEM), İQ-spektroskopiyası (İQ), ultrabənövşəyi spektroskopiyası (UB), rentgen faza analizi (XRD), fotoluminensensiya (FL), taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma, termoqravimetrik analiz metodu (TQA), differensial-skanedici kalorimetriya (DSK), termostimullaşdırıcı depolyarlaşma (TSD), elektrofiziki ölçmə metodları, möhkəmlik xassələrinin ölçmə metodları və sair istifadə edilmişdir.

Dissertasiya işinin elmi yeniliyi.

1. Titan nanohissəciklərinin polipropilen matrisada 1-3% həcmi miqdarında nanokompozisiyada daha nizamlı quruluşun formalaşması hesabına, PP+TiO₂ əsaslı nanokompozitlərin mexaniki yaşama müddəti və mexaniki möhkəmliyi artır ki, bu da quruluşa həssas əmsalın qiyməti ilə korelyasiya edir.

2. PP+Ti əsaslı nanokompozitlərin xüsusi müqavimətinin temperaturdan asılı olaraq qeyri xətti dəyişməsinin səbəbləri izah edilmişdir.

3. Titan nanohissəciklərinin polipropilen matrisada kiçik konsentrasiyalarda struktur formalaşdırıcısı olması səbəbləri və mexanizmi verilmişdir.

4. Taclı boşalmanın təsiri ilə polyarlaşmaya məruz edilmiş PP+TiO₂ nanokompozitlərin elektret xassələri tədqiq edilmiş və elektret yükünün sıxlığının və yaşama müddətinin dəyişməsinin mexanizmi verilmişdir.

5. Taclı boşalmadan sonra PP+TiO₂ nanokompozitlərində lüminensensiya spektrlərində baş verən dəyişmələr və lüminensensiyanın intensivliyinin artma səbəbləri tədqiq edilmiş və izah edilmişdir.

6. Nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun və dielektrik itkisinin tangens bucağının tezlikdən və temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi izah edilmişdir.

7. PP+TiO₂ və PVDF+TiO₂ nanokompozitlərinin termiki xassələrinin dəyişməsi səbəbləri müəyyən edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Polipropilena və polivinilidenflüoridə Ti və TiO₂ nanohissəcikləri daxil etməklə alınmış nanokompozisiyaların alınması zamanı polimerin üst molekulyar quruluşunun dəyişmə səbəbləri müəyyən edilmiş və göstərilmişdir ki, nanohissəciklər polimerin kimyəvi quruluşunu dəyişdirmir və yalnız fiziki quruluşunu dəyişdirir.

2. Yüksək elektret xassələrinə malik yeni nanokompozit strukturlar alınma texnologiyasının işlənməsi

3. AQM, SEM və optik mikroskopiya üsulları vasitəsi ilə polimer matrisada Ti və TiO₂ nanohissəciklərinin formalaşmasının və paylanması müəyyən edilməsi

4. PP+Ti, PP+TiO₂ nanokompozitlərin dielektrik, elektret və lüminesensiya xassələrinə polimerin üst molekulyar quruluşuna polyarlaşma prosesinin təsirinin tədqiqi

5. Polimer nanokompozitlərin termik xassələrinə nanohissəciklərin konsentrasiyasının təsirinin müəyyən edilməsi

6. Polimer matrisada nanohissəciklərin konsentrasiyasının və ölçülərinin onun xassələrinin formalaşmasında rolunun təyin edilməsi

Dissertasiya işinin praktiki əhəmiyyəti:

1. Dissertasiya işində PP+Ti və PVDF+Ti əsasında yüksək istismar və mexaniki xassələrə malik polimer nanokompozitlər işlənmişdir.

2. Ti və TiO₂ nanohissəciklərin həcmi miqdarının, dispersliyi və ölçülərinin, nanokompozitlərin üst molekulyar quruluşunun, polimerlərin polyarlığının nanokompozitlərin mexaniki, termiki, fotolüminesent, dielektrik və elektret xassələrinə təsirinin öyrənilməsi onlar əsasında alınacaq kompozit çeviricilərin həssaslığının artırılmasına, həmçinin xassələrini və istismar

müddətini öncədən proqnozlaşdırmağa imkan yaradacaqdır.

3. TiO_2 nanohissəciklərinin ölçülərini və tərkibini variasiya etməklə, həmçinin onları polimer matrisə daxil edilmə üsullarını dəyişməklə miqrasiya polyarlaşmasının yüklərini idarə etmək olar ki, bu işə $\text{PP}+\text{TiO}_2$ və $\text{PVDF}+\text{TiO}_2$ əsasında effektiv elektret və fotoluminescent materiallar yaratmaq mümkün olacaqdır.

4. Həmçinin dissertasiya işinin praktiki əhəmiyyəti yüksək səthi sıxlığa malik elektret nanokompozit materiallar əsasında yeni sensorların hazırlanması hesab etmək olar.

5. Polimer nanokompozit materiallar əsasında hazırlanan elektretlər tibbi texnikada, sümük implantasiyasında və damar cərrahiyyəsində geniş tətbiq imkanına malikdir.

Dissertasiya işinin aprobasiyası

Dissertasiya işinin əsas nəticələri “Fizikanın müasir problemləri” adlı IX Respublika Elmi konfransında (Bakı Dövlət Universiteti 2015, 2016) Gənc Tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransında (29-30 aprel 2016, Bakı, Qafqaz universiteti), Conference on Modern Trends in Physics (20-22 aprel, Bakı) beynəlxalq konfranslarında müzakirə olunmuş və onların materiallarında dərc olunmuşdur.

Nəşrlər. Dissertasiya işinin materialları 6 məqalə və 5 tezis olmaqla yerli və xarici jurnallarda dərc edilmişdir. 4 məqalə *Thomson Reuters Agentliyinin* impakt faktorlu jurnalında çap olunmuşdur.

İşin quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsildən, əsas istifadə edilmiş 135 adda elmi ədəbiyyatın biblioqrafik siyahısından, 70 şəkil və 6 cədvəldən ibarət olub, 145 səhifədə əks olunmuşdur.

DİSSERTASIYANIN QISA MƏZMUNU

Girişdə işin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və əsas məsələlər verilmiş, elmi yeniliyi, praktik əhəmiyyəti və müdafiəyə təqdim edilmiş müddəalar şərh edilmişdir.

I fəsil əsasən elmi ədəbiyyatın analizinə həsr olunmuşdur,

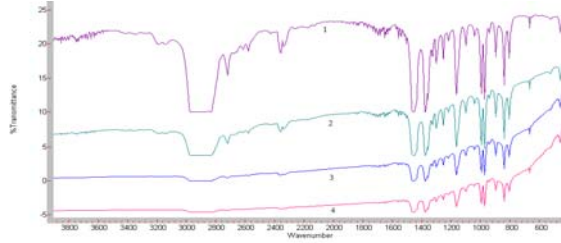
burada polimer nanokompozitlərin əsas alınma üsulları təhlil edilmişdir, polimer matris və metal, metal oksid nanohissəcikləri ilə fazalararası qarşılıqlı təsir mexanizmi analiz olunmuş və bu qarşılıqlı təsirin polimer nanokompozitlərin quruluş və xassələrinin formalaşmasında rolu analiz olunmuşdur. Ədəbiyyat analizindən aşağıdakı nəticələrə gəlinmişdir: polimer nanokompozitlərin elektrik, möhkəmlik, termiki, lüminessent və digər xassələri polimerin matrisin təbiətindən (üstmolekulyar quruluş, polyarlıq və sair), doldurucu nanohissəciklərin ölçülərindən, polimer nanokompozitlərin alınma texnologiyasından, polimer matris və nanohissəciklər arasında fazalararası qarşılıqlı təsirin xarakterindən, fazalararası sərhəddin qalınlığından və sair asılıdır.

II fəsilə polimer nanokompozitlərin alınma texnologiyası və tədqiqat metodları verilmişdir. Polimer matrislər kimi polipropilen (PP) və polivinilidenflüorid (PVDF) götürülmüşdür. Doldurucu kimi səthi örtülmüş və örtülməmiş titan, yəni titanium oksid təbəqəsi ilə örtülmüş titan istifadə edilmişdir. Polimer nanokompozit materiallarının hazırlanması zamanı polimer matrislərə xüsusi tələblər qoyulur: asan emal edilmə, yüksək dielektrik nüfuzluğu və elektrik və mexaniki möhkəmlik; pressləmədən sonra kiçik daxili gərginlik və quruluş relaksasiyası. Polimerlərin termofiziki, elektrik və fiziki-mexaniki xassələrinin analizi göstərir ki, göstərilən tələblərə daha çox poliolefin sırasından olan polimerlər və termoplastik polimerlər cavab verir. Termoplastik polimerlərin o cümlədən polipropilenin istehsalı, artıq sənaye baxımından geniş öyrənilmişdir, bu isə öz növbəsində müxtəlif təyinatlı kompozit materiallarının, fotoelektrik çeviricilərin işlənməsində iqtisadi nöqtəyi nəzərdən əlverişli hesab olunur. Polipropilen kiçik ϵ və yüksək ρ_v malik qeyri-polyar polimerdir, PVDF isə yüksək dielektrik nüfuzluğuna və yüksək ρ_v malik polyar polimerdir. Məlumdur ki, polyar termoplastik polimerlər poliolefinlərlə müqayisədə yüksək aktiv xassələrə (elektret, pyezoelektrik, piroelektrik və sair) malikdirlər.

Bu polyar polimerlər arasında polivinilidenflüorid (PVDF) daha yüksək piro- və pyezoelektrik xassələrə və yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik olmaları ilə seçilir. Əksər flüor saxlayan

polimerlər, o cümlədən, polivinilidenflüorid davamlıdır, yüksək dielektrik xassələrinə malikdirlər. Bu cür polyar polimerlərin matris qisimində istifadəsi perspektiv hesab olunur və ehtimal etmək olar ki, bu polimerlər onlar əsasında sintez olunan nanokompozitlərin kompleks elektrofiziki, möhkəmlik və digər aktiv xassələrinə təsir edə bilər. Dissertasiya işində polimer matrislərə doldurucu kimi səthi örtülmüş və örtülməmiş 2 növ titan nanohissəciklərindən istifadə edilmişdir. 1-ci növ titan nanohissəcikləri arqon atmosferində naqillərin elektrik partlayışı metodu ilə sintez edilmişdir, daha sonra heksanla örtülmüş və inert mühitdə qablaşdırılmışdır. Hissəciklər sferik formaya malikdir, quru tozların xüsusi sıxlığı $2,85 \text{ q/sm}^3$ bərabərdir. 2-ci növ titan nanohissəcikləri də naqillərin elektrik partlayışı üsulu ilə sintez edilmiş və səthi örtülməmişdir. Bu zaman nüvədə Ti hissəciklərinin sıthində titanium dioksid (TiO_2) ilə örtülmüş nanotozlar formalaşır. Məlum olmuşdur ki, formalaşmış TiO_2 hissəcikləri rutil kristallik quruluşuna malikdir. Hər iki növ nanohissəciklərin ölçüləri 20-100 nm arasında dəyişir.

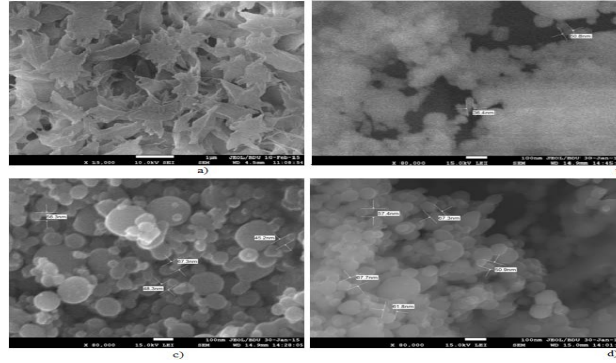
III fəsildə PP+Ti və PVDF+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərinin quruluşu, dielektrik, möhkəmlik və termiki xassələri tədqiq edilmişdir. İQ spektrlərindən müəyyən olunmuşdur ki, polipropilen matrisə titan nanohissəciklərini daxil etdikdən sonra udulma zolaqlarının intensivliyi azalır. Belə ki, 2950 sm^{-1} və 2839 sm^{-1} qiymətlərində intensivliyin kəskin azalması müşahidə olunur, bu isə polipropilen spektrində CH valent rəqslərinə uyğun udma zolaqlarının intensivliyinin azalmasını göstərir.



Şəkil 1. PP (1) və PP+1%Ti (2), PP+3%Ti (3), PP+5%Ti (4) əsaslı nanokompozitlərin İQ spektrləri.

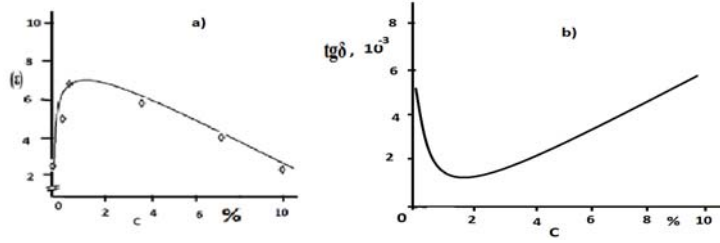
Şəkil 2-də təmiz polipropilenin (PP) və PP+Ti əsaslı nanokompozitlərin SEM təsvirləri edilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, nanohissəciklərin polimerə daxil edilməsindən polimerin üst molekulyar quruluşun dəyişməsi və daha nisbətən nizamlı quruluşun əmələ gəlməsi baş verir.

Həmçinin göstərilmişdir ki, polimer matrisdə nanohissəciklərin həcmi miqdarı artdıqca hissəciklərin ölçüləri və miqdarı artır. Belə ki, Ti nanohissəciklərin polimerdə 1% həcmi miqdarında hissəciklərin orta ölçüləri 30-50 nm, 10% miqdarında isə- 45-70 nm təşkil edir. PP və PP+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərin dielektrik xassələri öyrənilmişdir. Şəkil 3-də nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun və dielektrik itkisinin konsentrasiyadan asılılığı göstərilmişdir.



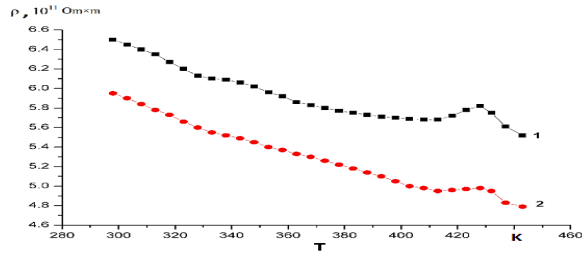
Şəkil 2 PP və PP+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərin SEM təsvirləri
PP(a);PP+1% Ti(b);PP+5%Ti(c);PP+10% Ti(d).

Ti nanohissəciklərini polipropilenin dielektrik matrisinə əlavə etdikdən sonra nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğu 1% həcmi miqdara qədər artır, daha sonra azalma müşahidə olunur, dielektrik itkisinin tangens bucağının azalması 1% həcmi miqdarda Ti nanohissəcikləri matrisdə quruluş formalaşdırıcısı rolunu oynaması ilə izah olunur.



Şəkil 3. PP+Ti əsaslı nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun(a) və dielektrik itkisinin(b) titan nanohissəciklərinin miqdarından asılılıq qrafikləri

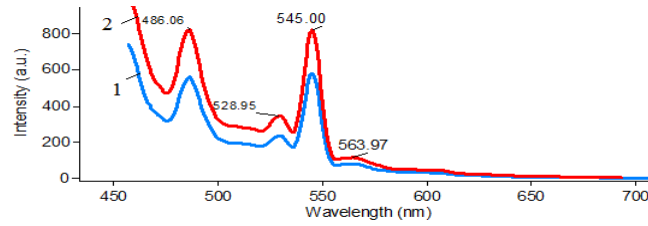
Nanokompozitlərin dielektrik nüfuzluğunun və xüsusi müqavimətin qiymətinin temperaturdan asılılığı tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, titan nanohissəciklərinin həcmi miqdarı 1%-ə qədər dielektrik nüfuzluğunun artır, daha sonrakı miqdarlarda isə azalmağa başlayır. 1% həcmi miqdara qədər titan nanohissəcikləri quruluş formalaşdırıcı rolunu oynayır və nəticədə nanokompozitlərin nisbətən daha nizamlı quruluşu formalaşır. Həmçinin göstərilmişdir ki, temperatur artdıqca dielektrik nüfuzluğunun qiyməti az dəyişir. Müəyyən olunmuşdur ki, temperatur artdıqca xüsusi müqavimətin qiyməti 420K temperatura qədər tədricən azalır, daha sonra 430K temperaturda müqavimətin kiçik artımı müşahidə olunur, temperaturunsonrakı artımı isə müqavimətin kəskin azalmasına gətirib çıxarır.



Şəkil 4. PP+Ti əsaslı nanokompozitlərin xüsusi müqavimətinin temperaturdan asılılıq qrafiki 1. PP+0,5%Ti; 2. PP+7%Ti.

Müəyyən olunmuşdur ki, nanokompozitlərdə müqavimətin temperatur asılılığı üç hissədən ibarətdir. Birinci və üçüncü hissədə müqavimət xətti olaraq, ikinci hissədə isə sıçrayışla azalır. ρ -nun temperaturdan asılılığının birinci hissəsi nanohissəciklərin elektrik keçiriciliyinin artması ilə izah olunur. Temperatur polimerin kristallik fazasının ərimə nöqtəsinə çatdıqda amorf fazaya keçid baş verir və nümunənin həcmi kəskin artaraq müqavimətin sıçrayışla artmasına gətirib çıxarır. Üçüncü hissə polimer matrisanın keçiriciliyinin kəskin artmasına uyğundur.

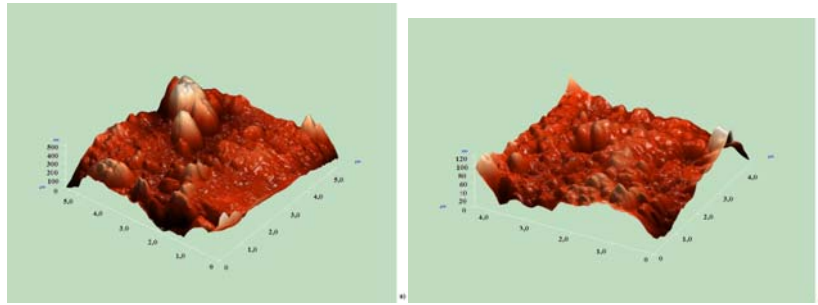
IV fəsilə əsasən polyarlaşma proseslərinin PP+TiO₂ və PVDF+TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin quruluşu, fotoluminesent xassələri və yük halına təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, titan dioksidin polipropilen və polivinilidenflüorid matrislərinə daxil edilməsi onlarda elektret effektinin müşahidə olunmasına gətirib çıxarır. Polimer nanokompozit materiallarının yük halı və yüklərin aktivləşmə enerjisi termostimullaşmış depolyarlaşma üsulu (TSD) ilə tədqiq edilmişdir. TSD əyriələrindən nanokompozit nümunələrin polyarlaşması prosesi zamanı onlarda yığılan inteqral yüklərin miqdarı hesablanmışdır. Həmçinin müəyyən olunmuşdur ki, inteqral yüklərin qiyməti titan dioksidin konsentrasiyasından asılı olaraq ekstremumla dəyişir, yəni yüklərin qiyməti öz maksimal qiymətini TiO₂ nanohissəciklərinin 1% həcmi miqdarında maksimal qiymətini alır.



Şəkil 5. PP+5%TiO₂ əsaslı nanokompozitin polyarlaşmadan əvvəl (1) və sonra (2) fotoluminesensiya spektrləri.

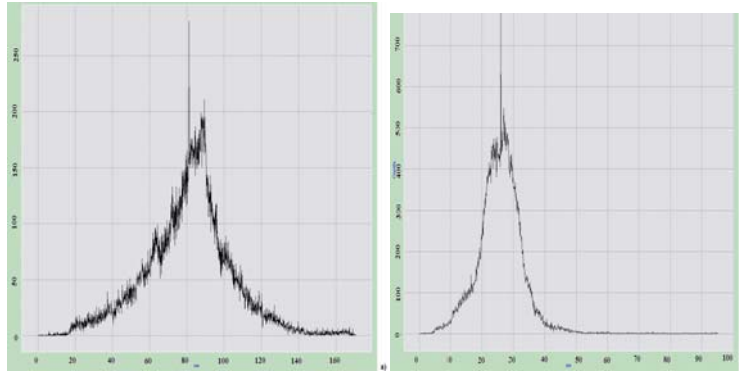
Müəyyən edilmişdir ki, polyarlaşma prosesi zamanı polimer nanokompozitlərin komponentləri arasındakı fazalararası sərhəddə çoxlu miqdarda elektrik yüklər yaranır. Bu yüklər hesabına yüksək daxili lokal sahə yaranır və bu sahənin təsiri altında nanokompozitlərdə TiO_2 nanohissəciklərində əlavə lüminessent mərkəzlər həyəcanlanır və nəticədə fotolüminessensiyanın intensivliyi artır.

Atom-qüvvət mikroskopiya metodu vasitəsi ilə $\text{PP}+\text{TiO}_2$ əsaslı polimer nanokompozitlərin səthinin morfoloqiyası taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma prosesindən əvvəl və sonra öyrənilmişdir. AQM tədqiqatları göstərir ki, nanokompozitlərin səthinin relyefi polyarlaşmadan sonra dəyişir. Həmçinin görünür ki, nanokompozitlərin səthində quruluş elementlərinin xırdalanması baş verir.



Şəkil 6. $\text{PP}+\text{TiO}_2$ əsaslı polimer nanokompozitinin səthinin polyarlaşmadan əvvəl (a) və sonra (b) AQM 3D görüntüsü.

Şəkil 7-də $\text{PP}+\text{TiO}_2$ əsaslı nanokompozitin səthinin ortokvadratik kələ kötürlüyünün histoqramı verilmişdir. Səthin histoqramlarından görünür ki, polyarlaşmadan sonra nanokompozitlərin səthinin relyefindəki struktur elementləri xırdalanır. Həmçinin göstərilmişdir ki, polyarlaşmamış nümunələr üçün orta kvadratik kələ kötürlük 80-120 nm, polyarlaşmış nümunələr üçün isə 40-60 nm təşkil edir, yəni nanokompozitlərin quruluş elementlərinin xırdalanması baş verir. Analoji nəticələr $\text{PVDF}+\text{TiO}_2$ polimer nanokompozitləri üçün alınmışdır.



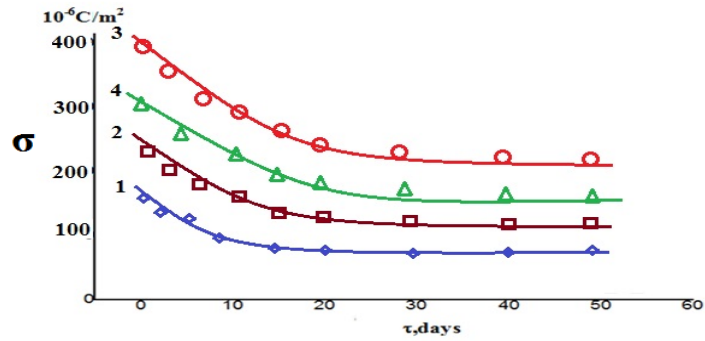
Şəkil 7. PP+TiO₂nanokompozitinin səthinin polyarlaşmadan əvvəl (a) və sonra (b) orta kvadratik kələ-kötürlüyünün histoqramı.

PVDF+TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin TiO₂ nanohissəciklərinin həcmi miqdarından asılı olaraq taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşmadan sonra TSD ayrılərindən nanokompozitlərin komponentləri arasındakı fazalararası sərhəddə yığılmış yüklərin miqdarı, yüklərin səthi sıxlığı, yüklərin yaratdığı lokal elektrik sahəsinin intensivliyi və həmçinin yükərin aktivləşmə enerjiləri hesablanmışdır(cədvəl).

Cədvəl

Nanokompozitlərin tərkibi	Həcmi yüklərin miqdarı 10 ⁻⁵ Kl	Həcmi yükləri n səthi sıxlığı 10 ⁻² Kl/m ²	İnjesiya olunmuş yüklərin daxili lokal sahəsinin intensivliyi (MV/m)	Aktivləşmə enerjisi (eV)	Fazalararası sərhəddin qalınlığı (nm)
PVDF+0,5%TiO ₂	8,9	13	1,63	E ₂ -0,94	7,115
PVDF+5% TiO ₂	13	18	2,25	E ₁ - 1,1	10,9
PVDF+10% TiO ₂	10,8	15	1,88	E ₁ - 1,095	8,64

Həmçinin bu fəsildə polivinilidenflüorid və titan dioksid nanohissəciklərinin müxtəlif həcmi miqdarlarında olan PVDF+TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) onların yaşama müddətindən ($\tau_{\text{yaş}}$) asılılığı induksiya metodu ilə tədqiq edilmişdir.



Şəkil 8. PVDF+TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin elektret yüklərinin səthi sıxlığının (σ) onları yaşama müddətindən ($\tau_{\text{yaş}}$) asılılığı

Beləliklə, bu müəyyən olunmuşdur ki, polyarlaşma prosesləri, o cümlədən taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma prosesi polimer nanokompozitlərin üstmolekulyar quruluşunu, komponentlər arasındakı fazalararası qarşılıqlı təsirləri, fazalararası sərhəddin qalınlığını dəyişir və nəticədə polimer nanokompozitlərin aktiv xassələrinin, o cümlədən fotolüminessent xassələrin dəyişməsi baş verir.

Həmçinin müəyyən olunmuşdur ki, PVDF+TiO₂ əsaslı nanokompozitlər üçün elektret effekti PP+TiO₂ nanokompozitlərlə müqayisədə daha yüksəkdir. Bu isə öz növbəsində PVDF polimerinin zəncirlərin polyarlığı və flüor atomunun elektromənfiliyi hesabına bu polimerlərdə daha dərin “tələlər” və polyar qruplar mövcud olması ilə izah olunur.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR:

1. Müəyyən edilmişdir ki, polipropilen matrisaya titan nanohissəcikləri daxil etdikdən sonra polimerin kimyəvi quruluşu deyil fiziki quruluşunda dəyişikliklər baş verir. Nanohissəciklərin polipropilen matrisada konsentrasiyasından asılı olaraq müəyyən olunmuşdur ki, titan nanohissəciklərinin 1-3% həcmi miqdarında polimerin üstmolekulyar quruluşununun dəyişilməsi və nisbətən nizamlı quruluşunun formalaşması baş verir, titan nanohissəciklərin polimerdə həcmi miqdarı artdıqca nanokompozitlərin kristallaşma dərəcəsi artır.
2. Göstərilmişdir ki, PP+Ti əsaslı nanokompozitlərin xüsusi müqavimətinin temperaturdan asılı olaraq dəyişir və bu dəyişmə üç hissədən ibarətdir. Birinci və üçüncü hissədə müqavimət xətti olaraq azalır, ikinci hissədə isə xüsusi müqavimət 405K temperaturdan 420K temperatura qədər artır və sonra isə sürətlə azalır. Xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığının birinci və üçüncü hissəsi polimerin və nanohissəciyin müqavimətinin azalması ilə, ikinci hissənin ekstremumla dəyişməsi polimerin kristallik fazasının darılması hesabına titan nanohissəcikləri arasındakı polimer təbəqənin ölçüsünün artması hesabına nanohissəciklərin arasındakı məsafənin böyüməsi ilə izah olunur.
3. Göstərilmişdir ki, PP+Ti nanokompozitlərin mexaniki yaşama müddəti və mexaniki möhkəmliyi titan nanohissəciklərinin 1-3% həcmi miqdarına qədər artması və sonra azalması quruluşa həssas əmsalın qiyməti ilə korrelyasiya edir ki, 1-3% həcmi miqdarında daha nizamlı quruluşun formalaşması ilə əlaqədardır.
4. Müəyyən edilmişdir ki, PP+TiO₂ nanokompozitlərin elektret xassələri (yükün səthi sıxlığı, yüklərin yaşama müddəti) əlavənin həcmi miqdarından asılı olaraq ekstremumla dəyişir, belə ki 1% həcmi miqdarına qədər elektret xassələri yaxşılaşır, sonra isə azalır. Elektret xassələrin titan dioksidin 1% həcmi miqdarına qədər yaxşılaşması polipropilendə daha yüksək energetik tələlərin əmələ gəlməsi ilə, yuxarı konsentrasiyada isə polimerin elektrik keçiriciliyinin sürətlə artması hesabına polyarlaşma prosesinin

- pisləşməsi ilə izah olunur.
5. Göstərilmişdir ki, polyarlaşma prosesi nəticəsində PP+TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin sərhəd fazasında miqrasiya polyarlaşmasının hesabına çoxlu sayda elektrik yükləri yığılır ki, bu yüklər öz növbəsində böyük daxili lokal sahə yaradır. Güclü daxili lokal sahənin təsiri altında polimer nanokompozitlərdə titan oksidin əlavə lüminessent mərkəzləri həyəcanlanır, bu isə fotolüminessensiyanın intensivliyinin artmasına səbəb olur.
 6. Müəyyən olunmuşdur ki, PP və PVDF polimerlərinə Ti nanohissəcikləri daxil etdikdə kiçik həcmi miqdarlarda Ti nanohissəcikləri polimer matrisada struktur formalaşdırıcısı rolunu oynayır və alınmış nanokompozitlərdə yeni polyar qruplar və elektrik yükləri üçün dayanıqlı elektrik tələləri yaranır ki, bu da nanokompozitin dielektrik nüfuzlunun artmasına, yəni polyarlaşma qabiliyyətinin yaxşılaşmasına gətirib çıxarır. Konsentrasiyanın sonrakı artımı zamanı nanohissəciklər ayrıca dispers faza kimi özünü apardığı üçün onun konsentrasiyasının artması hesabına keçiriciliyi artır və nəticədə nanokompozitin polyarlaşma qabiliyyəti tədricən azalır.
 7. Skanedici elektron və atom-qüvvət mikroskopiyası üsulu ilə PP+Ti və PVDF+Ti əsaslı nanokompozitlərin morfoloqiyası öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, polimer matrisələrdə nanohissəciklərin kiçik miqdarlarında, yüksək konsentrasiyalardan fərqli olaraq daha nizamlı üst molekulyar quruluş formalaşır.
 8. PP+Ti və PVDF+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərinin termiki xassələri tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, titan nanohissəciklərini polipropilen matrisinə daxil etdikdə PP+Ti əsaslı polimer nanokompozitlərin termodayamlılığı artır, polivinilidenflüorid matrisinə daxil etdikdə isə termodayamlılıq azalır. Termodayamlılığın polimer matrisinin növündən asılı olaraq dəyişməsi bu materiallarda nanohissəciklə matrisə arasında baş verən fazalararası qarşılıqlı təsirin fərqli olması ilə izah edilir.

DİSSERTASIYANIN MÖVZUSUNA DAİR DƏRC OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI

1. A.B.Axmedova, Ф.В.Гаджиева, М.А.Рамазанов Диэлектрические свойства нанокompозитов на основе изотактического полипропилена и наночастиц титана «Fizikanın aktual problemləri» Respublika Elmi Konfransının Materialları, Bakı, 2015, səh.200
2. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, A.B.Ahmadova, F.V.Hajiyeva, U.A.Hasanova Structure and dielectric properties of nanocomposites based on isotactic polypropylene and titanium nanoparticles Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 11, № 3, 2016, p.781-786
3. A.M.Maharramov, M.A.Ramazanov, A.B.Ahmadova, F.V.Hajiyeva, U.A.Hasanova Thermal and mechanical properties of polymer-based nanocomposites of isotactic polypropylene and titanium nanoparticles Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 11, № 2, 2016, p. 365-372
4. M.Ə.Ramazanov, A.B.Əhmədova, F.V.Hacıyeva Polivinilidenflüorid və titan nanohissəcikləri əsəsindəki polimer nanokompazit materialların dielektrik xassələri. Bakı Universitetinin Xəbərləri, Bakı, № 2, 2016, səh.138-144
5. A.B.Axmedova, M.A.Рамазанов., Ф.В.Гаджиева Структурный, термогравиметрический и механический анализ нанокompозитов на основе поливинилиденфторида и наночастиц титана Bakı Universitetinin Xəbərləri, Bakı, № 4, 2016, səh.133-142
6. A.B.Əhmədova, M.Ə.Ramazanov, F.V.Hacıyeva PP+TiO₂ əsaslı nanokompozisiyaların lüminessensiya xassələrinin tədqiqi “Fizikanın aktual problemləri” IX Respublika Elmi Konfransının Materialları, Bakı, 2016, səh.183
7. A.B.Əhmədova, M.Ə.Ramazanov, F.V.Hacıyeva İzotaktik polipropilen və titan nanohissəcikləri əsəsində alınmış metal/polimer nanokompozitlərinin termiki və mexaniki xassələri Gənc Tədqiqatçıların IV Beynəlxalq Elmi Konfransı, Bakı, 2016, səh.63

8. A.B.Ahmadova, F.V.Hajiyeva, M.A.Ramazanov The development of technology of formation of nanocomposites on the base of isotactic polypropylene/titanium nanoparticles and investigated their structure Fizikanın müasir problemləri Beynəlxalq Elmi Konfransı, Bakı, 2016, səh.365
9. A.B.Ahmadova, M.A.Ramazanov, A.M.Maharramov, F.V. Hajiyeva, U.A.Hasanova, A.M.Rahimli, H.A.Shirnova Influence of polarization processes on the morphology and photoluminescence properties of PP/TiO₂ polymer nanocomposites, Journal Acta Physica Polonica A, 2017
10. M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, A.M.Maharramov, M.A.Nuriyev, A.B.Ahmadova, U.A.Hasanova, A.M.Rahimli The influence of corona discharge on the electret properties and charge state of polymer nanocomposites based on isotactic polypropylene and titanium dioxide nanoparticles (TiO₂). International Conference Modern trends in physics, Bakı, 2017, s.121-125
11. M.Ə.Ramazanov, A.B.Əhmədova, F.V.Hacıyeva, M.A.Nuriyev, A.M.Rəhimli Taclı boşalmanın təsiri altında polyarlaşma prosesinin PP+TiO₂ əsaslı polimer nanokompozitlərin elektret xassələrinə və yük halına təsiri Gənc Tədqiqatçıların V Beynəlxalq Elmi Konfransı, Bakı Mühəndislik Universiteti, Bakı, 2017, səh.51

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ PP + Ti И PVDF + Ti**

Абстракт

В работе представлены технология получения и раскрытие взаимосвязей и механизма формирования структуры и свойств новых полимерных нанокомполитов, модифицированных наночастицами титана и диоксида титана, а также роль пограничных межфазных эффектов, влияющих на структуру и свойства нанокомполита. Было обнаружено, что введение наночастиц титана в матрицу полипропилена не влияет на химическую структуру полимера, а влияет на физическую структуру. Увеличение объемной концентрации наночастиц титана в количестве 1-3% в полипропиленовой матрице приводит к изменениям в супрамолекулярной структуре, поэтому структура становится относительно более упорядоченной. Было показано, что в полимерной нанокомполитной граничной фазе PP+TiO₂ из-за миграционной поляризации накапливается большое количество электрических зарядов в результате процесса поляризации, и эти заряды создают высокое локальное поле, что, в свою очередь, приводит к возбуждению дополнительных люминесцентных центров оксида титана в нанокомполите. Изучение термических свойств полимерных нанокомполитов PP + Ti и PVDF + Ti показывает, что введение наночастиц титана в полипропиленовую матрицу привело к увеличению термической устойчивости и долговечности полученного нанокомполита, тогда как введение наночастиц титана в поливинилфторидную матрицу привело к уменьшению термической устойчивости и долговечности полученного нанокомполита. Изменения термической долговечности нанокомполита в зависимости от различных типов полимера можно объяснить специфическими межфазными взаимодействиями между наночастицами и матрицей.

**THE STRUKTURE AND PROPERTIES OF PP+Ti AND
PVDF+Ti POLYMER NANOKOMPOSITES**

Abstract

The preparation technology and revealing the interrelations and mechanism of structure formation and properties of new polymer nanocomposites materials modified with titanium and titanium dioxide nanoparticles, as well as the role of boundary interphase effects influencing on the nanocomposite structure and properties have been determined. It was found that the introduction of titanium nanoparticles in the polypropylene matrix not influence the chemical structure of polymer but effect on the physical structure. The increasing the volume concentration of titanium nanoparticles in the range of 1-3% in the polypropylene matrix led to changes in the supramolecular structure, so the structure became relatively more ordered. It was shown that there in the polymer nanocomposite boundary phase due to migration polarisation of the PP+TiO₂ accumulate a big number of electric charges as the results of polarisation process, and these charges create the high local field, that in turn led to exiting of additional titanium oxide luminescent centres in the nanocomposite. The study of thermic properties of PP+Ti and PVDF+Ti based polymer nanocomposites reveal that introduction of titanium nanoparticles in the polypropylene matrix led to increasing of thermal durability of obtained nanocomposite whereas the introduction of titanium nanoparticles in the polyvinylidene fluoride matrix led to decreasing of thermal durability of obtained nanocomposite. The changes of thermal durability of various polymer based nanocomposite can be explained by the specific interphase interactions that take part between matrix and nanoparticles.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

АИДА БАБА КЫЗЫ АХМЕДОВА

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ PP + Ti И PVDF + Ti**

2222.01 – «Физика и технология наноструктур»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по физике**

БАКУ – 2017